

**СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

**Інститут транспорту і логістики  
Кафедра міського будівництва та господарства**

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**

**до кваліфікаційної роботи  
освітнього ступеня магістр**

спеціальність 192 «Будівництво та цивільна інженерія»  
(шифр і назва напрямку підготовки)

спеціалізація «Міське будівництво та господарство»  
(шифр і назва спеціальності)

на тему «Вплив раціонального вибору в'язучої речовини та  
заповнювачів на корозійну стійкість бетонів»

Виконав: студент групи МБГ-16дм

Чорний І.В.  
(прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Керівник проф. Татарченко Г.О.  
(науковий ступінь, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Завідувач  
кафедри проф. Татарченко Г.О.  
(науковий ступінь, прізвище, та ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_  
(науковий ступінь, прізвище, ініціали)

\_\_\_\_\_ (підпис)

ВСТУП .....	4
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ І ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ БЕТОНІВ.....	7
1.1. Відомі способи прискореної оцінки корозійної стійкості будівельних матеріалів та виробів шляхом штучної інтенсифікації корозійних процесів .....	8
1.2. Існуючі способи прогнозування міцності будівельних матеріалів шляхом екстраполяції результатів короткострокових випробувань на тривалий період .....	16
1.3. Удосконалення методів визначення корозійної стійкості та принципів вибору типу цементу для корозії .....	23
1.4. Методи розрахунку кінетики гетерогенних корозійних процесів на основі теорії переносу (математична модель) .....	43
Висновки по розділу 1 .....	54
2 КІНЕТИКИ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ КОРОЗІЇ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ У РІЗНИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ .....	55
2.1. Корозія двоокису вуглецю цементного каменю .....	55
2.2. Корозія в кислотних розчинах .....	62
2.3. Сірководнева корозія .....	66
2.4. Прогнозування ступеня корозійного пошкодження за результатами короткострокових випробувань .....	71
Висновки по розділу 2 .....	75
3 ВПЛИВ ВИДУ ЗАПОВНЮВАЧА НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ БЕТОНУ .....	77
3.1. Теорія зчеплення заповнювачів з цементним каменем .....	77
3.2. Способи посилення адгезії заповнювачів до цементною матрицею бетону .....	85
3.3. Термодинамічний розрахунок активності в лужному середовищі основних мінералів, що входять до складу заповнювачів бетонів ....	91

Висновки по розділу 3 .....	97
4. КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ БЕТОНУ НА АКТИВНИХ ЗАПОВНЮВАЧАХ І-ГО ТИПУ З ТЕХНІЧНОЇ СИРОВИНИ .....	99
4.1. Вплив типу заповнювача на корозію бетону в корозійних середовищах .....	99
4.2. Підбір гранулометричного складу заповнювача з доменного гранульованого шлаку .....	104
4.3. Стійкість дрібнозернистого бетону на заповнювачах І-го типу з техногенної сировини в розчинах сульфатів натрію та магнію .....	112
4.4. Вплив типу зв'язуючої речовини та заповнювача на корозійну стійкість в середовищі сірководню .....	120
4.5. Вплив доменного гранульованого шлаку на атмосферостійкість дрібнозернистих бетонів .....	123
Висновки по розділу 4 .....	125
Загальні висновки .....	127
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....	129

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Забезпечення міцності будівель та споруд в нашій країні має велике економічне значення. Корозія будь-якого роду завдає величезної шкоди економіці країни, і боротьба з нею вимагає великих матеріальних та технічних витрат. Однак, незважаючи на це, протягом останніх трьох десятиліть проблему корозії бетону як в Україні, так і за її межами не приділяється належної уваги. Багато питань теорії процесів корозії та практики підвищення міцності будівель та споруд недостатньо розвинені. При дослідженні корозії бетонів в агресивних середовищах не використовуються в достатній мірі досягнення фундаментальних наук, особливо, фізико-хімії гетерогенних процесів, що ускладнює аналіз корозійних процесів і розробку ефективних методів боротьби з ними.

Однією з причин того, що масштабність досліджень з довговічності поступається розробці нових складів бетону, є тривалість і висока трудомісткість першого.

Універсальним методом підвищення корозійної стійкості бетонів в будь-яких агресивних середовищах є уповільнення дифузії останніх вглиб виробів по контакту цементної матриці і заповнювача. Підвищити корозійну стійкість цементних систем можна за рахунок раціонального вибору в'язучих речовин і застосування активних наповнювачів, які взаємодіють із цементною матрицею за тими або іншими механізмами, що зменшує або повністю ліквідує провідність контактної зони для агресивних компонентів зовнішнього середовища. У технічній літературі немає чітких науково обґрунтованих рекомендацій щодо раціонального застосування бетонів з різними активними заповнювачами в тих агресивних середовищах, де їх перевага проявляється найбільшою мірою.

Існуючі методи прогнозування корозії будівельних матеріалів засновані на застосуванні рівнянь кінетики процесу корозії з постійним у часі коефіцієнтом дифузії, хоча механізм і кінетика процесів корозії можуть бути різними, і це не

завжди враховується. Тому актуальною є проблема вдосконалення методології розрахунку корозійної стійкості та прогнозування міцності матеріалів та виробів на основі короткострокових випробувань.

**Мета роботи:** підвищення корозійної стійкості будівельних матеріалів і виробів гідратаційного тверднення шляхом раціонального вибору типу в'язучої речовини і застосування активних заповнювачів.

**Цілі:**

– аналіз способів ідентифікації механізму процесів корозії із застосуванням теорії подібності, а також дифузійних рівнянь, заснованих на теорії переносу з кінетичним, внутрішнім і зовнішнім дифузійним контролем;

– аналіз методик випробувань і обробки експериментальних даних по корозії будівельних матеріалів і виробів із застосуванням дифузійної теорії кінетики гетерогенних процесів;

– з'ясування закономірностей впливу складу бетону та корозійного середовища на кінетичні константи корозійних процесів;

– класифікація активного заповнювача по відношенню до цементної матриці бетону та сил, викликаних зчепленням між ними;

– класифікація ступеня хімічної активності заповнювача за взаємодією з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що містяться в поровій рідині цементної матриці бетону;

– дослідження нових видів активних заповнювачів з метою розширення номенклатури останніх, а також підвищення корозійної стійкості бетонів, що містять їх, в різних агресивних середовищах.

**Наукова новизна.** Досліджено закономірності впливу виду в'язучої речовини, заповнювача, В/Ц, добавок, зовнішніх умов та інших чинників на кінетичні константи корозії.

Досліджено, що при взаємодії компонентів цементної матриці бетону з агресивним середовищем утворюється два типи кольматанта: 1 -й складається з гелю кремнійкислоти, який утворюється в результаті взаємодії силікатної складової цементного каменю з агресивним середовищем; 2-й тип утворюється

в результаті хімічної реакції компонентів агресивного середовища з основними частинами цементного каменю, що містять іони кальцію:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  та ін.

Зроблено аналіз вибору в'язучої речовини при різних видах корозії, що полягає в тому, що необхідно використовувати типи цементів, при взаємодії яких з агресивним середовищем утворюється максимальна кількість кольматанта з найбільшим питомим дифузійним опором, що робить процеси корозії самогальмуючими. У розвиток теорії кольматации дано її термодинамічне обґрунтування.

**Апробація роботи.** Основні положення магістерської роботи були представлені та обговорені на Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Розвиток будівництва та житлово-комунального господарства в сучасних умовах» (березень 2017 р.)

Структура та обсяг роботи. Магістерська кваліфікаційна робота складається з вступу, 4 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Робота викладена на 142 сторінках машинописного тексту, включає 27 рисунків, 17 таблиць, список використаних джерел з 156 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

### ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ ВИПРОБУВАНЬ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ БЕТОНІВ

Забезпечення розрахункового терміну експлуатації та довговічності будівельних конструкцій має величезне значення, так як це сприяє збереженню матеріальних фондів і безпеці персоналу. Передчасному руйнуванню піддаються від 15 до 75% будівельних конструкцій в різних галузях народного господарства [1] в результаті агресивного впливу навколишнього середовища.

Для успішної боротьби з процесами корозії будівельних матеріалів і виробів на цементній основі, забезпечення необхідної довговічності будівель і споруд, необхідна розробка теоретичних основ процесів взаємодії цементних систем з агресивними середовищами різного складу. У цьому напрямі ведуться інтенсивні дослідження вітчизняних і зарубіжних вчених, досягнуто суттєвих результатів. У зв'язку з цим слід зазначити внесок вчених Москвіна В.М., Алексєєва С.М., Іванова Ф.М., Кінда В.В., Курочки П.М., Латипова В.М., Барташевича В.Г., Батракова В.Г., Мчедлова-Петросяна О.П., Мінаса А.І. Мощанського Н.А., Ратинова В.Б., Розенталя Н.К., Рубецької Т.В., Степанової В.Ф., Соломатова В. І., Шейкіна А.Е., Рояк Г.С., Баженова Ю.М., Брикова А.С. та ін.; Канцепольського І.С. зі співробітниками, наукових шкіл Бабушкіна В.І., Гусєва Б.В., Полака А.Ф., Федосова С.В., Рахімбаєва Ш.М. та ін.

Однак на попередньому етапі розвитку науки про процеси корозії цементних систем в агресивних середовищах при широкому використанні досягнень будівельного матеріалознавства, математики, теорії розчинів, фізики твердого тіла, досягнення таких ефективних розділів науки, як фізико-хімія поверхонь, кінетики гетерогенних реакцій, теорії переносу використовувалися в обмежених масштабах. При розробці математичних моделей корозійних процесів в зв'язку з відсутністю інших теоретичних уявлень, використовувалася класифікація видів корозії, розроблена Москвіним В.М. близько 60 років тому. У той же час ясно, що адекватний кількісний опис корозійних процесів

неможливий без ясної фізичної моделі, що спирається на сучасні досягнення фізико-хімії гетерогенних процесів.

### **1.1. Відомі методи прискореної оцінки корозійної стійкості будівельних матеріалів та виробів шляхом штучної інтенсифікації корозійних процесів**

Випробування на корозійну стійкість тривають дуже довго, звідси зрозуміло прагнення дослідників знайти такі методи, щоб отримати надійні результати в найкоротший термін. Для випробування цементів на стійкість до хімічної агресії зазвичай застосовують зразки з цементно-піщаного розчину або бетону, які поміщають у відповідне агресивне середовище. Потім стежать за зміною зовнішнього вигляду зразків, випробовують їх на міцність при згині та стиску, визначають величину розширення, динамічний модуль пружності та ін.

Найперші методи випробування на корозійну стійкість включають в себе методи Москвіна та Кінда.

В.М. Москвін [2] вивчив корозійну стійкість будівельних матеріалів, фільтруючи агресивні розчини через шар порошку. Фільтрат аналізували на вміст основних оксидів, які входили до складу зв'язуючої речовини. Про ступінь корозії судили за швидкістю вибугоутворення оксидів, що входять до складу цементу, або їх зв'язування компонентами агресивного розчину. Слабка взаємодія між порошком досліджуваного матеріалу і агресивним розчином є безумовною гарантією високої корозійної стійкості цього об'єкта в даному середовищі. Однак наявність суттєвої взаємодії між цементним порошком і агресивним розчином при випробуванні за цим методом не завжди дає підставу судити про низьку стійкості випробуваного матеріалу в даному середовищі. Справа в тому, що взаємодія компонентів цементного каменю з агресивними розчинами, що омивають їх, буде лімітуватися швидкістю їх хімічної взаємодії тільки в перші години або на добу. Надалі, у міру того, як зона реакції просунеться углиб цементного каменю (зразка), вона буде контролюватися також дифузійними характеристиками матеріалу і агресивними розчинами зони зразка, що прореагувала. Останні залежать не тільки від складу зв'язуючої



речовини, але також від структури зразка, характеру пористості тощо. Особливо різко результати випробувань за методом порошків будуть відрізнятися від процесів корозії реальних об'єктів при наявності заповнювачів.

При корозії, що супроводжується утворенням малорозчинних продуктів взаємодії цементу з агресивними розчинами, що відкладаються на поверхні цементного каменю, метод порошку неприйнятний з наступних міркувань. По-перше, плівка продуктів корозії зазвичай уповільнює процеси взаємодії цементу з агресивними розчинами, причому її кольматуюча здатність залежить від структурної пористості зразків. По-друге, величина деструктивних напружень, що виникають при кристалізації продуктів корозії з великим збільшенням обсягу твердої фази, залежить від фізико-механічних властивостей і структури цементного каменю або конгломерату його з заповнювачем, а також від складу рідкої фази в порах зразка. Усі ці фактори не можна враховувати при вивченні порошків.

Розроблений В.В. Кіндом метод малих зразків [3] – це варіація методу Коха та Штейнеггер [4]. У якості зразків він застосовував призми розмірами  $1 \times 1 \times 3$  см, як заповнювач – пісок, більший, ніж зазвичай (Вольський з  $M_{кр} = 2,4 \dots 2,5$ ), щоб надати зразкам більш пористу структуру. Завдяки цьому агресивні розчини глибоко проникають у зразок та руйнують його швидше, що дозволяє прискорити періоди випробувань. Однак малі призми  $1 \times 1 \times 3$  см не дозволяють випробувати бетонні суміші з крупним заповнювачем, які більш адекватно відображають реальні склади бетонів. До того ж зразки наскрізь просочуються агресивним середовищем, в них порушується концентрація іонів і рН середовища. Відбувається повне насичення і різке падіння концентрації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в поровій рідині і починає грати роль корозія вилуговування. При цьому не йде підживлення іонів  $\text{Ca}^{2+}$  з глибших шарів, в порівнянні з реальними об'єктами і змінюється процес кристалізації еtringіту, портландіту, що спотворює фізико-хімію процесів, що викликають корозію.

У зарубіжній практиці застосовували найрізноманітніші підходи до вибору і розробки методів прискореного випробування матеріалів в агресивних середовищах.

У 1923 р Анстетт [5] запропонував метод випробування цементів на сульфатостійкість, заснований на вимірюванні розширення пресованих зразків-циліндрів з подрібненого затверділого цементного каменю з добавкою 50% (мас.) двоводного гіпсу, поміщених у вологі умови. Сульфатостійкість оцінювалася по розширенню діаметра дослідного зразка, що не мало перевищувати 1,25%.

Міллер [6] знову звернувся до методу вимірювання розширення зразків в сульфатному середовищі, із застосуванням циліндрів розмірами 5×10 см. Він встановив, що подовження зразків 0,25 мм на кожні 10 см довжини відповідає втраті міцності на 50...70%. Про стійкість зразків можна також судити і по тому, скільки часу потрібно для розширення їх в сульфатному розчині на 0,25 мм. Однак надалі Міллер [7] прийшов до висновку про недостатню надійність своїх ранніх дослідів.

Торвальдсон, Ларму і Вігфуссон [8] за міру агресії брали величину набрякання зразків в сульфатних розчинах, причому вони порівнювали між собою міцність на згин зразків цементного розчину 1:3 після зберігання в воді і в розчині сульфату натрію, а також розширення призм того ж складу.

Мерріман [9] розробив і застосував прискорений метод випробування на сульфатостійкість. Він виготовляв зразки-пластини розмірами 5×10×0,6 см з чистого цементного тіста і після добового зберігання в формах у вологій камері поміщав в 10%-вий розчин сульфату натрію. Ознакою сульфатостійкості Мерріман вважав відсутність тріщин і викривлень на зразках після 28-добового зберігання. На підставі результатів цих дослідів він прийшов до висновку, що в міру збільшення вмісту  $C_3A$  в цементі прискорюється його руйнування, і що цемент, що містить більше  $C_4AF$  при тій же кількості  $C_3A$  руйнується повільніше, ніж при меншому вмісті  $C_4AF$ .

Пауер [10] запропонував прийняти в якості критерію для оцінки сульфатостійкості величину динамічного модуля пружності. Одна з переваг цього методу полягає в тому, що він не супроводжується руйнуванням зразка. Як показали досліди, у цементів з підвищеною сульфатостійкістю при зберіганні в 10%-вому сульфатному розчині динамічний модуль пружності спочатку зростає і потім різко знижується, в той час як у цементів, чутливих до сульфатної агресії, він відразу досягає великої величини і надалі не змінюється.

Інший метод визначення сульфатостійкості цементів запропонований Тейлором і Боггом [11]. Вони рекомендували струшувати зразок цементу з розчином гідроксиду кальцію і потім в фільтраті визначати незв'язаний сульфат, який перейшов в розчин з цементу. Таким чином, можна визначити ступінь зв'язування гіпсу з алюмінатами. Однак Лібер і Блеєр [12], які використовували цей метод, забракували його, так як на їхню думку, він суперечить практиці застосування цементу в будівельних конструкціях. Відзначимо, що ця методика схожа з запропонованою В.М.Москвіним [2].

Кох і Штейнеггер [13] запропонували метод випробування малих зразків-призм розміром  $1 \times 1 \times 6$  см, виготовлених зі стандартного розчину 1:2 з В/Ц=0,6, які після 21 діб тверднення у воді поміщають в розчин сульфату натрію, що містить 24800 мг /л  $\text{SO}_3$ . Недоліком цього методу є занадто висока чутливість малих призм, які повинні виготовлятися з максимальною точністю.

Розроблено методику експериментальних досліджень розвитку сольової корозії бетону за зміною його фільтраційних характеристик [14], в основу якої покладена зміна масонакопичення та коефіцієнтів фільтрації зразків з цементно-піщаного розчину при контакті з солями (розчинами хлористого Na і Ca, сірчаноокислою Na).

В роботі [15] описані деякі методики, використовувані фахівцями з корозії будівельних матеріалів, зокрема, застосування призм розміром  $4 \times 4 \times 16$  см, а також порожнистих циліндрів розміром  $d_{\text{зовн}} = 100$  мм,  $D_{\text{внутр}} = 60$  мм,  $h = 300$  мм. Застосування зразків таких розмірів викликає заперечення, так як це вимагає більш тривалого впливу агресивного середовища до повного

руйнування зразків, тобто подовження термінів випробувань та підвищення трудомісткості.

В даний час для проведення корозійних випробувань в Україні використовуються стандарти ДСТУ Б В.2.6-193:2013 «Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування» та ДСТУ Б В.2.6-145:2010 «Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії» [16...17]. У зв'язку з тим, що методи досліджень корозійних процесів достатньо тривалі і трудомісткі, вони недостатньо широко застосовуються на практиці, а масштабність досліджень з довговічності поступається розробкам нових рецептур. Необхідно використовувати в належній мірі, накопичений до теперішнього часу великий досвід в області корозії, досягнення фундаментальних наук для вдосконалення прискорених методів дослідження процесів корозії бетону з мінімальною трудомісткістю.

Крім стандартних методів для визначення корозійної стійкості, використовують різні способи, засновані на зміні об'ємних або лінійних деформацій, фільтраційної здатності, глибини дифузії; з використанням ультразвукового імпульсного методу для оцінки міцності бетону в агресивному середовищі та ін. Більшість застосовуваних методів мають ті або інші недоліки і отримані з їх допомогою дані розходяться з результатами випробувань у великих зразках або з довговічністю реальних будівельних об'єктів. Ці методи доцільно використовувати для порівняльної оцінки корозійної стійкості різних матеріалів.

В даний час не припиняються роботи з розробки та вдосконалення прискорених методів випробувань на корозійну стійкість, в яких дослідники використовують різні підходи для отримання надійних результатів за короткий проміжок часу.

Деякі дослідники для прискорення корозійних випробувань використовують підвищені температури і високі концентрації агресивних середовищ [18, 19]. Так, в роботі [18] для прискореної оцінки на сульфатостійкість використовували зразки цементно-піщаного розчину (Ц: П =

1: 3), які піддавали дії 0,5 М розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $t = 40^\circ\text{C}$  протягом 180 діб. Про результати стежили за втратою маси, утворення тріщин, міцності при згині, даними РФА та ртутної порометрії. У якості прискореного методу оцінки сульфатостійкості зразків цементного каменю, розчину і бетону автори роботи [19] вважають за доцільне проводити випробування в висококонцентрованому розчині  $\text{MgSO}_4$  (10%) при  $60^\circ\text{C}$  і циклічному висушуванні-просоченні. В якості критеріїв оцінки корозійного пошкодження використовують границя міцності при стиску і втрату маси зразків при дотриманні в розчині сульфату.

Такі методи безумовно дозволяють прискорити проведення досліджень, однак високі температури і концентрації можуть викривити механізм протікання корозії, що не дозволяє оцінити розвиток аналогічних процесів в натурних умовах на реальних об'єктах.

Запропоновано для проведення прискорених випробувань на вилуговування [20] використовувати пустотілі зразки-циліндри з цементно-піщаного розчину, які поміщають в розчин нітрату амонію, що дозволяє скоротити випробування до 16 діб, при цьому помітні зміни досліджуваних показників: зростання пористості, втрати маси, міцності та модуль пружності спостерігався вже протягом перших 8 днів. Після закінчення випробувань було встановлено підвищення проникності зразків більш, ніж в два рази, зниження міцності і модуля пружності більш, ніж на 85%.

Такі жорсткі умови випробувань не дозволяють застосовувати отримані результати до реальних об'єктів, які експлуатуються, наприклад, в природних водах. При цьому викривляється також хімізм процесів вилуговування, так як замість води застосовують розчин нітрату амонію.

Більш достовірні результати отримують при проведенні випробувань в натурних умовах. Наприклад, в роботі [21] сульфатну корозію цементно-піщаного розчину на портландцементі визначали при повному зануренні зразків в морську і ґрунтову води. При цьому контролювали зміну маси, довжини та міцності зразків, фазовий склад за ДТА і мікроструктурні зміни.

У дослідженнях [22] випробування на сульфатостійкість розчинних зразків проводили протягом 2-х років в 0,352 М розчині сульфату натрію. За допомогою кількісного РФА вивчали зміну складу цементного каменю від поверхні всередину зразків у віці 1 і 2 років і мікроструктуру зразків (ASTM C 1012).

Для оцінки довговічності бетону сільськогосподарських споруд застосовували агресивні середовища у вигляді розчинів органічних кислот, що моделюють рідкі біологічні відходи тварин [23]. У якості критерію використовували зміни хімічного і мінералогічного складу цементного каменю, дані РФА та електронної мікроскопії.

Такі випробування дозволяють отримувати достовірні результати, однак вимагають тривалого періоду часу.

Необхідно відзначити нові нестандартні підходи для оцінки корозійної стійкості будівельних матеріалів. В роботі [24] показана можливість проведення корозійних випробувань двоенергетичним гамма-адсорбційним способом. Запропоновано методику для визначення вилуговування на основі прискореного електрохімічного і дифузійного методів [25]. В роботі [26] про величину вилуговування судили не тільки за мікроструктурою, а й величиною питомої поверхні гелю CSH, яка визначається методом SANS, яка змінюється при декальцифікації. Показана можливість використання для оцінки ступеня руйнування зразків-циліндрів в розчинах сульфату натрію в балах від 0 (немає пошкоджень) до 4 (значні пошкодження) на основі рентгенівської комп'ютерної томографії (мікротомографії) внутрішніх шарів зразка [27]. Запропоновано методику для оцінки довговічності бетонів, що піддаються хімічним впливам [28], засновану на впливі прискореного вилуговування кальцію на третинну повзучість бетону.

Ці методи викликають питання з приводу їх адекватності реальним умовам корозії, так як підміняють хімічні процеси фізичними.

Запропоновано спосіб прискорених випробувань за допомогою ультразвуку по зміні динамічного модуля пружності з використанням

кореляційної залежності між динамічним модулем і періодом корозійного впливу, а також накопиченням еtringіту і динамічним модулем [29]. Показана можливість застосування методу Ритвельда для досліджень вилуговування портландіта з бетону [30].

Для оцінки вилуговування розроблена методика спільного виміру пористості і залишкового вмісту портландіту (СН) і СSH-гелю, так як при впливі деіонізованої води спостерігається збільшення пористості цементного каменю, обумовлене як розчиненням СН, так і декальцифікація СSH-гелю [31].

Для випробувань на сульфатостійкість запропоновано використовувати цементно-піщані зразки розміром 25×25×285 мм, а у якості агресивного середовища застосовувати розчини сульфату натрію різної концентрації (1, 2, 2,5 і 4%). Розвиток корозії оцінювати візуально, по зміні довжини, міцності, мікроструктури зразків [32, 33]. Відповідно до французьких норм використана методика, за якою потенційна довговічність бетонів визначалася на основі наступних чинників: пористості, дифузії хлоридів, проникності, розподілу пор за розмірами, карбонізації, вилуговування нітратом амонію.

З наведеного огляду видно, що в будівельному матеріалознавстві застосовують такі способи прискорення корозійних процесів в порівнянні з реальними:

- збільшення поверхні контакту каменю з агресивними розчинами, наприклад, шляхом фільтрування розчину через шар порошку досліджуваного матеріалу або виготовленням зразків з підвищеною пористістю за рахунок введення інертних заповнювачів;
- зменшення поперечного перерізу зразків;
- підвищення концентрації агресивного розчину;
- застосування підвищених температур.

Більшість цих методів мають ті або інші недоліки і отримані за їх допомогою дані розходяться з результатами випробувань у великих зразках або з довговічністю реальних будівельних об'єктів. Ці методи доцільно

використовувати для порівняльної оцінки корозійної стійкості різних матеріалів з метою раціонального їх вибору.

## **1.2. Існуючі способи прогнозування міцності будівельних матеріалів шляхом екстраполяції результатів короткострокових випробувань на тривалий період**

Перспективним напрямком оцінки в короткі терміни довговічності будівельного матеріалу і терміну служби є розробка прогнозування ступеня корозійного пошкодження в задані терміни. На сьогодні фахівці в галузі будівельних матеріалів розробили математичні моделі деяких корозійних процесів, але вони практично не широко використовуються. Перші математичні рівняння для опису процесів корозії отримані на основі емпіричних даних, поступово математичне моделювання стало спиратися на закони дифузії та хімічної кінетики. Математичний підхід до моделювання корозійних процесів відображений у роботах А.Ф. Полака [34...37], Б.В. Гусева [38...41], С.В. Федосова [42...45], Ш.М. Рахімбаєва [46...47], В.М. Латипова [48...49], Р.Б. Гарібова [50...51] та інші.

Міцність бетону залежить від багатьох факторів: складу і властивостей матеріалу, хімічного складу та фізичних властивостей середовища, поверхні конструкцій тощо. Тому при дослідженні корозійних процесів за доцільне виділити 2-3 комплексних фактора, що виражають фізико-хімічну сутність явищ, і на їх основі прогнозувати довговічність бетонних і залізобетонних конструкцій [35, 52, 53]. Деякі самі фактори представляють собою складні функції, внаслідок чого іноді необхідно провести великі лабораторні дослідження, щоб знайти їх чисельні значення. Ці формули або містять обмежене число змінних [54, 55], або вони можуть бути розширені, що викликає будь-яку бажану ступінь точності [56]. У ряді випадків були використані математичні вирази, що описують лише окремі випадки [57...61].



Для прогнозування довговічності корозійного пошкодження бетону в агресивному середовищі не раз використовувалася квадратична параболічна залежність ступеня корозії від її тривалості [62...63].

Тим часом, аналіз експериментальних даних [52, 54] показує, що процес корозії будівельних матеріалів, зокрема, цементного каменю і бетону, в залежності від виду, концентрацій агресивного середовища, складу і щільності матеріалу, що кородує, а також зовнішніх умов описується різними кінетичними кривими.

З метою прогнозування стійкості бетону в агресивному середовищі пропонуються різні рівняння [64...66], з аналізу яких слід, що глибину корозії бетону  $l$  можна виразити наступною формулою:

$$l = A + \sqrt{k\tau} \quad (1.1)$$

де  $A$  – параметр, що характеризує швидкість бетону в початковий період впливу навколишнього середовища;

$k$  – константа швидкості корозійного процесу;

$\tau$  – час дії середовища.

Недолік формули (1.1) полягає в тому, що в ній не розкривається фізико-хімічна сутність параметра  $A$ , і тому неясно, від яких характеристик середовища та бетону залежить його значення. Тому важко використовувати формулу (1.1) для прогнозування опору бетону. Крім того, за допомогою (1.1) при  $\tau = 0$  отримаємо  $l = A$ , тобто до початку корозійних процесів вже має місце деяке пошкодження виробу, що суперечить здоровому глузду.

У роботах [66, 67] пропонується досліджувати швидкість корозії цементних систем в кислих середовищах за методом, що базується на визначенні швидкості гетерогенних хімічних реакцій. Автори цих робіт прийшли до висновку, що корозія цементного бетону в розчинах сильних кислот (соляної, сірчаної, азотної) протягом перших 50 діб перебуває під кінетичним контролем, далі від 50 до 100 діб – під змішаним кінетичним і дифузійним контролем, а потім від 100 до 180 днів – під контролем дифузії.

Було показано, що експериментальні дані з кінетики корозії цементних систем в соляній і сірчаній кислотах апроксимуються в координатах прямолінійної залежності: кількість маси цементу, що про кородувала, – корінь квадратний з часу корозії. Однак ця робота не була доведена до логічного кінця, тобто розробки методики прогнозування глибини корозії. Заперечується припущення авторів про те, що процес перебуває під кінетичним контролем протягом багатьох днів.

У роботі [68] для розрахунку глибини корозійного пошкодження цементного каменю запропонована формула:

$$l = \frac{1}{\chi} \sqrt{\frac{dD}{k}}, \quad (1.2)$$

де  $d$  – середній діаметр пор;

$\chi$  – звивистість пор;

$D$  – коефіцієнт дифузії;

$k$  – константа швидкості реакції.

Аналіз розмірності цієї формули показує, що  $[k] = (\text{м/с})^{1/2}$ , що не відповідає фізиці процесу.

Глибина проникнення речовини в капілярно-пористе тіло збільшиться зі збільшенням середнього діаметра пори ( $d$ ), а також зменшенням їх звивистості ( $\chi$ ) та константи швидкості реакції ( $k$ ). Останній висновок є неприйнятним, оскільки  $k \rightarrow 0$  глибина корозії схильна до нескінченності. Тим часом, з  $k=0$  хімічна реакція між цементним каменем та агресивним середовищем не відбувається, що зовсім не прискорює проникнення останнього у вглиб зразка. Крім того, у формулі (1.2) порушується правило розмірності.

У [69] наведено аналіз методів розрахунку кінетичних параметрів корозії цементних систем, застосованих фахівцями будівельних матеріалів. У більшості випадків застосовують кінетику внутрішньодифузійного процесу з постійним коефіцієнтом дифузії у часі:

$$l = A\sqrt{\tau}, \quad (1.3)$$

де  $l$  – глибина корозійного пошкодження матеріалу;

$\tau$  – час;

$A$  – коефіцієнт, що залежить від властивостей матеріалу та агресивного середовища;

Значення коефіцієнта  $A$  можна обчислити за формулою:

$$A = \sqrt{\frac{2D_e C_o}{m_o}}, \quad (1.4)$$

де  $D_e$  – ефективний коефіцієнт дифузії;

$C_o$  – концентрація агресивного агента біля поверхні зразка;

$m_o$  - кількість агресивного агента, поглиненого одиницею об'єму цементного каменю, або об'ємний вміст зв'язаного агресивного агента в цементному камені.

При цьому припускається, що коефіцієнт дифузії  $D_e$  є постійним протягом всього процесу корозії. Знаючи глибину корозії  $l_1$  цементного каменю при концентрації агресивного агента  $C_1$  можливо розрахувати глибину  $l_2$  за формулою

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{\sqrt{C_1}}{\sqrt{C_2}} \quad (1.5)$$

У роботах А.Ф. Полака [70...72] головний упор робиться на кількісне вирішення питань корозії на основі математичного моделювання цього процесу. Такий підхід сприяє глибокому вивченню закономірностей цього явища, на основі яких стає більш надійним прогнозування можливих уражень бетону і визначення довговічності конструкцій. Результатом моделювання є математичні функції часу, що відображають перебіг експерименту з достатньою точністю. Такі методи розрахунків, що дозволяють простерігати

вплив основних факторів на кінетику процесу корозії, можуть бути використані не тільки для здійснення кількісних розрахунків за довговічністю, але крім того і поглиблюють розуміння цього процесу.

Недолік методу полягає насамперед у тому, що передбачається сталість дійсного значення коефіцієнта дифузії в часі, а також використання в розрахунках товщини дифузійного прикордонного шару, який дуже слабо досліджений і в даний час не піддається безпосередньому виміру.

В роботі [73] для розрахунку просування фронту корозії цементного каменю в водному розчині сірководню використовується рівняння:

$$l = \frac{2D(C_1 + C_2)P}{m_0}, \quad (1.6)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії агресивного агента або продуктів його взаємодії з компонентами цементного каменю в порах зразка;

$C_1$  – концентрація іонів водню;

$C_2$  – концентрація гідроксильних іонів;

$P$  – пористість;

$m_0$  – частка вапна на одиницю об'єму цементного каменю;

$\tau$  – час.

Використовуючи кінетичні дані по глибині корозії цементного каменю, запропоновано розраховувати коефіцієнт дифузії. Далі, застосовуючи наведене рівняння, можна прогнозувати глибину корозії за будь-який заданий проміжок часу. На цій основі в роботі [73] розраховано коефіцієнти дифузії розчиненого у воді сірководню в цементний камінь різного складу.

Запропонований підхід безумовно плідний, але висловлює ряд заперечень. Так, наприклад, аналіз літературних даних показує, що квадратична залежність не є єдиним видом кінетики корозії цементного каменю. Крім того, для розрахунку за наведеним вище рівнянням необхідно знати пористість цементного каменю. Мабуть, загальноприйняті методики визначення

пористості в даному випадку непридатні, так як не всі пори цементного каменю доступні для дифузії агресивного агента. Не цілком зрозуміло, чому у розрахунковому рівнянні використовується сума концентрацій кислотних та лужних іонів. З цього рівняння випливає, що мінімальна швидкість корозії виникає, коли сума  $C_1 + C_2$  мінімальна, яка виникає при  $pH = 7$ . Якщо ж концентрація водню дорівнює нулю, а гідроксиду має максимальне значення, то і швидкість корозії велика, що суперечить здоровому глузду.

В роботі [42], присвяченій моделюванню процесів корозії бетону I виду запропоновані рівняння, які дозволяють визначати значення концентрацій компонента (гідроксиду кальцію) по товщині конструкції, що переноситься, в будь-який момент часу і дають можливість розраховувати його вміст в рідкій фазі і середній вміст по товщині і об'єму структури. Даний науковий напрям знайшов своє узагальнення в роботі [74], в якій розроблена математична модель масопереносу при корозії I і II виду цементного бетону на рівні феноменологічних рівнянь. Автор роботи [74] стверджує, що спільність математичного опису дозволяє поширити розроблені математичні моделі і методи розрахунку на інші види бетонів з урахуванням залежності коефіцієнтів масопереносу від структури і складу бетонів, а також від складу і концентрації агресивних середовищ. Запропоновані підходи до моделювання корозії засновані на використанні досить складного математичного апарату.

Запропоновано також математичну модель карбонізації бетону, на основі якої встановлено, що при експлуатації понад 20 років прогноз довговічності повинен здійснюватися за рівнянням з показником ступеня  $1/3$ , а не  $1/2$ , як це застосовується на практиці. Таким чином, зазначається, що корозія відбувається повільніше, ніж згідно з відомим квадратичним законом, з яким не можна не погодитися. Розроблено математичні моделі карбонізації бетону з використанням оптимізованого алгоритму зворотного розповсюдження, а також модель, що враховує комплекс показників: відносну вологість (ступінь насичення), парціальний тиск діоксиду вуглецю і концентрацію іонів кальцію в поровому розчині, утворення кальциту і розчинення продуктів гідратації [75].

Розроблено чисельну модель карбонізації залізобетонних конструкцій з урахуванням впливу мінливості параметрів, що визначають диференціальні рівняння моделі на розраховану величину часу від початку корозії конструкції [76].

Запропоновані методи розрахунку одновимірного процесу проникнення хлористий середовища в об'єм структурного елемента [51], моделі одночасного іонного транспорту (SiTraM), що дозволяє одночасно імітувати передачу  $Cl^-$  та  $Ca^{2+}$  у гідратованих цементних системах [77].

Розроблено методи розрахунку корозійного ураження бетону в умовах одночасного впливу силового навантаження і негативних впливів агресивних середовищ на бетонні та залізобетонні конструкції [78].

З викладеного випливає висновок, що актуальна проблема вдосконалення способу розрахунку кінетики корозійних процесів і прогнозування довговічності будівельних матеріалів.

Таким чином, для розрахунку кінетики процесу корозії і довговічності будівельних матеріалів за результатами короткострокових випробувань доцільно користуватися розробленими раніше фахівцями з корозії будівельних матеріалів методами, заснованими на дифузійної кінетики гетерогенних процесів. При цьому, однак, доцільно спростити математичний апарат, а також врахувати, що квадратична залежність між глибиною проникнення агресивного агента в цементний камінь і часом не завжди є поширеним видом реальних кінетичних кривих.

Звідси випливає, що якщо встановлено закон зміни в часі будь-якого показника, або їх комплексу, з'являється можливість екстраполяції результатів короткострокових випробувань на тривалі терміни служби цементного каменю.

В якості таких показників можна використовувати глибину проникнення агресивного компонента вглиб цементного каменю, вилугування вапна, накопичення продуктів корозії, зміна лінійних розмірів зразків, тобто монотонно змінюється показник в часі.

### **1.3. Вдосконалення методів визначення корозійної стійкості та принципів вибору типу цементу для корозії**

Запропоновано фізичну модель корозійних процесів, виходячи з того, що вони обумовлені складними гетерогенними хімічними реакціями, компоненти яких знаходяться в різних фазових станах. У фізичній моделі запропоновано спосіб ідентифікації механізму корозії, показано, що все різноманіття кінетичних кривих корозії будівельних матеріалів в агресивних середовищах може бути описано п'ятьма видами кінетичних кривих. Основною позицією фізичної моделі є принципи вибору зв'язуючих речовин, враховуючи кольматуючий ефект продуктів корозії. На цій підставі обґрунтовані методи випробування на корозійну стійкість, критерії корозійного пошкодження, запропоновано критерії подібності, розроблена класифікація кольмантантів.

#### **Визначення механізму корозії**

Корозія будівельних матеріалів являє собою процес перенесення агресивного компонента в порах тіла, що супроводжується розчиненням твердої фази, хімічними реакціями з виділенням новоутворень та ін.

У такому вигляді перенесення швидкість процесу може бути виражена рівнянням дифузії з деяким ефективним значенням коефіцієнта дифузії, що залежать від температури, концентрації агресивного речовини, пористості твердого тіла та ін. Вивчення подібних залежностей дозволить розширити знання про кінетику і механізм процесу перенесення.

Лімітованим чинником процесу корозії є його найменша стадія. Реакція взаємодії компонентів цементного каменю з кислотами, солями сірчаної кислоти, магнію та ін. належить до числа іонних реакцій, тому вони є дуже швидкими. У зв'язку з цим кінетичний контроль процесів корозії цементного каменю можна спостерігати лише на початковому етапі до утворення шару корозійних виробів. У основному періоді корозії найнижчі реакції, які визначають швидкість процесу в цілому, знаходяться під контролем дифузії.

При кінетичному контролі швидкість процесу визначається реакційною здатністю корозійного середовища щодо компонентів цементної матриці бетону. При дифузійному контролі швидкість процесу залежить від дифузії агресивних компонентів в капілярно-пористому середовищі матеріалу (внутрішній дифузійний контроль) або інтенсивності підведення агресивного середовища до поверхні виробу (зовнішній дифузійний контроль). У всіх випадках процес корозії знаходиться під кінетичним контролем на початковій стадії процесу, коли шар корозійних виробів не має значної дифузійної стійкості. Зі зростанням концентрації агресивних середовищ і щільності бетону цей період скорочується. Коли шар корозійних виробів починає суттєво впливати на швидкість процесу, воно йде під внутрішній контроль дифузії.

Зовнішній контроль дифузії можна спостерігати при низькій концентрації корозійного середовища, що енергійно взаємодіє з реактивними компонентами будівельного виробу. Ознакою того, що процес знаходиться під зовнішнім, а не внутрішнім дифузійним контролем, є сталість швидкості процесу корозії в часі, при постійній швидкості підведення агресивного середовища.

Перехід кінетичного контролю в область внутрішньодифузійного, за даними різних дослідників, відбувається через 2...50 днів. За даними авторів, час зміни процесу залежно від складу в'язучої речовини та агресивного середовища коливається від декількох хвилин до десятків годин. Чим більш інтенсивний в'язуча речовина реагує з агресивним середовищем, тим швидше розпочинається контроль дифузії процесу корозії. При внутрішньому регулюванні дифузії швидкість корозії з часом зменшується внаслідок процесу коагуляції. Дифузійний опір просуванню агресивних компонентів зовнішнього середовища вглиб виробу надає головним чином шар продуктів корозії, тому багато видів хімічної та фізико-хімічної корозії є в тій або іншій мірі самогальмуючими.

Щоб визначити механізм корозії, необхідно розрахувати критерій дифузії Біо:



$$Bi = \frac{\beta l}{D}, \quad (1.7)$$

де  $\beta$  – інтенсивність наближення агресивного агента до поверхні виробу,  $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;

$l$  – характеристичний розмір виробу, м;

$D$  – коефіцієнт дифузії агресивного агента в порах будівельного матеріалу, чисельне значення якого знаходиться в межах  $10^{-14} \dots 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

При малих значеннях  $Bi$  швидкість передачі маси визначається швидкістю зовнішньої дифузії, тобто перебігає у зовнішньодифузійній області. При великих значеннях  $Bi$ , процес протікає у внутрішньодифузійній області.

Процес керується зовнішнім дифузійним контролем, якщо  $Bi < 10$  [79]. Зазвичай, корозія піддається зовнішньому контролю дифузії при малій концентрації або повільному омиванню виробу агресивним середовищем.

Щоб процес перебігав у зовнішньодифузійній області, необхідно, щоб  $\beta \cdot l < 10D$ , тобто  $\beta < 10D / l$ .

Розрахуємо чисельне значення для процесів корозії під зовнішньо дифузійним контролем при випробуванні на корозійну стійкість зразків з характерним розміром 4 см:

$$\beta < 10D / l = 10 \cdot 10^{-14} / 4 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ (м/с)},$$

$$\beta < 10D / l = 10 \cdot 10^{-9} / 4 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ (м/с)}.$$

Для розрахунку корозійних процесів під внутрішньо дифузійним контролем розглянемо швидкість агресивної рідини в ємності діаметром 0,3 м. Кількість агресивного розчину на один зразок становить 200 мл, швидкість зміни розчину становить 2 рази на день. У цьому випадку на один зразок буде складати 400 мл агресивного середовища.

Площа поперечного перерізу ємності для зберігання зразків:

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 \cdot (0,3)^2}{4} = 0,07 \text{ (м}^2\text{)}$$

Отже, лінійна швидкість руху агресивної рідини відносно зразка буде:

$$\beta = \frac{400 \cdot 10^6}{24 \cdot 3600 \cdot 0,07} = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ (м/с)}$$

$$Bi = \frac{6,6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{6 \cdot 10^{-10}} = 11$$

З цього випливає, що  $Bi > 10$ ; тобто процес знаходиться під внутрішньодифузійним або змішаним контролем.

Розрахунки показали, що при кислотній корозії цементних бетонів зовнішній дифузійний контроль спостерігається при концентрації розчинів кислот нижче 0,01...0,06 Н і зміні розчину не частіше 1...2 рази на добу. Це спостерігається при корозії цементних бетонів на спорудах агропромислового комплексу, а також на очисних спорудах для побутових відходів.

При сольовій корозії цементних бетонів, а також на хімічних та нафтохімічних заводах процеси, як правило, знаходяться під внутрішнім дифузійним контролем.

Методи випробування корозійної стійкості, що практикуються, з використанням високих концентрацій корозійних середовищ, малих зразків, підвищеної температури та ін. часто сильно спотворюють фізико-хімічні процеси, що виникають при взаємодії структурних компонентів з агресивним середовищем і можуть дати ненадійні результати. Під час лабораторних випробувань необхідно забезпечити подібність процесів корозії під час випробувань та в реальних умовах.

Враховуючи основні положення фізичної моделі корозії, розглядаються питання обґрунтування методів випробування на корозію: раціональний вибір геометричних розмірів зразків; вибір концентрації агресивних середовищ та режим їх змін; критерії оцінки пошкодження від корозії та ін.

Як показали численні дослідження, для випробувань на корозійну стійкість необхідно використовувати зразки-балочки, щоб в якості показників

корозійного пошкодження використовувати не тільки границю міцності при стиску ( $R_{ст}$ ), але також границю міцності при згині ( $R_{зг}$ ). Слід враховувати, що більш чутливим показником до найменшого ушкодження корозією є міцність на згин, а міцність на стиск, як правило, менш чутлива і пізніше зменшується. Дуже часто при випробуванні до 1 року, коли зміни в  $R_{ст}$  не помітні або навіть зростання сили стиску зростає,  $R_{зг}$  зменшується через 0,5 року. У зв'язку з цим необхідно використовувати зразки у вигляді призм.

Правильний вибір геометричних розмірів випробовуваних зразків дуже важливий. Використання балочок  $4 \times 4 \times 16$  см (ДСТУ Б ГОСТ 27677: 2011 «Захист від корозії в будівництві. Бетони. Загальні вимоги до проведення випробувань» (ГОСТ 27677-88, ІДТ)) зумовлює велику тривалість випробувань (3...5 років), а також значну витрату матеріалів. Тому доцільно використовувати зразки меншого розміру. Однак, занадто малий розмір зразків, наприклад,  $1 \times 1 \times 6$  см,  $1 \times 1 \times 3$  см (метод Кінда В.В.), обумовлює дуже велику їх проникність, так що зразки повністю просочуються агресивним середовищем. Такі умови значно відрізняються від тих, в яких розташовані реальні споруди. Це обумовлює сильне спотворення механізму процесів при даних випробуваннях: падіння концентрації вапна призводить до корінних змін фізико-хімії процесів, а малий розмір зразків при невеликих дефектах поверхні викликає суттєві зміни міцності.

Як встановлено численними дослідженнями корозійних процесів, виконаних під керівництвом Рахімбаєва Ш.М., проведеними на зразках розмірами  $1 \times 1 \times 6$  см,  $2 \times 2 \times 10$  см,  $2 \times 2 \times 8$  см,  $3 \times 3 \times 10$  см,  $2,5 \times 2,5 \times 10$  см результати, отримані на зразках  $2,5 \times 2,5 \times 10$  см, відрізняються підвищеною відтворюваністю. При цьому, з подальшим збільшенням поперечного перерізу зразків до 3-х, 4-х см і далі відтворюваність результатів практично не покращується. Таким чином, мінімальний розмір зразків, при якому зменшується розкид даних, які доцільно використовувати при випробуваннях на корозійну стійкість –  $2,5 \times 2,5 \times 10$  см. До позитивних властивостей даних

зразків можна віднести також те, що їх випробування можна проводити на приладі Міхаеліса поряд із зразками 4×4×16 см.

До проведення випробувань на корозійну стійкість зразки випробуваного бетону попередньо тверднуть протягом 28 діб (ДСТУ Б ГОСТ 27677: 2011 «Захист від корозії в будівництві. Бетони. Загальні вимоги до проведення випробувань» (ГОСТ 27677-88, IDT)). Однак, в деяких випадках доцільно тривалість попередньої витримки скоротити до 14 діб, як це рекомендовано Кіндом В.В. Це виправдано тим, що деякі ослаблені структури допустимі при випробуваннях на корозійну стійкість, так як це призводить до прискорення корозії без порушення механізму. В реальних умовах бетонні вироби і конструкції можуть почати контактувати з агресивним середовищем в різні терміни, в залежності від термінів зведення споруд. Наприклад, в більшості випадків при зведенні цивільних об'єктів вироби можна піддавати тривалій витримці, а при зведенні оборонних, морських, портових споруд агресивне середовище починає впливати в ранні терміни. У таких випадках зразки на досліджуваних складах необхідно попередньо витримувати 14 діб.

Таким чином, в тих випадках, коли корозійні випробування проводяться під конкретні об'єкти, необхідно промоделювати реальні умови, враховуючи конструктивні умови твердння. Якщо споруди піддаються агресивному впливу через короткий проміжок часу, то попередня витримка може становити 14 діб.

Концентрацію агресивного середовища для проведення випробувань необхідно вибирати з урахуванням реальних концентрацій існуючих агресивних середовищ. У деяких випадках для прискорення настання деструктивних змін, застосовують агресивні розчини підвищеної концентрації (2...5%), однак, така концентрація сульфатів, не кажучи вже про більш високих, як правило, на практиці не зустрічається.

Важливо не допускати перевищення концентрації агресивного середовища на 1...2 порядки в порівнянні з реальними складами, тому що це може викликати спотворення хімізму корозії і привести до помилкових висновків. У зв'язку з цим використання 3 і 5%-вих розчинів сульфатів натрію і магнію при

дослідженні корозії бетону в морській воді або засолених ґрунтах небажана, тому що концентрація сильно перевищує їх вміст у природних середовищах.

Процес корозії, досліджуваний в лабораторних умовах, повинен проходити при дотриманні рівності швидкостей руху агресивного розчину в лабораторних і реальних умовах. Якщо немає можливості забезпечити безперервну подачу агресивного середовища до цементного каменю, то практикується періодична зміна її. При цьому значно важче забезпечити рівність швидкостей руху агресивного агента щодо зразка.

Проблема моделювання режиму надходження агресивного агента до поверхні матеріалу з урахуванням фазового стану першого є досить складною.

Режим зміни агресивних розчинів необхідно призначати з урахуванням механізму корозії: зовнішнього або внутрішнього дифузійного контролю. Застосування режимів зміни розчинів відповідних механізму кінетики процесів корозії дозволило б поліпшити відповідність результатів досліджень практичним вимогам і підвищити відтворюваність експериментальних даних.

При внутрішньодифузійному контролі швидкість взаємодії цементного каменю з агресивним середовищем зменшується в часі, що відповідає одному з п'яти видів кінетики корозійних процесів. У той же час ясно, що режим зміни агресивних розчинів в таких умовах погано моделює процес корозії, що знаходиться під кінетичним або зовнішнім дифузійним контролем, коли швидкість взаємодії компонентів цементного каменю з агресивним агентом постійна.

Режим зміни агресивних рішень повинен певною мірою враховувати зниження швидкості корозії за допомогою внутрішнього контролю дифузії. Зокрема, очевидно, що в першу добу контакту випробовуваних зразків з агресивним середовищем взаємодія між ними йде з максимальною швидкістю, тому концентрація агресивного середовища знижується дуже швидко, і знаходиться на істотно більш низькому рівні, ніж передбачалося при постановці експерименту. Так, наприклад, якщо проводяться випробування стійкості бетону даного складу в розчині, що містить 500 мг / л  $\text{SO}_4^{2-}$ , то

фактично в першу добу експерименту концентрація агресивного розчину навряд чи перевищить 0,03...0,04% (300...400 мг/л  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Чим довший період випробувань, тим ближче концентрація агресивного середовища до її початкового значення при періодичній її зміні. Швидкість зниження концентрації в перший день залежить від об'єму агресивного середовища на один зразок, початкової концентрації розчину, ступеня кольматації. Ці фактори повинні бути враховані, оскільки кінетика процесу може змінитися через зменшення концентрації. При використанні слабких розчинів їх концентрації будуть значно нижче, ніж реальні, що призведе до сильного зниження ступеня кольматації і до зниження коефіцієнта гальмування, що дасть істотне спотворення результатів випробувань. Для того, щоб подолати це утруднення, необхідно застосовувати більш часту зміну розчину – 1 раз в тиждень перші два місяці, а потім – 1 раз на місяць. Це обґрунтовано, оскільки процес протікає з максимальною швидкістю до утворення кольматанта. Якщо підтримується постійна дана концентрація, то ступінь кольматації відповідатиме механізму корозії.

При проведенні випробувань за різними методиками рекомендується керуватися відомими положеннями теорії подібності та розмірностей, з використанням критеріїв, що відображають геометрична подібність, фактор часу, дифузійні характеристики матеріалу та ін.

Використання теорії подібності для аналізу кінетики корозійних процесів із застосуванням критерію Фур'є  $F_0$  дозволить виробляти науково обґрунтоване порівняння результатів досліджень корозії будівельних матеріалів різної тривалості з використанням зразків різного розміру і виробляти науково обґрунтований перенос результатів лабораторних досліджень на реальні об'єкти.

Умовою подібності є рівність критеріїв Фур'є, тобто  $F_{01}=F_{02}$ :

$$\tau_1 \cdot \frac{D_1}{l_1^2} = \tau_2 \cdot \frac{D_2}{l_2^2}, \quad (1.8)$$

де  $\tau_1$  та  $\tau_2$  – час випробувань в лабораторних ( $\tau_1$ ) та реальних ( $\tau_2$ ) умовах, с;  
 $D_1$  та  $D_2$  – коефіцієнти дифузії досліджуваного зразка та реального, м<sup>2</sup>/с;  
 $l_1$  та  $l_2$  – глибина корозійного пошкодження, м.

Це дозволяє, знаючи результати, отримані в лабораторії, визначити глибину корозійного пошкодження на реальних об'єктах у вказаний термін служби:  $l_2 = \sqrt{(\tau_2 \cdot D_2 \cdot l_1^2) / (\tau_1 \cdot D_1)}$  або визначити час, протягом якого глибина пошкодження досягне встановленого значення:  $\tau_2 = \sqrt{(\tau_1 \cdot D_1 \cdot l_2^2) / (l_1^2 \cdot D_2)}$ .

Застосування критеріїв подібності при аналізі процесів корозії дозволяє зіставляти результати будь-яких експериментів, які відрізняються геометричними характеристиками, складом та іншими показниками.

При прогнозуванні довговічності цементного каменю і бетону в корозійно-активних середовищах різних видів найважливішою проблемою є правильний вибір критерію оцінки корозійного пошкодження. Треба сказати, що ця проблема наразі недостатньо розвинена.

Серед існуючих методів оцінки корозійної стійкості будівельних матеріалів найбільш поширеними є методи, засновані на реєстрації фізико-механічних властивостей досліджуваних зразків. Одним з найбільш легко визначальних показників деструктивних змін матеріалів під впливом агресивного середовища є зміна границя міцності при стиску і згині. Ступінь корозії встановлюється з зіставлення характеристик зразків, що знаходилися в агресивному середовищі, з характеристиками зразків того ж складу і віку, але тверднули при нормальних умовах. Однак такі випробування дають великий розкид даних, з коефіцієнтом варіації понад 13,5%, встановленого ДСТУ Б В.2.7-224:2009 «Бетони. Правила контролю міцності» для міцності бетону при твердненні у воді [80]. Міцність в агресивних середовищах змінюється стрибкоподібно в залежності від складу в'язучої речовини, середовища, розмірів зразків та ін. В більшості агресивних середовищ міцність каменю при стиску в першу добу зростає і лише потім падає.

Питання про використання даних по механічній міцності в якості критерію корозійної оцінки будівельних матеріалів є досить складним. Порівняння різних критеріїв оцінки корозійної стійкості бетону в агресивних середовищах показало, що використовується в більшості випадків метод його оцінки зі зміни показників міцності зразків зазвичай не відповідає практичним умовам служби бетонних виробів. Цей показник не є монотонно мінливою властивістю цементу в часі. Аналіз експериментальних даних показує, що міцність бетону в корозійно-активних середовищах спочатку зростає, а лише після закінчення певного часу падає. Це ускладнює прогнозування довговічності на основі зміни сили в часі.

Для оцінки корозійного пошкодження і прогнозування процесу корозії будівельних матеріалів в агресивних середовищах, поряд з фізико-механічними випробуваннями, рекомендується використовувати показники, що монотонно змінюються. Це може бути глибина пошкодження цементного каменю і бетону, кількість вилугуваного вапна, кількість сполук магнію, що відклалися в порах, або різних з'єднань сірки, зміна лінійних розмірів зразків та ін.

В умовах магнезійною агресії, а також корозії вилугування в якості оцінки ступеня пошкодження цементного каменю може бути прийнято зміна вмісту СаО в зразках. Аналіз експериментальних даних показує, що при корозії вилугування гранично допустиму кількість вилугуваного вапна становить 10...15% від початкового вмісту.

Проте в магнезійних середовищах процес вилугування СаО може супроводжуватись еквівалентним накопиченням в них оксиду магнію. Замість погіршення фізико-механічних властивостей цементного каменю, в деяких випадках їх поліпшення спостерігається через утворення фаз гідрату магнію [81]. У зв'язку з цим, як додатковий критерій, необхідно використовувати зміну міцності, а також інші показники цементного каменю.

При сульфатній корозії цементного каменю, як було показано роботами І.С. Канцпольского із співробітниками, гранично допустимим вмістом пов'язаного сульфату кальцію в цементному камені є 7%  $\text{CaSO}_4$  (в перерахунку



на CaO) [82]. Коли у зразках накопичуються великі кількості сульфату кальцію, зв'язаного з еtringітом, спостерігається руйнування цементного каменю. Максимально допустимий вміст вільного сульфату кальцію за тими самими авторами складає близько 30%, використовуючи методи В.В. Кінда.

Івановим Ф.М. визначено критичні значення параметрів пошкодження від корозії: вилуговування 10% гідроксиду кальцію (CaO); накопичення 6% MgO; накопичення 5...8% SO<sub>3</sub> (разом з цементними сульфатами)

При кислотній агресії рекомендується приймати глибину проникнення агресивного агента в цементний камінь як критерій корозії цементного каменю. Для цього необхідно мати експериментальні дані про кінетику свого зростання в часі. В умовах агресії сірководню критерій корозійного пошкодження може служити також кількістю сірки, що виділяється в зразках цементного каменю.

Основним аргументом є те, що ці показники, на противагу звичайно прийнятим в корозійних випробуваннях, змінюються монотонно, що полегшує використання отриманих даних за короткостроковими випробуваннями для прогнозування стійкості матеріалів у віддалені терміни.

Важливим є питання про те, як глибина проникнення агресивного середовища впливає на зниження фізико-механічних властивостей виробів та конструкцій. Це питання було розглянуто Полаком А.Ф., який виходив з припущення, що зниження міцності прямо пропорційно глибині пошкодження від корозії, тобто глибині проникнення агресивного середовища. Відзначено [34], що в результаті впливу агресивного середовища розміри конструкції практично зменшуються, але одночасно зростає і міцність бетону в області ще незачепленою корозією за даний термін експлуатації. Змінюється і вантажопідйомність конструкції.

Це свідчить про те, що така залежність є надзвичайно складною. Для вирішення цієї проблеми необхідні тривалі та численні дослідження залежності несучої здатності конструкцій від глибини корозійного пошкодження.

Априорний аналіз проблеми приводить до наступних висновків. Як вже було показано в дослідженнях фахівців з цементування свердловин [83], зони

взаємодії агресивного середовища з матеріалом складаються з двох шарів. Перший – зона ушкодження, де експериментальними дослідженнями встановлено, що речовий склад бетону істотно відрізняється від початкового, наприклад, за вмістом  $\text{SO}_3$  (в сульфатних середовищах), іонів  $\text{Mg}^{2+}$  (в магнезіальних середовищах), карбонатів (в умовах вуглекислотного впливу), іонів  $\text{Ca}^{2+}$  (в умовах вилуговування). Його глибина 30...70% зони проникнення агресивного середовища. Встановлено, що фізико-механічні характеристики зони пошкодження значно нижчі, ніж початковий матеріал або зона проникнення. Друга зона – це зона проникнення, де запас міцності виробу досить великий і досягає 70...80% міцності матеріалу, який не зазнав корозії.

Наведені дані стосуються в основному сірководневого середовища та цементних систем, які не містять грубого та дрібнозернистого заповнювача. При наявності останніх структура зон проникнення і пошкодження може істотно відрізнятися від викладеної і залежати від виду і типу цементу, виду і вмісту дрібного і крупного заповнювача, їх гранулометрії і щільності упаковки, В/Ц, хімічних добавок. Значну роль у формуванні структури зони пошкодження і проникнення грають процеси кольматації, склад кольматанта, його електрохімічні властивості по відношенню до іонів, що викликають корозію.

Залежно від характеру процесів корозії та значущості розглянутих об'єктів, пропонується прийняти як максимально допустимий ступінь корозійного пошкодження  $\Delta l/l = 0,1 - 0,15$ , при цьому залишковий ресурс становить 0,85 або  $\Delta m/m = 0,1 - 0,2$  в залежності від виду корозії, складу і структури матеріалу.

Де  $l$  – характеристичний розмір виробу, м;

$\Delta l$  – глибина ушкодженого шару, м;

$m$  – початковий вміст компонента цементного каменю, %;

$\Delta m$  – зміна речовинного складу, %.

Використання критерію геометричної подоби  $\Delta l / l$  при аналізі процесів корозії дозволяє проводити прогнозування довговічності виробів і конструкцій, задаючись граничним значенням  $\Delta l / l$  і величиною міжремонтного періоду їх експлуатації. Граничне значення  $\Delta l / l = 0,1 - 0,15$  запропоновано з урахуванням

гранично допустимих значень параметрів дефектів для різних категорій конструкцій, в залежності від їх технічного стану.

Проектувати глибину пошкодження необхідний з урахуванням специфічних умов, зокрема наявності захисного шару. За наявності арматури  $\Delta l$  має бути 0,7...0,8 товщини захисного шару. При відсутності захисного шару – фундаменти, греблі, слабоармовані вироби – треба задаватися конкретною величиною в залежності від розмірів конструкцій, їх несучої здатності, враховувати одно- або багатосторонній вплив агресивного середовища. Якщо спостерігається одностороння корозія, величина  $\Delta l$  становить 0,15 характерного розміру структури. Вплив глибини пошкодження дуже сильно залежить від виду корозії: наприклад, коксування для цементів типу ПЦ І – 500 – безпечна, а для низькоосновних – більш небезпечна, при сульфатній корозії необхідно враховувати різну ступінь пошкодження на різній глибині.

Одним з найважливіших елементів первинного захисту бетонних конструкцій від хімічної агресії є правильний вибір типу цементу. Вітчизняні експерти проробили велику роботу щодо з'ясування порівняльної стійкості різних типів цементних систем в агресивних середовищах, що містять різні агресивні компоненти [84...87].

Рахімбаєвим Ш.М. розроблено концепцію [88] про роль кольматату, сформованого в процесі корозії. Більше того, теорія кольмататії базується на загальноприйнятій тезі про те, що хімічна і фізико-хімічна корозія має пошаровий характер. Вона перш за все впливає на поверхневі шари матеріалу, і протягом часу фронт корозії рухається глибше у виріб [84...86].

При виборі типів цементів для виробів, які використовуються в різних агресивних середовищах, рекомендується користуватися положеннями теорії кольмататії [88]: хімічна взаємодія компонентів цементної матриці бетонів з агресивним середовищем майже завжди супроводжується утворенням однієї, двох і більше нерозчинних в цьому середовищі сполук, які, відкладаючись в порах і капілярах виробу, в тій або іншій мірі кольматуючі, закупорюють їх, що призводить до уповільнення (гальмування) дифузії агресивних компонентів

зовнішнього середовища вглиб пористого матеріалу. Це уповільнює швидкість корозії. У зв'язку з цим більшість видів хімічної корозії (вилуговування, кислотної, магнезіальної тощо) є одним із процесів, що самогальмуються. Завдяки цьому шляхом правильного підбору цементів за складом можна посилити процеси самогальмування процесів корозії і тим самим підвищити корозійну стійкість виробів і конструкцій в даному середовищі.

Саме на цій основі засновані методи правильного вибору складу цементів та добавок для певних агресивних середовищ.

Склад продуктів корозії, що в основному кольматують відкриті пори будівельного виробу і обумовлюють самогальмування корозійних процесів, залежить від виду агресивного середовища і складу в'язучої речовини і перш за все від її основності.

Розглянемо феномен кольматції на прикладі корозії вилуговування [84]. Це викликано тим, що коли бетонний виріб омивають м'якою водою, що містить мало іонів  $\text{Ca}_{(p)}^{2+}$ , в ній розчиняється гідроксид кальцію у його поверхневому шарі. Швидкість цього процесу  $dm / d\tau$  пропорційна різниці концентрації іонів кальцію в порах конкретного виробу та навколишнього середовища:

$$\frac{dm}{d\tau} = k(C - C_0), \quad (1.9)$$

де  $k$  – коефіцієнт масообміну,

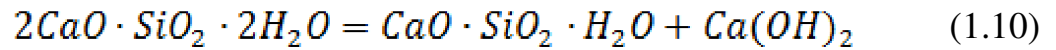
$C$  – концентрація іонів кальцію в порах будівельного виробу,

$C_0$  – те ж, в навколишньому середовищі.

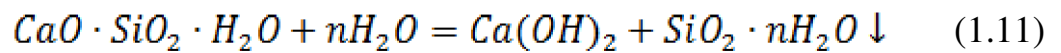
В першу чергу при корозії вилуговування розчиняється вільний гідроксид кальцію (портландіт), розчинність якого при кімнатній температурі дорівнює 1,6 г / л. Вміст портландіту в цементному камені після повної гідратації реально доходить до 20...30% за масою.

У бетонах на основі портландцементу типу ПЦ І - 500 (ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови») основною зв'язуючою осечовиною (до 80%) є високоосновні

гідросилікати кальцію  $C_2SH_2$  (за номенклатурою Богга), або  $CSH$  II за номенклатурою Тейора. Їх розчинність в воді незначно нижче, ніж у портландіту, тому вони розчиняються одними з перших. На початковій стадії вилуговування від високоосновних гідросилікатів кальцію відщеплюється частина гідроксиду кальцію. Це призводить до зменшення їх основності:



Виділений гідроксид кальцію розчиняється у воді і уноситься в навколишнє середовище. На останньому етапі корозії вилуговування низькоосновних гідросилікатів кальцію  $CSH$  (B) або  $CSH$  (I) відбувається повне руйнування гідросилікатного зв'язку бетонного виробу з утворенням гелю кремнійкислоти  $SiO_2 \cdot nH_2O$ :



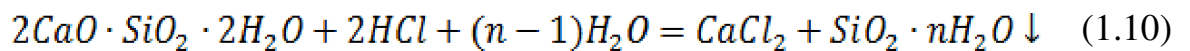
При аналізі процесів корозії вилуговування необхідно враховувати, що гель кремнійкислоти відрізняється дуже малою розчинністю у воді (близько 0,01 г/л), тобто на 2 порядки нижче, ніж гідроксиду кальцію. У зв'язку з цим гідроксид кальцію вимивається з пор бетону, тоді як майже весь гель кремнійкислоти залишається в порах виробу, викликаючи їх часткове закупорювання (кольматацію). Таким чином, процес корозії стає певною мірою самоблокуючим. Чим більше утворюється при корозії вилуговування гелю кремнійкислоти, чим щільніше і менш проникний він для іонів кальцію, тим сильніше процес гальмується в часі.

Необхідно відзначити, що кольматуюча здатність гелю кремнійкислоти обумовлена не тільки чисто механічними, але і фізико-хімічними факторами, наприклад, електроповерхневими явищами. Це пояснюється тим, що гель кремнійкислоти в лужному середовищі набуває негативний заряд поверхні, при цьому  $\xi$ -потенціал досягає  $-20 \dots -70$  мВ. Кольматант з гелю кремнійкислоти, що має негативно заряджені капіляри, завдяки електростатичному притягання іонів кальцію, «захоплює» їх і гальмує вимивання в навколишнє середовище.

При гідролітичному розкладанні гідроалюмінатів і гідроферитних сполук утворюються гідроксиди алюмінію і заліза. Вони, ймовірно, володіють чисто механічними кольматуючими властивостями, так як мають позитивний заряд поверхні і навряд чи мають здатність до електрохімічної кольматації. У зв'язку з цим їх роль в процесах кольматації, мабуть, менше, ніж у гелю кремнійкислоти.

З викладених міркувань випливає висновок, що в умовах корозії вилуговування необхідно застосовувати цементи, при взаємодії яких з м'якими швидко текучими водами утворюється максимальна кількість кольматанта – гелю кремнійкислоти. Цей висновок повністю узгоджується з практикою успішного застосування пуцоланових, зольних цементів, шлакопортландцементів при будівництві підземних споруд, гребель та інших елементів гідроелектростанцій та інших гідротехнічних споруд [83].

Схожий з викладеним, механізм, має кислотна корозія в середовищі таких кислот, як HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, оцтова, молочна кислота та ін. Відмінність її від корозії вилуговування полягає в тому, що в даному випадку відбувається не гідроліз і розчинення у воді гідросилікатів кальцію та інших гідратних фаз, а руйнування останніх у водних розчинах кислот, більш сильних, ніж кремнієві кислоти. Однак в тому і в інших випадках утворюється один і той же кольматант – гель кремнійкислоти SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, наприклад:



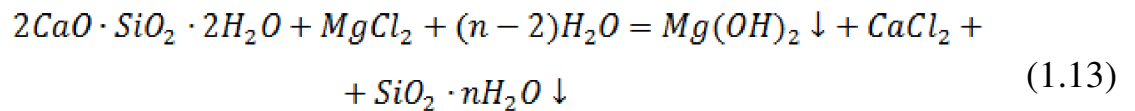
Хлористий кальцій добре розчиняється в воді (десятки г / л), тому майже повністю вимивається з пор виробу. У зв'язку з цим низькоосновні цементи більш стійкі в слабких розчинах сильних кислот, ніж ПЦ I - 500 [46].

Якщо кислотний аніон утворює погано розчинні солі з іонами кальцію, він також створює додатковий ефект кольматації.

У зв'язку з цим такі кислоти, як H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> та інші менш агресивні по відношенню до цементної матриці бетонів, ніж HCl, оцтова, молочна та інші

кислоти, хоча константи дисоціації двох останніх менше, ніж у сірчаної кислоти.

Ще одна відносно проста форма корозії – магнезія. Вона обумовлена тим, що гідросилікати кальцію вступають в обмінні реакції з іонами  $Mg^{2+}$  з утворенням малорозчинного в воді гідроксиду магнію  $Mg(OH)_2$



В результаті хімічної реакції (1.13) утворюється 2 малорозчинних у воді сполуки, які мають властивості кольматанта. При цьому  $Mg(OH)_2$  утворюється зі сполук, що містять оксид кальцію, а гель кремнієїкислоти – зі сполук  $SiO_2$ . Кількість  $Mg(OH)_2$ , що утворюється, залежить від вмісту  $CaO$  в цементі. Так, наприклад, з 56 г  $CaO$  утворюється 58 г  $Mg(OH)_2$ , а з 60 г утворюється не більше 100 г гелію кремнієвої кислоти. Необхідно відзначити, що в чисто клінкерних цементах типу ПЦ І - 500 міститься до 64...67%  $CaO$ , з яких може утворитися до 70%  $Mg(OH)_2$ , а з 23%  $SiO_2$  утворюється до 38% гелю кремнієїкислоти. Таким чином, кількість утвореного  $Mg(OH)_2$  становить 2/3 всієї маси кольматанта.

Але важливіше інше. Якщо гель кремнієїкислоти, володіючи негативним потенціалом, притягує з навколишнього середовища іони  $Mg_{(p)}^{2+}$  як основного носія магнезіальної агресії, то гідроксид магнію, маючи позитивний заряд поверхні, їх відштовхує, що надає додатковий ефект самогальмування магнезіальної корозії. Звідси випливає практичний висновок: при магнезіальній агресії необхідно застосовувати високоосновні цементи з максимальним вмістом аліту. Практика підтверджує цей прогноз.

Більш складною є вуглекислотна корозія. Відомо, що в залежності від фазового стану агресивного агента, вуглекислотна корозія має різний механізм [69].

У всіх кліматичних зонах земної кулі всі без винятку будівельні вироби і конструкції схильні до дії вуглекислого газу, що міститься в атмосфері в

кількості близько 0,02% по масі. У великих мегаполісах, на територіях промислових підприємств, а також поблизу автотрас з інтенсивним рухом вміст в повітрі  $\text{CO}_2$  може бути в кратно число разів вище. Таким чином, корозія під впливом вуглекислого газу має глобальний характер. При правильному виборі в'язучої речовини вона практично безпечна для бетону, але, викликаючи різке зниження лужності середовища цементної матриці через зв'язування гідроксиду кальцію, вона викликає депасивацію сталеві арматури залізобетонних виробів і конструкцій. Завдяки цьому саме корозія під впливом вуглекислого газу визначає терміни безаварійної експлуатації будівель і споруд із залізобетону.

Механізм корозії цементного каменю в водних розчинах вугільної кислоти схожий з загальнокислотною корозією. З точки зору концепції кольмататції важливо, що основними продуктами корозії є кислий вуглекислий кальцій  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , добре розчинний у воді, і гель кремнекислоти  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Саме цей гель є кольматантом пор і капілярів цементних систем завдяки чисто механічному закупорюванню останніх, а також електрокапілярних явищем, про що сказано вище.

У зв'язку з цим при наявності загрози агресії вуглекислотної (водний розчин) рекомендується застосовувати низькоосновні цементы – ШПЦ (шлакопортландцементи), зольний цемент та інші з вмістом активної мінеральної добавки не менше 40...50%. При цьому, з метою зниження проникності бетону для агресивних середовищ, так само, як і для всіх випадків загальнокислотної агресії, потрібно шляхом введення супер- і гіперпластифікаторів, знижувати водопотребу бетонної суміші до 0,3...0,4. З цієї точки зору при будь-яких видах загальнокислотної агресії не рекомендується використовувати активні мінеральні добавки осадового походження, які сильно підвищують водопотребу цементних систем.

При впливі на бетон вуглекислого газу в результаті ряду послідовних фізико-хімічних процесів, викладених в [69], утворюються 2 кольматанта, малорозчинних у воді –  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Як зазначалося вище, перший з них утворюється у великій кількості і володіє більш сильним кольматуючим



ефектом, тому при агресії газоподібного  $\text{CO}_2$  потрібно застосовувати високоосновні цементи.

Від цих видів корозії відрізняється сульфатна. Корозія в сульфатних середовищах супроводжується утворенням еtringіту і гіпсу, які могли б надавати кольматуючий вплив, якби не кристалізувалися з великим збільшенням об'єму, викликаючи розширення цементного каменю. Останнє, очевидно, викликає декольматацию і запобігає захисній дії шару продуктів корозії.

При біологічній корозії цементного каменю мікроорганізми, завдяки інтенсивному розмноженню в порах бетону, роблять основний період процесу прискореним в часі, тому вона відрізняється рядом специфічних особливостей.

Виходячи їх вищевикладеного впливає, що при взаємодії компонентів цементної матриці бетону з агресивним середовищем утворюється два типи кольматанта: 1-й складається з гелю кремнієїкислоти, який утворюється в результаті взаємодії силікатної складової цементного каменю з агресивним середовищем; 2-й тип утворюється в результаті хімічної реакції компонентів агресивного середовища з основними частинами цементного каменю, що містять іони кальцію:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  та ін. У першому випадку рекомендується застосовувати цементи з добавками, що містять найбільшу кількість  $\text{SiO}_2$  – шлаки, золи, пуцоланові добавки, у другому – високоосновні цементи типу ПЦ І - 500 з максимальним вмістом аліту.

Кольматанти відрізняються своєю розчинністю та ступенем розширення. Розчинність продуктів корозії:  $\text{CaCO}_3$  – 0,000014 г / л;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – 0,019 г / л;  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – 0,012 г / л; еtringіт – 0,012 г / л ( $\text{SO}_4^{2-}$  у насиченому розчині вапна); гіпс – 2,04 г / л (за  $\text{CaSO}_4$ ).

При кристалізації  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  і гелю кремнієїкислоти  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  кристалізаційний тиск не грає ролі, першорядне значення має розчинність. Кольматант еtringіт і гіпс кристалізуються зі збільшенням об'єму в 2,34 і 4,8 разів, відповідно. На початковій стадії, до накопичення критичного вмісту сульфатів (4...5% по  $\text{SO}_3$ ), що викликає розкриття тріщин, спостерігається

кольматація, де гіпс і еtringіт виконують роль кольматанта. Після перевищення цієї величини починає розвиватися декольматація, йде розкриття тріщини. На основі аналізу експериментальних даних [88] встановлено, що кольматуючий ефект гіпсу менше, ніж у еtringіту. Причина цього полягає в тому, що еtringіт має більше розширення на кожен відсоток речовини, а розчинність його менше.

Вплив кольматанта на самогальмування корозії залежить від наступних факторів: збільшення об'єму твердої фази продуктів корозії; електростатична взаємодія поверхневих шарів кольматанта з іонами агресивного агента; розчинності кольматанта. Найбільший кольматуючий ефект надає еtringіт в цементному камені на в'язучих речовинах типу ШПЦ III і ПЦЦ IV, де концентрація вапна не перевищує 0,5 г / л, так як кристалізується через рідку фазу розосереджено і без збільшення об'єму; крім того, карбонат кальцію є продуктом корозії діоксиду вуглецю; далі йдуть гідроксид магнію, утворений при магнезіальній корозії; далі – кремнієва кислота – продукт кислотної агресії. Найменшу кольматуючу дію надає еtringіт, який викликає розширення цементного каменю на високоалюмінатний в'язучих речовинах типу ПЦ I і ПЦ II. Цей висновок підтверджується результатами дослідження В. Муллауера (Австрія, 2013 рік).

Викладені рекомендації по вибору типу цементів для різних видів хімічної корозії, які випливають з теорії кольматації, узгоджуються з висновками, заснованими на експериментальних даних.

На практиці часто агресивні середовища мають складний склад, наприклад, містять іони магнію і мають кислотне середовище. Для уповільнення магнезіальної агресії необхідно застосовувати високоосновні цементи, а кислотної – нізькоосновні. В даному випадку необхідно враховувати, що в середовищі з  $pH < 9$  гідроксид магнію не утворюється, тому основним кольматантом є гель кремнієїкислоти. Звідси впливає, що необхідно використовувати цементи, що містять максимальну кількість  $SiO_2$  – ШПЦ III, тобто шлакопортландцемент та зольні цементи.

При виборі складу бетонної суміші для виготовлення виробів і конструкцій, що експлуатуються в агресивних середовищах, зустрічаються випадки, коли рекомендації по вибору типу цементу і заповнювача суперечать один одному. Так, наприклад, для застосування в умовах сульфатної агресії доцільно використовувати портландцемент типу ШПЦ Ш, що містить активні мінеральні добавки. При використанні активного заповнювач типу шлаку або перліту, нефелінових порід ефект активного заповнювача буде істотно знижений завдяки дії активних мінеральних добавок, що містяться у зв'язуючій речовині. Тут виникає суперечність щодо обґрунтування складу бетонної суміші. Вирішення таких проблем полягає в тому, що необхідно класифікувати фактори, що впливають на корозійну стійкість бетону. В даному випадку очевидно, що тип цементу грає велику роль, ніж тип заповнювача, саме він є домінуючим фактором при розробці складів бетонної суміші. Тому необхідно використовувати ШПЦ Ш. У той же час застосування активного заповнювача також доцільно, хоча ефект буде ослаблений, але повністю не знімається через те, що зв'язуюча речовина містить мінеральні добавки.

#### **1.4. Методи розрахунку кінетики гетерогенних корозійних процесів на основі теорії переносу (математична модель)**

Корозійні процеси, що відбуваються в бетоні під впливом агресивних середовищ, описуються різними типами кінетичних кривих [89]. На рис. 1.1 показані можливі типи кінетики процесів корозії.

Крива (1) описує процес руйнування зразка в агресивному середовищі, що прискорюється в часі. Прискорення реакції обумовлено інтенсивним розтріскуванням зразка і оголенням нових поверхонь взаємодії з середовищем. Криві (2) і (3) характеризують процес, що відбувається з падінням швидкості в часі. Причиною зниження швидкості може бути утворення на поверхні зразка шару продуктів корозії, гальмуючого проникнення агресивних іонів вглиб зразка.

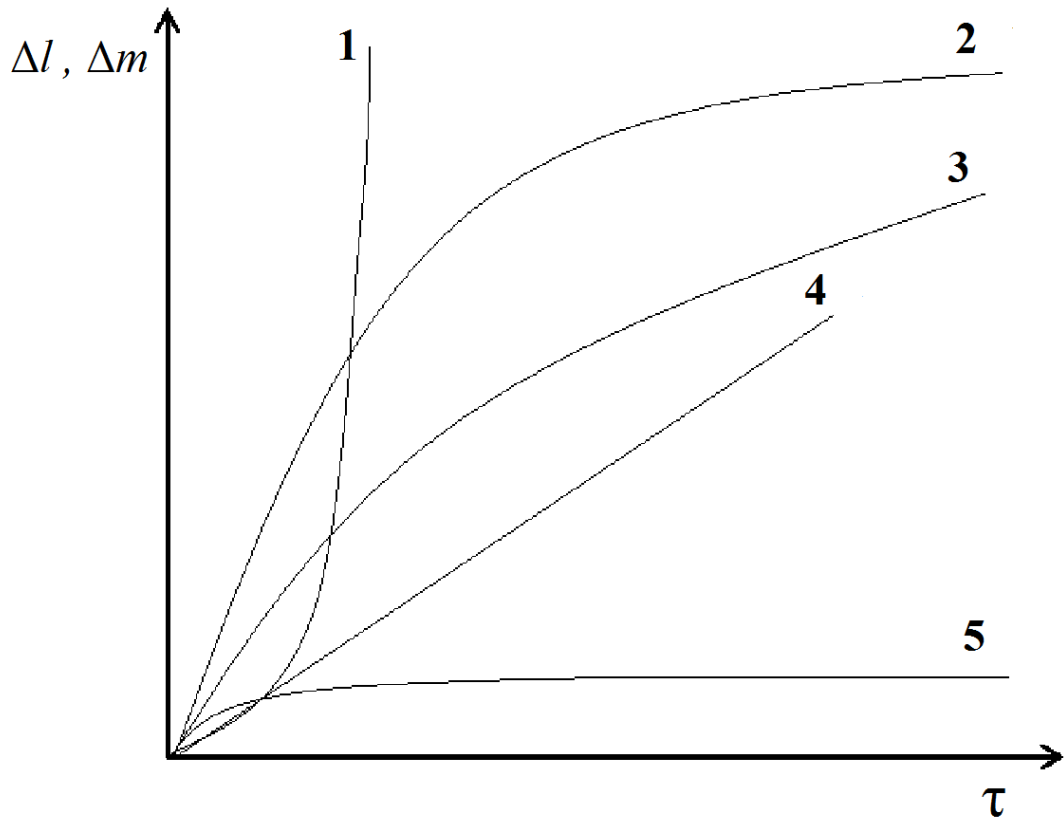


Рис. 1.1. Кінетика проникнення агресивного агента в цементний камінь:  
 1 – з прискоренням; 2 – з інтенсивним гальмуванням; 3 – з екстенсивним гальмуванням;  
 4 – з постійною швидкістю; 5 – повне гальмування

Крива (3) відноситься до процесу, що відбувається з екстенсивним гальмуванням. Крива (2) описує процес корозії, що відбувається з інтенсивним гальмуванням в часі, при цьому швидкість корозії знижується швидше. Крива (4) на рис. 1.1 описує процес, що відбувається з постійною швидкістю.

Крива (5) відноситься до процесу, який характеризується повним загасанням через деякий час.

Процеси, що описуються кривими (1) і (5) не представляють практичного інтересу, так як перший – характерний для матеріалу, нестійкого в агресивному середовищі, а п'ятий – некородуючих в даному середовищі матеріалу.

Розглянемо причини, що зумовлюють різноманітність кінетичних залежностей, що описують корозію будівельних матеріалів.

Процеси корозії цементного каменю в газоподібних і рідких агресивних середовищах є дуже складними і багатоступінчатими, вони обумовлені

гетерогенними хімічними реакціями. Відповідно до теорії гетерогенних реакцій, швидкість складного процесу, включає в себе стадії, що послідовно йдуть, визначається швидкістю самої повільної її стадії. Розрізняють кінетичний і дифузний контроль реакції. У першому випадку швидкість реакції залежить від інтенсивності хімічної взаємодії цементного каменю з агресивним компонентом, у другому – від швидкості дифузії агресивного агента. У свою чергу, розрізняють зовнішній дифузний контроль, коли швидкість процесу визначається інтенсивністю підведення агресивної рідини або газу до поверхні зразка і внутрішній дифузний контроль, коли вона лімітується інтенсивністю проникнення агресивного агента через шар продуктів корозії [90].

Для випадку кінетичного контролю запропоновано рівняння [91]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k' \tau}{r_0} = k \tau, \quad (1.17)$$

де  $\alpha$  – ступінь перетворення реагенту, що "покривається";

$k$  – константа швидкості реакції;

$r_0$  – початковий радіус частинки;

$\tau$  – час.

Тут  $k = k_0 \cdot \exp(-\Delta G/RT)$ , де  $\Delta G$  – вільна енергія процесу.

Процеси, що відбуваються з кінетичним контролем, коли швидкість взаємодії матеріалу з агресивним середовищем постійна в часі, описуються функцією (4) рис. 1.1. Часто використовуються кінетичні рівняння, засновані на закономірностях перенесення в капілярно-пористих і зернистих матеріалах [92].

При цьому розрізняють наступні граничні механізми реакцій:

- зовнішньокінетичний контроль;
- внутрішньокінетичний контроль;
- зовнішнє і внутрішнє дифузійне гальмування.

При внутрішньо- і зовнішньокінетичному контролі швидкість реакції дорівнює:

$$u = k' C_n = k C_y, \quad (1.18)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції;

$C_n$ ,  $C_y$  – концентрація реагенту на поверхні і в ядрі пористого зернистого шару твердого тіла.

Тут швидкість процесу не залежить від питомої поверхні твердої фази (агента, що «покривається»).

При зовнішньодифузійному контролі:

$$u = \beta C_y \quad (1.19)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масопереносу.

Розглянемо закономірності процесів, що відбуваються з внутрішнім дифузійним контролем, коли швидкість процесу визначається дифузиею агресивного агента в капілярно-пористому середовищі будівельного виробу.

Швидкість одновимірної молекулярної дифузії, зумовленої різницею концентрацій, описується першим законом Фіка:

$$m = -D \frac{\partial c}{\partial l}, \quad (1.20)$$

де  $m$  – потік речовини,  $\text{кг}/\text{см}^2$ ;

$D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\frac{\partial c}{\partial l}$  – градієнт концентрації,  $\text{кг}/\text{м}^2$ .

Інтегрування цього рівняння приводить його до наступного вигляду:

$$m = \frac{D}{l} (C_0 - C_1), \quad (1.21)$$

де  $C_1$  – концентрація речовини в зоні реакції;

$C_0$  – концентрація речовини в навколишньому середовищі;

$l$  – товщина дифузійного прикордонного шару, що примикає безпосередньо до поверхні тіла.

У цих рівняннях коефіцієнт дифузії  $D$  характеризує швидкість дифузійного проникнення агресивного агента вглиб цементного каменю.

У зв'язку з труднощістю вимірювання товщини дифузійного прикордонного шару і браком інформації про його товщину, структуру і властивості, замість формули (1.21) застосовується інша, спрощена:

$$m = \beta(C_0 - C_1), \quad (1.22)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масопередачі, пропорційний коефіцієнту дифузії.

При цьому відпадає необхідність користуватися поняттям товщини дифузійного прикордонного шару.

Для опису реакцій, контрольованих у внутрішній дифузійній області, Тамман [92] запропонував формулу:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = kx, \quad (1.23)$$

де  $x$  – товщина шару продукту корозії;

$k$  – константа, яка залежить від властивостей реагентів та умов процесу. З

(1.23) можна отримати:

$$x^2 = 2kD\tau = k_p \tau, \quad (1.24)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії;

$k_p$  – константа швидкості росту товщини шару продукту реакції у часі.

Тамман прийняв, що товщина шару продукту корозії зростає в часі за параболічним законом.

Яндер [93] перетворив це рівняння:

$$\left(1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)}\right)^2 = \frac{2kD\tau}{r_0^2} = k\tau, \quad (1.25)$$

Формула Яндера нерідко погано узгоджується з експериментальними даними. Відзначається [93], що вона особливо погано відповідає реальності процесу при ступенях перетворення більше 0,25...0,5.

Функції (1.21) – (1.24) описуються кривою (3) рис. 1.1. Основний недолік розглянутих рівнянь полягає в тому, що константи, які входять до них, не несуть досить цінної інформації і можуть бути використані в основному для чисто формальних кількісних оцінок кінетичних даних.

Для випадку внутрішньодифузійного гальмування, коли швидкість процесу лімітується дифузією агента, що «покриває», до поверхні агента, що «покривається», через шар продуктів реакції, найчастіше застосовується розроблена відомим фізиком Я.Б. Зельдовича псевдогомогенна модель зерна. При цьому пористе одиничне зерно або пористий шар з безлічі щільних зерен розглядається не як складна система звивистих пор різного і змінного розміру, а як суцільне гомогенне нерухоме середовище, всередину якого дифундує агент, що «покриває», з ефективним коефіцієнтом дифузії  $D_e$ . Ефективна константа швидкості реакції тут дорівнює  $k_e$ . При цьому

$$D_e = D \frac{\varepsilon}{f_{звив}}, \quad k_e = ak, \quad (1.26)$$

де  $\varepsilon$  – порізність частки або шару;

$f_{звив}$  – коефіцієнт звивистості пор;

$a$  – питома поверхня пор.

З моделі псевдогомогенного шару виводиться наступне рівняння кінетики гетерогенних реакцій з внутрішньодифузійним контролем:

$$u_e = a_e \sqrt{k_e \cdot D_e \cdot C_n} \quad (1.27)$$

де  $u_e$  – ефективна швидкість реакції;

$a_e$  – питома поверхня ефективна;

$C_n$  – концентрація речовини біля поверхні твердої фази.



З аналізу цієї рівності випливає, що швидкість процесу пропорційна питомій поверхні твердої фази в ступені 0,5, що узгоджується з експериментальними даними про швидкість більшості гетерогенних реакцій в технології будівельних матеріалів.

Раніше [94] було показано, що модель Зельдовича не може бути застосована при розгляді процесів гідратації в'язучих речовин.

Хоча за самим змістом поняття внутрішньодифузійного контролю передбачається, що швидкість власної хімічної реакції практично не впливає на кінетику процесу, в рівнянні (1.27) це не відображено. При дифузійному контролі, очевидно,  $k_e \gg D_e$ . Розумне значення швидкості процесу при цьому може бути лише при дуже великому значенні  $k_e$ . Взагалі, викликає заперечення обернено пропорційна залежність між коефіцієнтом дифузії і константою швидкості реакції при одному і тому ж значенні швидкості процесу.

Викликає заперечення те, що відповідно до рівняння (1.27), реакції у внутрішньодифузійної області знаходяться і під кінетичним, і дифузійним контролем. У зв'язку з цим іноді фахівці пишуть, що в даному випадку лімітуючої стадії процесу взагалі немає [95].

З вище наведеного випливає висновок, що вдосконалення способів обробки експериментальних даних по кінетиці гетерогенних реакцій є актуальною проблемою. Для обробки експериментальних даних і прогнозування рекомендується використовувати рівняння теорії переносу.

При виведенні розрахункових формул кінетики гетерогенних процесів в дисперсних системах виходили з таких передумов:

1. Швидкість процесів обернено пропорційна факторам, що гальмують процес. До останніх факторів належать як кінетичні обмеження, так і дифузійний опір.

2. Фізико-хімічні взаємодії компонентів будівельних матеріалів з агресивним середовищем являють собою процеси переносу більш рухливого компонента через шар продуктів взаємодії. У зв'язку з цим до них застосуємо

один з основних законів переносу, який визначає, що загальний опір процесу дорівнює сумі частних опорів:

$$R = \sum_{i=1}^{i=n} r_i \quad (1.28)$$

3. Питомий опір, зокрема, питомий дифузійний опір, може бути як постійним, так і зростати в часі. Виходячи з викладених міркувань [94], на основі теорії масообмінних процесів запропоновані рівняння для математичного опису кінетичних залежностей корозії найбільш часто зустрічаються на практиці (рис. 1.2):

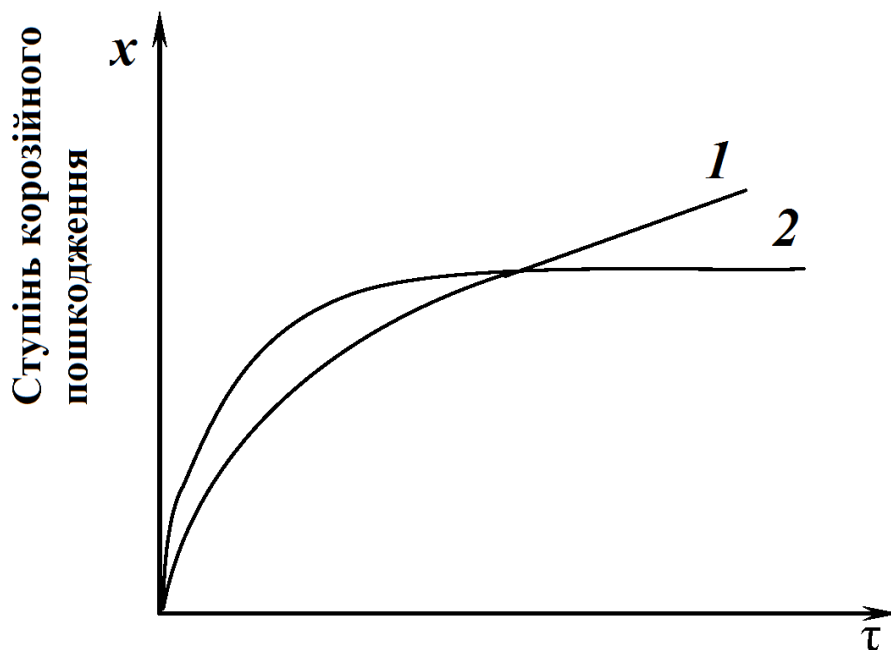


Рис. 1.2. Види кінетичних кривих: 1 - з екстенсивним гальмуванням;  
2 - з інтенсивним гальмуванням

$$\frac{\tau}{x} = \left( \frac{\tau}{x} \right)_0 + k_1 x ; \quad (1.29)$$

або

$$\frac{\tau}{x} = \left( \frac{\tau}{x} \right)_0 + k_2 \tau ; \quad (1.30)$$

де  $\tau$  – тривалість взаємодії цементного каменю з зовнішнім середовищем;

$x$  – монотонно зростаючий в часі показник ступеня корозійного пошкодження (глибина проникнення агресивного флюїду вглиб цементного каменю, кількість вилугуваного вапна, кількість накопичених в матеріалі іонів  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  та ін.);

$k_1$  та  $k_2$  – константи, що характеризують інтенсивність зниження швидкості корозії, обумовлену дифузійним гальмуванням реакції. Величина  $k_1$  обернено пропорційна коефіцієнту дифузії і має однакову з ним розмірність.

Рівняння (1.29) відноситься до екстенсивного процесу гальмування, коли питомий дифузійний опір, тобто опір шару продукту корозії одиничної товщини не змінюється в часі. При цьому уповільнення реакції обумовлено як зростанням товщини шару продукту реакції, або, в загальному випадку, довжиною дифузійного шляху рухомого компонента реакції. Воно зображено на рис. 1.2 кривої (1).

Рівняння (1.30) описує процес, що йде з інтенсивним гальмуванням внаслідок зростання в часі питомого дифузійного опору через процес ущільнення, рекристалізації та ін. (крива 2, рис. 1.2).

Експериментальні дані по кінетиці корозії у вигляді монотонно зростаючих показників в часі рекомендується записувати у вигляді функцій:

$$\frac{\tau}{m} = \left( \frac{\tau}{m} \right)_0 + k_2 t, \quad \frac{\tau}{m} = \left( \frac{\tau}{m} \right)_0 + k_1 m, \quad \text{или}$$

$$\frac{\tau}{l} = \left( \frac{\tau}{l} \right)_0 + k_2 \tau, \quad \frac{\tau}{l} = \left( \frac{\tau}{l} \right)_0 + k_1 l,$$

де  $\tau$  – час, діб;

$l$  – глибина корозії або зміна лінійного розміру зразка;

$m$  – зміна речового складу зразка, в частках від первісного вмісту;

$(\tau/l)_0$ ,  $(\tau/m)_0$  – величина, зворотна початковій швидкості процесу, діб / мм або на добу;

$k_1$ ,  $k_2$  – коефіцієнти гальмування процесу в часі;

$[k_1] = (\tau/l^2), (\tau/m^2); [c/m^2], [c]. [k_2] = l^{-1} \text{ або } m^{-1}; [m^{-1}], [mm^{-1}] \text{ або } [1/\%]$ .

Якщо в рівнянні (1.26) взяти  $l$  – глибину проникнення агресивного агента, то можна розрахувати ефективний коефіцієнт дифузії просування агресивного компонента в цементний камінь, так як

$$[k_1] = \frac{\tau}{l^2}, \text{ то } \frac{1}{k_1} = \frac{l^2}{\tau} = [D]$$

З рівняння (1.11) випливає, що

$$D_e = \frac{m_0 l^2}{2\tau C_0}.$$

Звідси, знаючи  $m_0$  та  $c_0$  і розрахувавши  $l^2/\tau$ , можна визначити коефіцієнт дифузії.

Якщо ж процес корозії йде з інтенсивним гальмуванням і його кінетика апроксимується рівнянням (1.30), то коефіцієнт дифузії неможливо визначити з достатньою точністю, так як він зменшується в часі.

Таким чином, фізичний зміст величини  $1/k_1$  аналогічний коефіцієнту дифузії. Розмірність цієї величини також збігається з розмірністю коефіцієнта дифузії в  $-1$  ступені.

На основі кінетичних констант запропоновано модифікований вираз для розрахунку критерію Фур'є, в якому коефіцієнт дифузії  $D_{\text{диф}}$  експериментальне визначення якого вимагає проведення спеціальних досліджень, замінений на коефіцієнт екстенсивного дифузійного гальмування  $k_1$ :  $F_o = \tau/(l^2 - k_1)$ .

Для процесів з внутрішнім дифузійним контролем з інтенсивним гальмуванням:  $F_o = u_0 \tau k_2$ , де  $u_0$  – початкова швидкість корозії,  $k_2$  – коефіцієнт інтенсивного гальмування.

У зв'язку з тим, що відомий критерій Біо для ідентифікації механізму корозії не охоплює процеси, в яких питомий дифузійний опір зменшується в часі, а передбачає його сталість, пропонується модифікувати його з урахуванням викладених вище теоретичних міркувань:  $Bi = \beta \cdot l \cdot k_1$  та  $Bi = \beta \cdot \tau \cdot k_2$ .

Для вирішення питання про те, яке з рівнянь необхідно використовувати для розрахунків, рекомендується розраховувати коефіцієнт кореляції і вибирати ту формулу, яка забезпечує максимальне значення цього коефіцієнта. Розрахунки на основі рівнянь (1.29) або (1.30) виробляються після підстановки отриманих в результаті експериментів і розрахунків чисельних значень  $k_1$ ,  $k_2$ , початкової швидкості  $u_0$ , заданих  $\tau$  або  $l$ ,  $m$ .

Необхідно відзначити, що при вирішенні рівняння (1.30) щодо  $l$  або  $m$ , виникає певне обмеження, яке необхідно враховувати. В іншому випадку виходить рішення, позбавлене фізичного змісту. Для цього необхідно дотримуватися умови:  $k_2m < 1$ ,  $k_2l < 1$ .

### **Прогнозування ступеня корозії на основі рівнянь теорії переносу**

Перспективним напрямком оцінки в короткі терміни довговічності будівельного матеріалу і терміну служби є розробка прогнозування ступеня корозійного пошкодження в задані терміни.

В якості критерію оцінки довговічності цементів в агресивних середовищах фахівці за будівельними матеріалами застосовують коефіцієнт стійкості – відношення границі міцності зразків, що знаходяться в агресивному середовищі, до міцності зразків водного тверднення. Така методика оцінки корозійної стійкості не здатна забезпечити прогнозування процесу корозії в часі, так як міцність змінюється стрибкоподібно. У зв'язку з цим екстраполювати результати визначення міцності цементного каменю в різні терміни в агресивних середовищах неможливо. З цією метою для розрахунку кінетики корозійних процесів і прогнозування довговічності пропонується використовувати показники, що монотонно змінюються в часі: глибину проникнення агресивного агента в цементний камінь, зміну лінійних розмірів зразка, зміну речового складу та ін.

Звідси випливає, що якщо встановлено закон зміни в часі будь-якого показника, або їх комплексу, з'являється можливість екстраполяції результатів короткострокових випробувань на тривалі терміни служби цементного каменю.

Доцільно користуватися розробленими раніше фахівцями з корозії будівельних матеріалів методами, заснованими на дифузійній кінетиці гетерогенних процесів. При цьому, однак, доцільно спростити математичний апарат.

## Висновки по розділу 1

– З урахуванням основних положень фізичної моделі корозії розроблено аналіз питання обґрунтування методик випробувань на корозійну стійкість: раціональний вибір геометричних розмірів зразків; вибір концентрації агресивних середовищ та режим їх змін; критерії оцінки пошкодження від корозії та ін. При проведенні лабораторних випробувань необхідно забезпечити подобу корозійних процесів при випробуваннях і в реальних умовах.

– Для ідентифікації механізму корозії запропоновано використовувати дифузійний критерій Біо. Процес перебуває під зовнішнім дифузійним контролем, якщо  $Bi < 10$ . Якщо  $Bi > 10$  процес проходить під внутрішнім дифузійним контролем. Дано модифікований вираз критерію Біо на основі теорії переносу. Показано, що все різноманіття кінетичних кривих корозії будівельних матеріалів в агресивних середовищах може бути описано п'ятьма видами кінетичних кривих.

– Встановлено, що при взаємодії компонентів цементної матриці бетону з агресивним середовищем утворюється два типи кольматанта: 1-й складається з гелю кремнійкислоти, який утворюється в результаті взаємодії силікатної складової цементного каменю з агресивним середовищем; 2-й тип утворюється в результаті хімічної реакції компонентів агресивного середовища з основними частинами цементного каменю, що містять іони кальцію:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  та ін.

– Встановлено, що вплив кольматанта на самогальмування корозії залежить від наступних факторів: збільшення об'єму твердої фази продуктів корозії; електростатична взаємодія поверхневих шарів коламента з іонами агресивного агента; розчинності кольматанта.

## РОЗДІЛ 2

### КІНЕТИКА ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ КОРОЗІЇ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ В РІЗНИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

#### 2.1. Вуглекислотна корозія цементного каменю

Даний етап досліджень присвячений перевірці ефективності запропонованих рівнянь для розрахунку кінетичних констант і встановлення на їх основі закономірностей кінетики корозії будівельних матеріалів в різних агресивних середовищах.

Одним з поширених видів агресії, якій повсюдно піддаються бетони та інші вироби на основі різних в'язучих речовин, є вуглекислотна. Фундаментальні дослідження в цій області були проведені Алексєєвим С.Н. та Розенталем Н.К. [47]. Детально вивчено кінетику і механізм взаємодії вуглекислоти з компонентами цементного каменю.

Нижче наводяться результати обробки експериментальних даних з карбонізації цементно-піщаних сумішей і бетонів [47]. Це дозволить перевірити ефективність запропонованих кінетичних рівнянь по відношенню до цього виду корозії, а також виявити деякі закономірності впливу складу цементної системи на початкову швидкість процесу і коефіцієнт гальмування в часі.

На рис. 2.1 наведені експериментальні дані з кінетики нейтралізації бетону вуглекислим газом в залежності від В/Ц.

Розрахунки із застосуванням рівнянь на основі теорії переносу за допомогою комп'ютерної програми показали, що вони апроксимуються лінійною функцією в координатах  $\tau/l-\tau$  з коефіцієнтом кореляції  $K_{\text{кор}}=0,98\dots 0,99$ . Процес йшов з інтенсивним гальмуванням. Залежність кінетичних констант від водоцементного відношення показана на рис. 2.2.

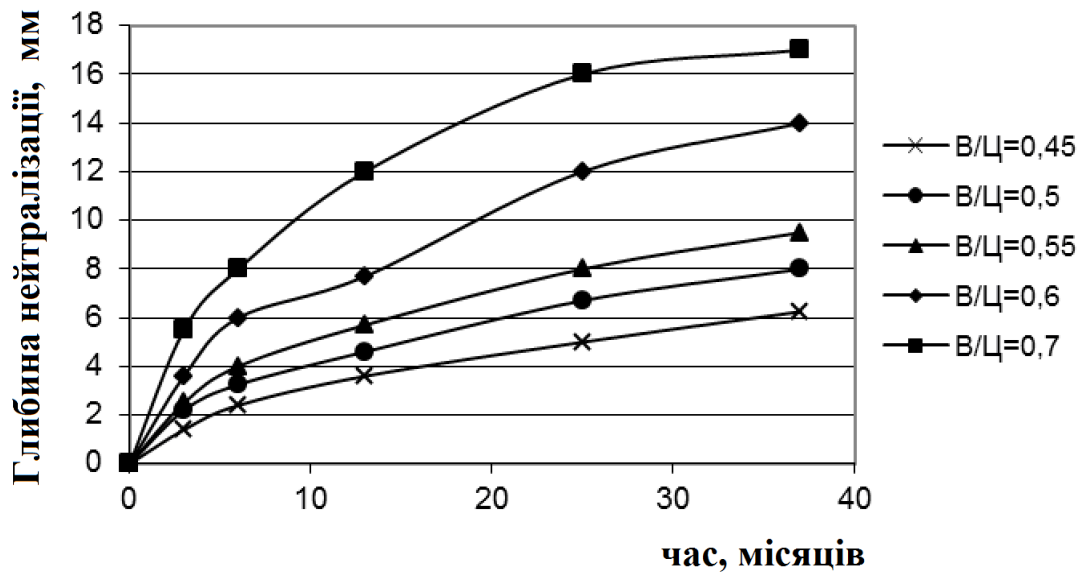
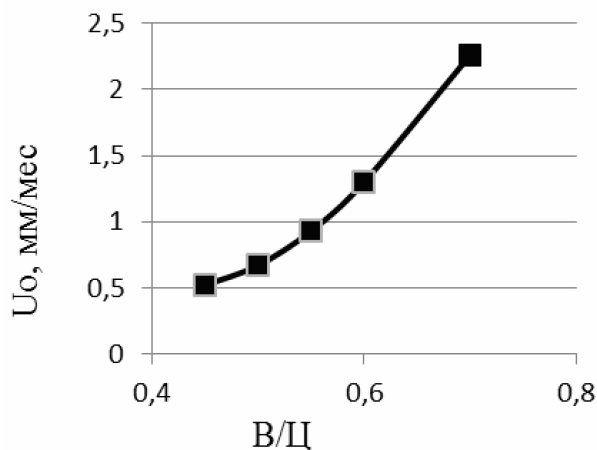
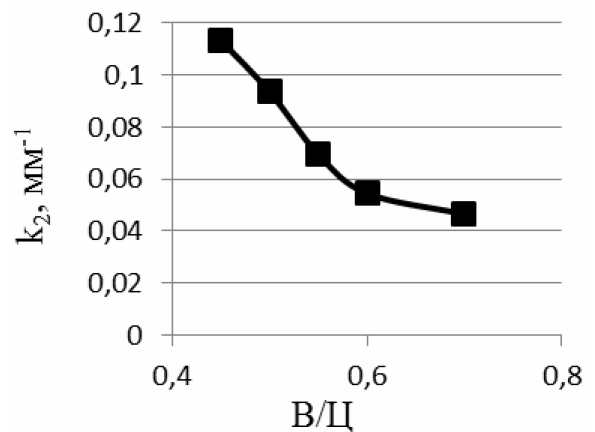


Рис. 2.1. Кінетика нейтралізації бетону вуглекислим газом в залежності від В / Ц

Зі збільшенням В/Ц від 0,45 до 0,7 початкова швидкість нейтралізації бетону монотонно зростає від 0,52 до 2,26 мм/місяць (в 4,3 рази), а коефіцієнт гальмування при цьому зменшується в 2,4 рази. Зростання початкової швидкості зі збільшенням В / Ц до 0,55 не настільки значне, як в інтервалі В/Ц=0,55...0,7. Оскільки початкова швидкість характеризує хімічну взаємодію, то її різке збільшення при В / Ц більше 0,55 може бути викликано збільшенням поверхні взаємодії за рахунок зростання відкритої пористості, обумовленої високим водоцементним відношенням.



а)



б)

Рис. 2.2. Залежність початкової швидкості (а) і коефіцієнта гальмування



Коефіцієнт гальмування відображає дифузійні характеристики бетону, в інтервалі В/Ц від 0,4 до 0,6 коефіцієнт гальмування  $k_{\text{гальм}}$  круто падає, а з подальшим зростанням В / Ц від 0,6 до 0,7 мало змінюється. Мабуть, зі зростанням відкритої пористості кольматуючий ефект карбонату кальцію слабшає і провідність стає настільки великою, що В / Ц мало впливає на нього.

На рис. 2.3 наведені дані щодо впливу В / Ц на кінетику карбонізації цементно-піщаного розчину складу 1: 2 (по масі).

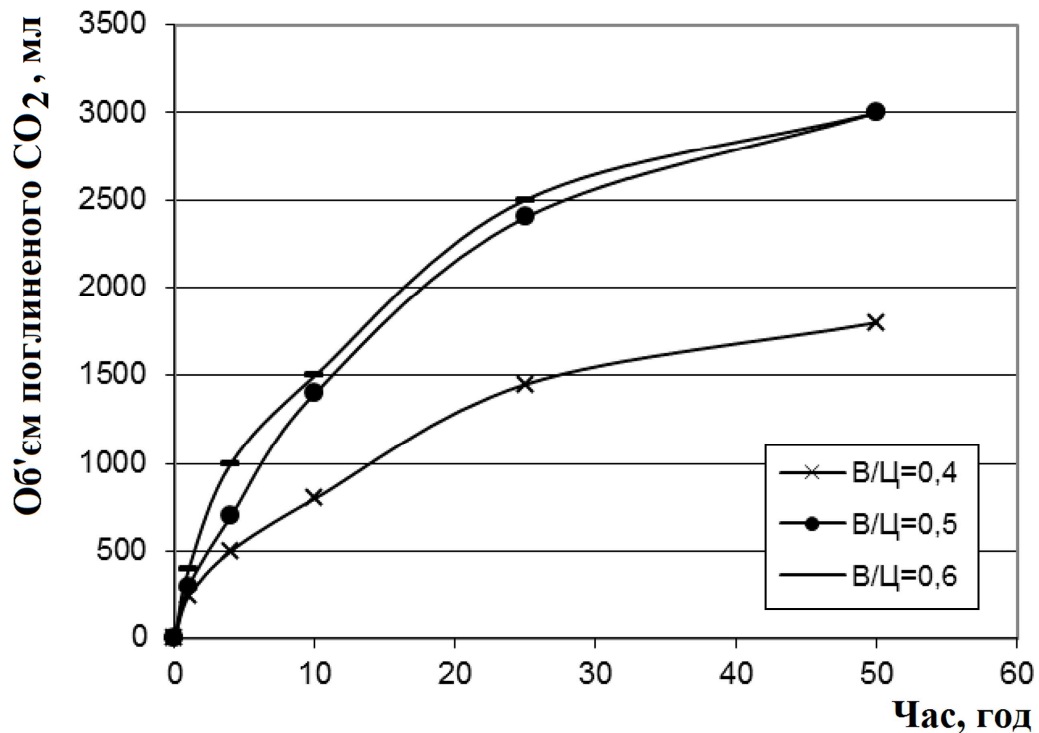


Рис. 2.3. Кінетика поглинання  $\text{CO}_2$  (концентрації 20% за об'ємом) зразками з цементно-піщаного розчину 1: 2

В даному випадку показником ступеня карбонізації була кількість  $\text{CO}_2$  (мл), поглиненого цементно-піщаними зразками. Розрахунок кінетичних констант, дозволив встановити, що процес йшов з екстенсивним гальмуванням. Коефіцієнти кореляції склали  $K_{\text{кор}} = 0,98 \dots 0,99$ . Коефіцієнт гальмування мало залежав від В / Ц (рис. 2.4, б), а початкова швидкість процесу збільшилася від 170,29 мл / год до 338,27 мл / год при зміні В / Ц від 0,4 до 0,6 (рис. 2.4, а).

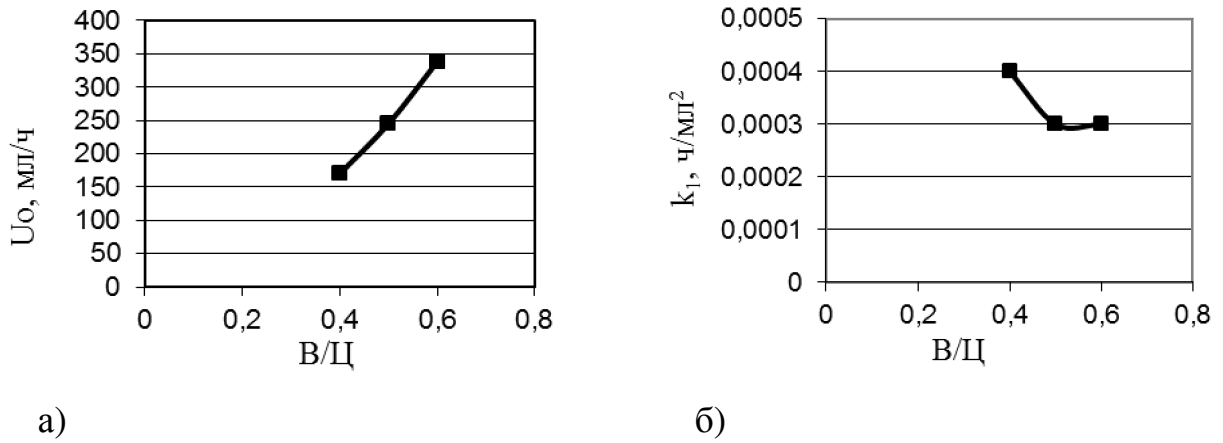


Рис. 2.4. Залежність початкової швидкості (а) і коефіцієнта гальмування (б) від В/Ц

Необхідно відзначити, що при досягненні певного значення В/Ц, подальше зростання водоцементного відношення мало позначається на дифузійній проникності бетону.

Експериментальні дані з кінетики карбонізації цементного каменю, цементно-піщаного розчину і бетону, отримані в лабораторних умовах, наведені на рис. 2.5. Розрахунки показали, що вони апроксимуються лінійною функцією в координатах  $\tau/l - \tau$  з коефіцієнтом кореляції 0,98...0,99. В області В/Ц від 0,4 до 0,5 початкова швидкість змінюється незначно, а коефіцієнт гальмування  $k_2$  різко зменшується.

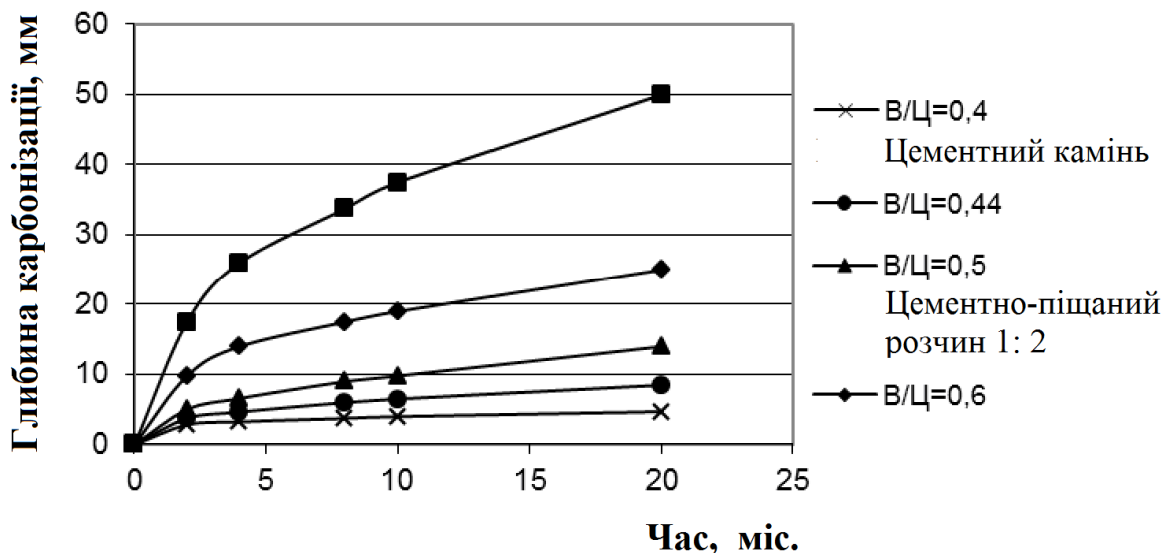


Рис. 2.5. Кінетика карбонізації цементного каменю, цементно-піщаного розчину і бетону

Введення дрібного заповнювача практично не вплинуло на початкову швидкість карбонізації при  $V / Ц = 0,5$ . При збільшенні  $V / Ц$  до 0,6 початкова швидкість зростає в 2,3 рази для розчину і в 4,5 рази для бетону. Коефіцієнт гальмування зменшувався в міру введення заповнювача. Максимальний коефіцієнт гальмування мав чистий цементний камінь. При збільшенні  $V / Ц$  від 0,4 до 0,44 коефіцієнт гальмування чистого цементного каменю зменшився майже в 2 рази (рис. 2.6).

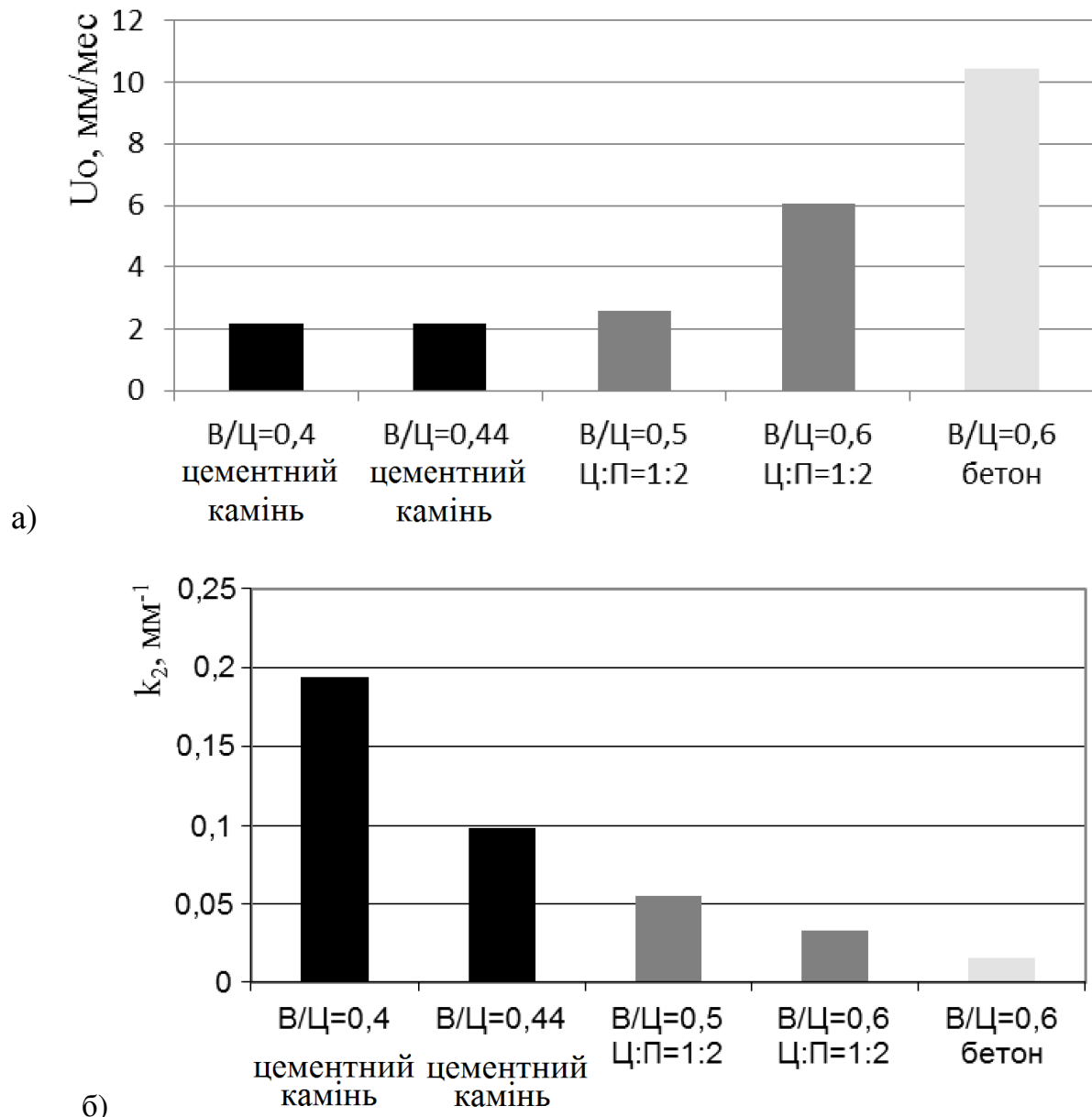


Рис. 2.6. Залежність початкової швидкості (а) і коефіцієнта гальмування (б) карбонізації цементних систем від  $V / Ц$

Там, де спостерігається різкий підйом  $U_0$  (при  $V/D \approx 0,5 \dots 0,6$ ), коефіцієнт гальмування змінюється незначно, спостерігається компенсаційний ефект.

Ступінь карбонізації збільшується при переході від цементного каменю до розчину і бетону. Це обумовлено дифузійними характеристиками цементних систем. Мінімальною проникністю володіє цементний камінь. Введення дрібного заповнювача, а крупного ще більш збільшує провідність контактної зони, що характеризується падінням коефіцієнта гальмування майже в 10 разів. Разом з тим з введенням крупного заповнювача збільшується початкова швидкість в 4...5 разів. Ці дані є доказом того, що введення в цементну систему крупного заповнювача різко знижує корозійну стійкість. Саме заповнювач, точніше контакт його із цементною матрицею бетону, є слабкою ланкою бетону, тому вимагає найпильнішої уваги при дослідженні процесів корозії.

Вплив відносної вологості 75 і 35% на кінетику поглинання вуглекислого газу бетоном показано на рис. 2.7. В даному випадку показником ступеня карбонізації була кількість  $\text{CO}_2$  (мл), поглиненого бетоном.

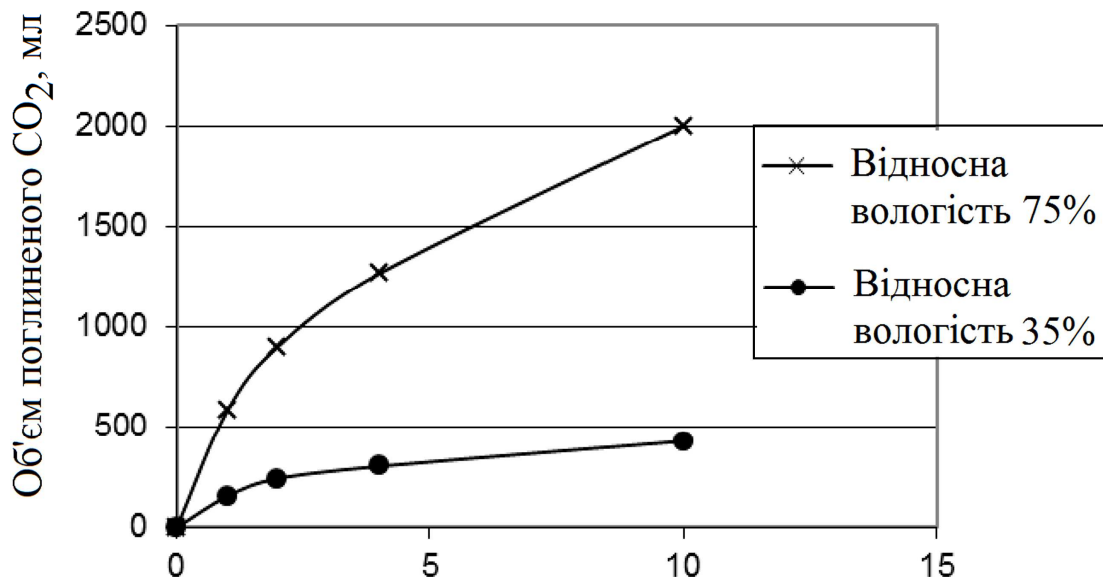
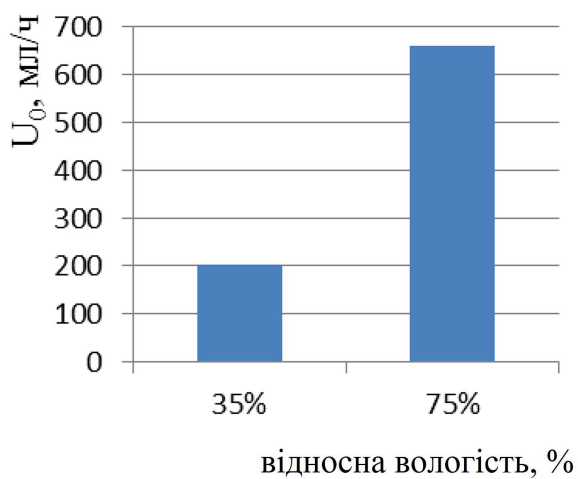


Рис. 2.7. Кінетика поглинання вуглекислого газу бетоном при відносній вологості 75 і 35%

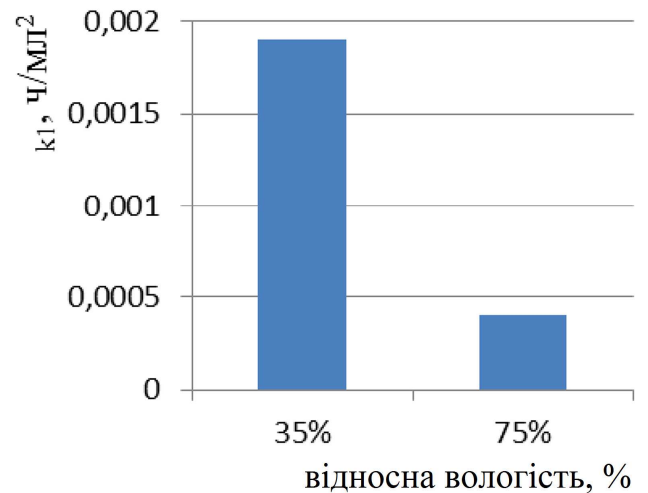
Розрахунок кінетичних констант дозволив встановити, що процес йшов з екстенсивним гальмуванням, коефіцієнти кореляції склали 0,99.

Відносна вологість впливає як на початкову швидкість корозії, так і на

коефіцієнт гальмування протягом всього терміну випробувань. При збільшенні відносної вологості від 35 до 75% початкова швидкість поглинання вуглекислого газу бетоном зростає в 3,25 рази від 203,45 мл /год до 660,79 мл/год (рис. 2.8, а), а коефіцієнт гальмування зменшується в 4,8 рази (рис. 2.8, б). При цьому коефіцієнт гальмування  $k_{\text{гальм}}$  більш чутливий до зміни вологості, ніж початкова швидкість процесу. З плином часу вологість позначається сильніше, ніж в початковий період.



а)



б)

Рис. 2.8. Залежність початкової швидкості (а) і коефіцієнта гальмування (б) поглинання вуглекислого газу бетоном від відносної вологості

Аналіз вуглекислотної корозії був проведений за даними вітчизняних авторів. Показано, що корозія відбувається за внутрішньодифузійною схемою з інтенсивним і екстенсивним гальмуванням. Розраховані чисельні значення кінетичних констант: початкової швидкості і коефіцієнта гальмування. При цьому зі збільшенням В/Ц початкова швидкість зростання глибини карбонізації зростає, а коефіцієнт гальмування – падає. Це обумовлено збільшенням об'єму відкритих капілярних пор в результаті чого збільшується поверхня взаємодії цементного каменю з вуглекислим газом, полегшується доступ  $\text{CO}_2$  до реагуючої поверхні, що прискорює розвиток хімічних реакцій (тобто  $U_0$ ), в той же час ступінь кольматації знижується і гальмування зменшується. Чим нижче В / Ц, тим сильніше виражений кольматуєчий ефект.

Показано, що початкова швидкість корозії і коефіцієнт гальмування інтенсивно змінюються до досягнення водоцементним відношенням певного рівня, після чого при збільшенні В / Ц інтенсивність хімічної взаємодії і дифузійні характеристики матеріалу мало змінюються. При низьких значеннях В / Ц значення карбонізації (коефіцієнта дифузії) бетону практично припиняється.

Встановлено, що ступінь карбонізації при переході від цементного каменю до цементно-піщаного розчину і далі до бетону різко збільшується. Початкова швидкість і коефіцієнт гальмування чутливі до складу матеріалу:  $U_0$  зростає при переході від цементного каменю до цементно-піщаного розчину і далі до бетону під час введення дрібного і крупного заповнювача. У бетону в порівнянні з цементним каменем і розчином початкова швидкість максимальна, а коефіцієнт гальмування – мінімальний. Цементно-піщаний розчин складу 1: 2 карбонізується повільніше, ніж бетон з таким же В / Ц.

Збільшення відносної вологості повітря з 35 до 75% призводить до зростання початкової швидкості в 3 рази і зниження коефіцієнта гальмування в 4,5 рази, так як зі збільшенням вологи в бетоні зростає кількість розчиненого в ній вуглекислого газу.

## 2.2. Корозія в кислотних розчинах

При концентрації розчинів кислот вище 0,0001 Н, практично всі цементні бетони, за винятком кислототривких, швидко руйнуються. Однак при цьому більш стійкими виявляються бетони щільної структури на в'язучій речовині з активними мінеральними добавками.

Дослідження кінетики кислотної корозії цементного каменю і бетону проводилося з використанням даних, отриманих фахівцями з корозії будівельних матеріалів [96...98].

На рис. 2.9 показано вплив концентрації сірчаної кислоти на нейтралізацію цементного каменю. Для аналізу кінетики нейтралізації цементного каменю сірчаною кислотою різної концентрації розраховані кінетичні константи. Розрахунки показали, що кінетичні криві апроксимуються лінійною функцією в координатах  $\tau/l - \tau$  с коефіцієнтом кореляції 0,97...0,99.

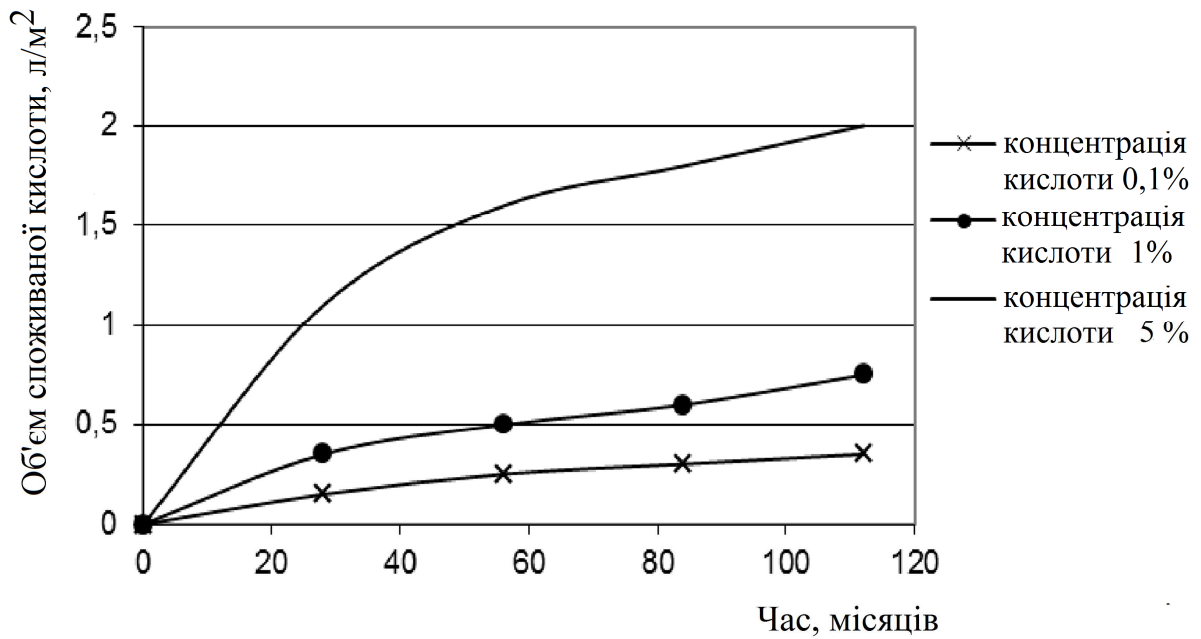


Рис. 2.9. Вплив концентрації сірчаної кислоти на кінетику нейтралізації цементного каменю

Аналіз кінетичних констант показав, що початкова швидкість залежить лінійно від концентрації кислоти, при цьому мінімальна початкова швидкість нейтралізації цементного каменю спостерігалася при впливі на нього сірчаної кислоти концентрації 0,1 % ( $U_0 = 0,01 \text{ міс}^{-1}$ ), а максимальна – при концентрації 5% ( $U_0 = 0,07 \text{ міс}^{-1}$ ) (рис. 2.10).

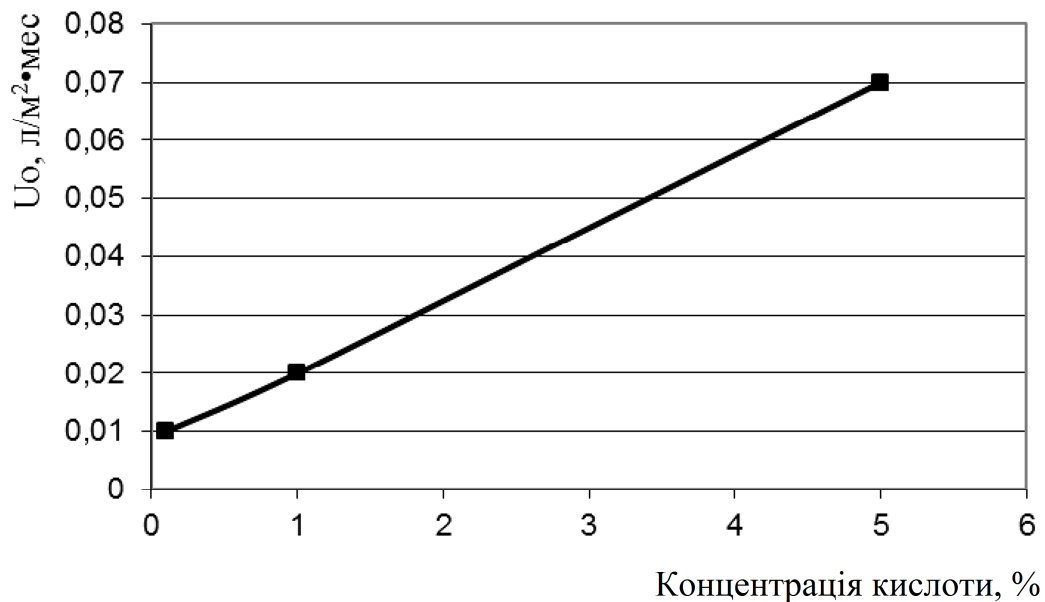


Рис. 2.10. Залежність початкової швидкості поглинання сірчаної кислоти зразками бетону від її концентрації

Коефіцієнт гальмування нейтралізації знижувався в ряду по мірі зростання концентрації 0,1% ... 1% ... 5% (рис. 2.11).

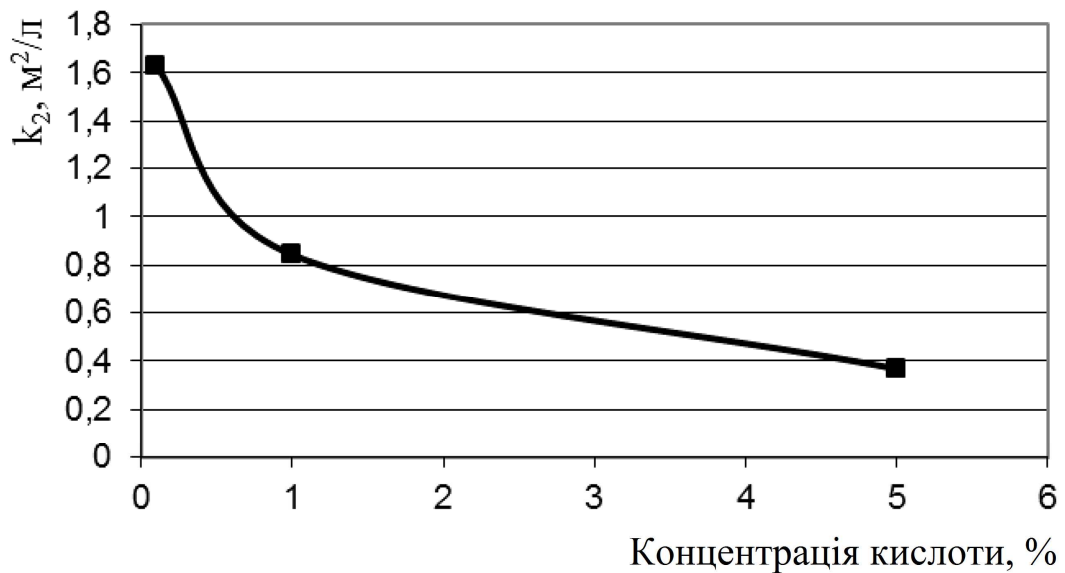


Рис. 2.11. Коефіцієнт гальмування поглинання сірчаної кислоти зразками бетону

Залежність коефіцієнта гальмування від концентрації кислоти носить немонотонний характер. Коефіцієнт гальмування круто падає в області до 1%, потім спостерігається область виполажування, викликана кольматацією. Це обумовлено тим, що реакція сірчаної кислоти з цементним каменем супроводжується утворенням крім гелю кремнійкислоти шару гіпсу, дифузійний опір якого може складним чином залежати від концентрації кислоти.

На рис. 2.12 наведено експериментальні дані щодо впливу концентрації соляної кислоти на кінетику нейтралізації гідроксиду кальцію в цементному камені.

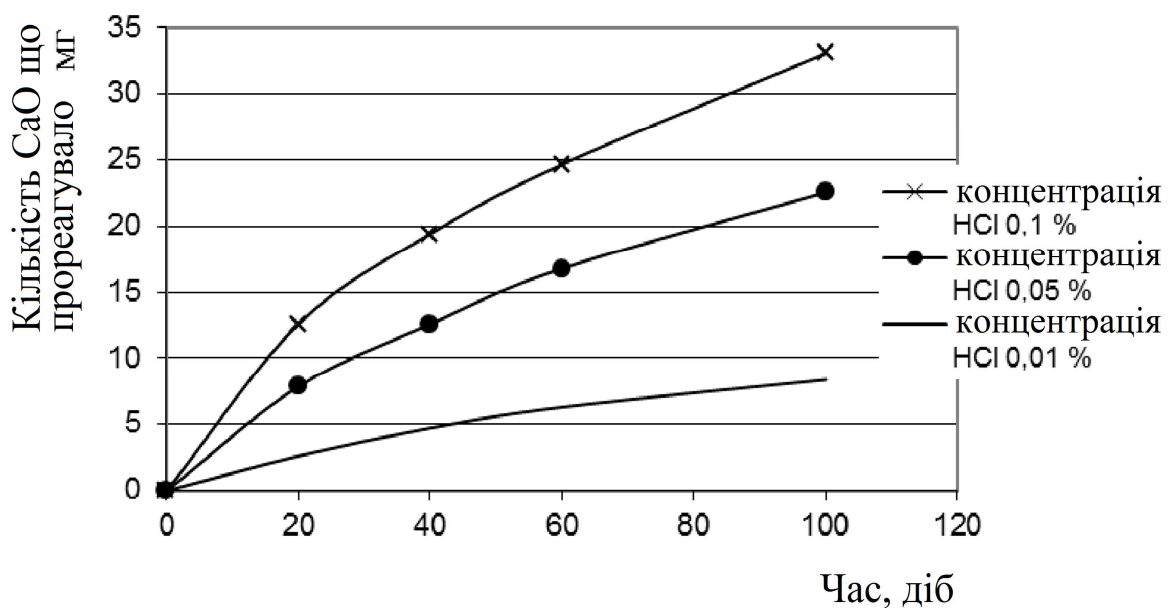


Рис. 2.12. Залежність швидкості корозії цементного каменю від концентрації соляної кислоти



Математична обробка за методом, заснованому на теорії переносу показала, що експериментальні дані апроксимуються лінійною функцією в координатах  $\tau/l - \tau$  з коефіцієнтом кореляції 0,98...0,99. На основі отриманих даних побудовані графіки початкової швидкості  $U_0$  (рис. 2.13) та коефіцієнта гальмування  $k_2$  (рис. 2.14).

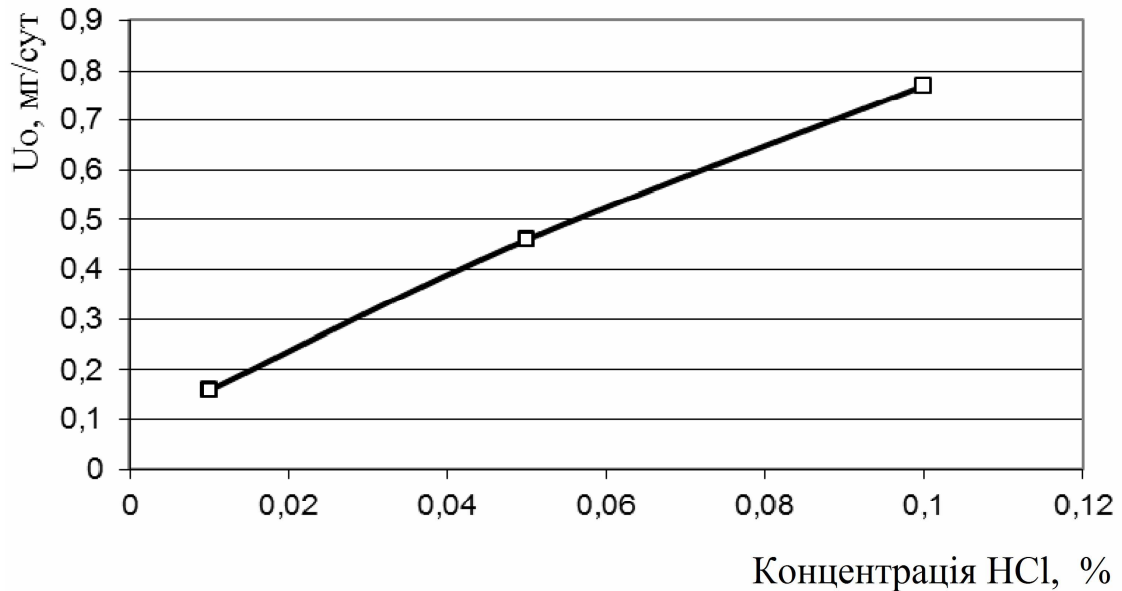


Рис. 2.13. Початкова швидкість корозії цементного каменю

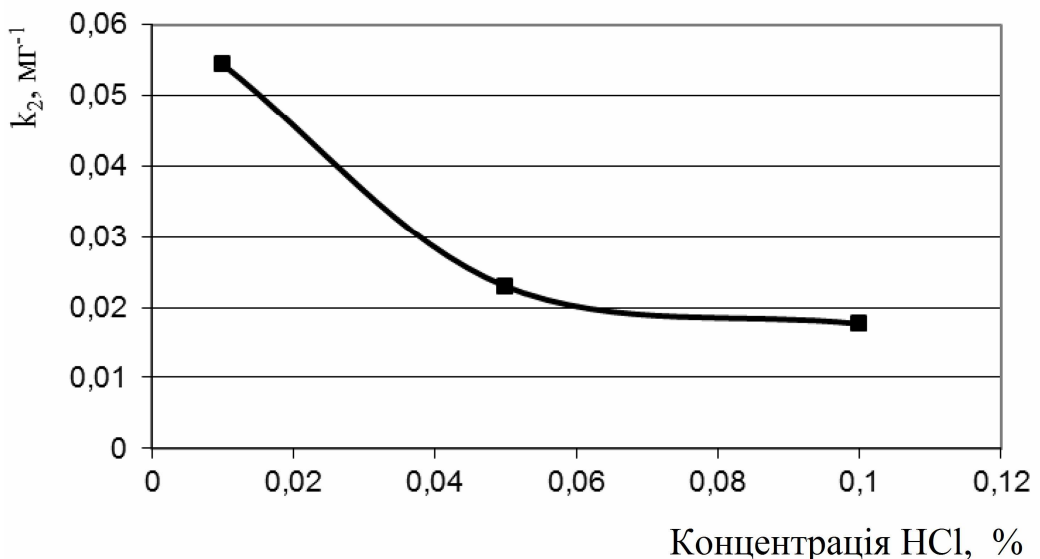


Рис. 2.14. Коефіцієнт гальмування корозії цементного каменю

Аналіз кінетичних констант показав, що мінімальна початкова швидкість нейтралізації гідроксиду кальцію в цементному камені була при впливі на нього соляної кислоти концентрації 0,01 % ( $U_0 = 0,16$  мг/добу), а максимальна – при

концентрації 0,1 % ( $U_0 = 0,76$  мг/добу). Коефіцієнт гальмування нейтралізації знижувався в міру зростання концентрації соляної кислоти: 0,05%...0,01%...0,1%.

Розраховані кінетичні константи показують, що при збільшенні концентрації кислоти на порядок початкова швидкість зростає в 2,5...3 рази, тобто відповідно до закономірностей дифузійної кінетики процесів з постійним коефіцієнтом дифузії. Коефіцієнт гальмування обернено пропорційний концентрації кислоти.

Кислотна корозія цементного каменю йде більш інтенсивно, ніж сольова і вуглекислотна. Це обумовлено тим, що проникнення іона водню в високолужне середовище цементного каменю відбувається досить інтенсивно за естафетним механізмом і гальмується в дуже малому ступені.

Початкова швидкість процесу, так само як і коефіцієнт гальмування в часі, як і в інших видах корозії, більш чутлива до складу в'язучої речовини і агресивного середовища. Коефіцієнт гальмування в соляній кислоті менше, ніж в сірчаній тієї ж концентрації, так як одним з продуктів реакції є хлористий кальцій, розчинність якого становить кілька сотень г / л. У сірчаній кислоті, крім кремнієвої кислоти, утворюється другий слабозчинний продукт корозії – гіпс, тому коефіцієнт гальмування корозії в цій кислоті більше, ніж в соляній. Початкова швидкість процесу корозії в HCl досить незначно перевищує цей показник в сірчаній кислоті. Даний результат добре узгоджується з фізикою процесу, так як реакція взаємодії сильних кислот з гідроксидом кальцію цементного каменю відноситься до числа іонних, які йдуть з великою швидкістю і мало чутливі до складу цементного каменю.

### **2.3. Сірководнева корозія**

Глибоке дослідження сірководневої корозії цементного каменю в нормальних умовах проведено О.І. Грачовою та Е.О. Барбакадзе [99] на малих зразках 1×1×3 см. При цьому досліджувалася динаміка процесів накопичення

продуктів взаємодії сірководню з цементним каменем, що дозволило розрахувати кінетичні константи корозії.

У табл. 2.1 наведені експериментальні дані [99] з кінетики накопичення різних видів сірки в зразках цементного каменю з клінкерних мінералів. Їх аналіз показує, що в зразках переважно накопичується вільна (елементарна) сірка. Сульфатної і сульфідної сірки в них було порівняно мало, за винятком зразків з  $C_4AF$ .

Таблиця 2.1

Вплив вологого сірководню на мономінеральний цементний камінь звичайного тверднення

Склад цементу	Термін перебування, діб	$R_{zg}$ , МПа	Вміст в % сірки			Зовнішній вигляд зразка
			Сульфатної	Сульфідної	Вільної	
$C_3S$	0	10,2	-	-	-	Колір білий, зелений темно-зелений, тріщини, нальоти сірки  Колір майже чорний, збільшення в об'ємі, відкладення сірки
	7	9,6	0,84	1,42	1,6	
	30	-	1,04	2,99	8,17	
	90	-	1,54	3,66	14,3	
$C_2S$	0	11,0	-	-	-	Колір білий світло-зелений зелений, нальоти сірки, інших вимірів немає
	7	9,4	0,8	1,64	2,56	
	30	8,0	1,24	1,85	3,68	
$C_3A$	0	2,5	-	-	-	Колір білий світло-зелений, дрібні тріщини колір темно-зелений, великі тріщини Зразки розсипались
	7	-	0,73	1,12	2,24	
	30	-	0,78	1,66	4,32	
	90	-	0,44	4,76	9,44	
$C_4AF$	0	3,5	-	-	-	Колір коричневий чорний, тріщини, збільшення об'єму Зразки розсипались теж
	7	-	0,65	2,65	17,31	
	30	0,78	7,29	7,29	25,5	
	90	0,7	6,73	6,7	40,7	

Склад цементу	Термін перебування, діб	$R_{зг}$ , МПа	Вміст в % сірки			Зовнішній вигляд зразка
			Сульфатної	Сульфідної	Вільної	
$C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ *	0	5,4	-	-	-	Колір білий світло-зелени тріщини великі поперечні та поздовжні тріщини зразки розсипалися
	7	4,9	11,68	1,46	2,26	
	30	-	10,72	2,81	7,65	
	90	-	10,49	3,44	15,14	
$C_4AF + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ *	0	5,7	-	-	-	Колір коричневий чорний, тріщини, збільшення в об'ємі зразки зруйнувалися
	7	-	6,59	3,76	13,94	
	30	-	5,96	5,52	20,35	
	90	-	5,3	6,78	29,36	

На рис. 2.15 наведені експериментальні дані з кінетики накопичення сірки в зразках цементного каменю з клінкерних мінералів.

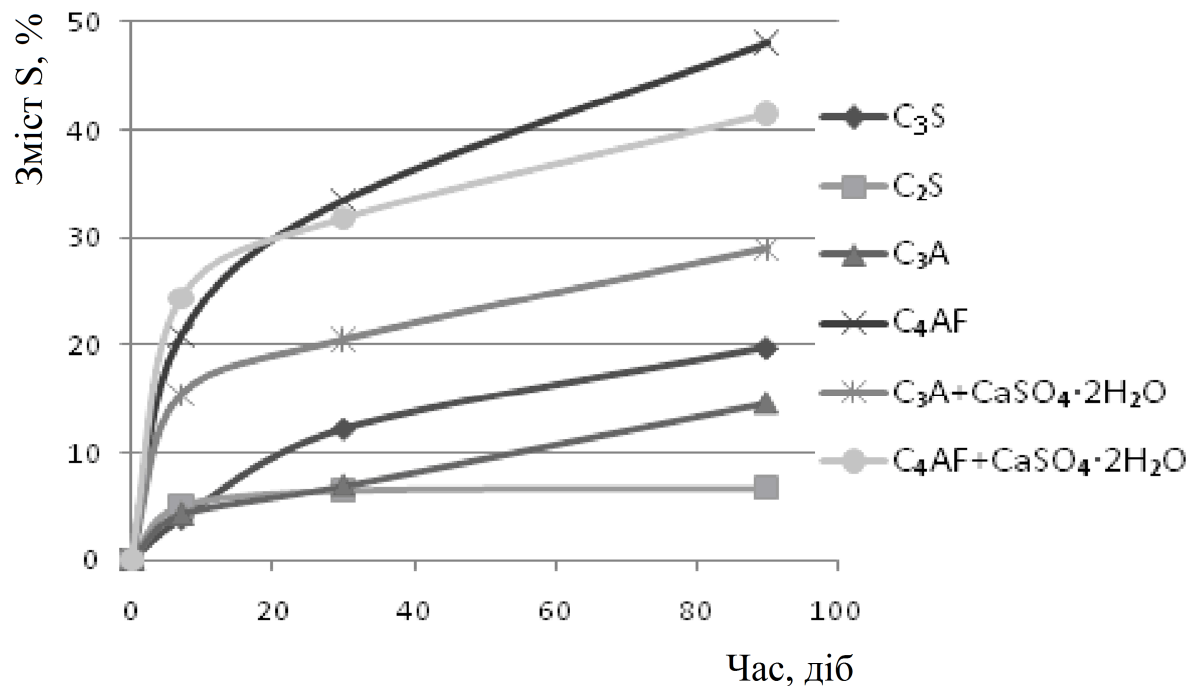


Рис. 2.15. Кінетика накопичення сірки в цементному камені мономінерального складу в середовищі вологого сірководню

У табл. 2.2 наведені результати розрахунку кінетичних констант за рівняннями теорії переносу.

Таблиця 2.2

## Кінетичні константи

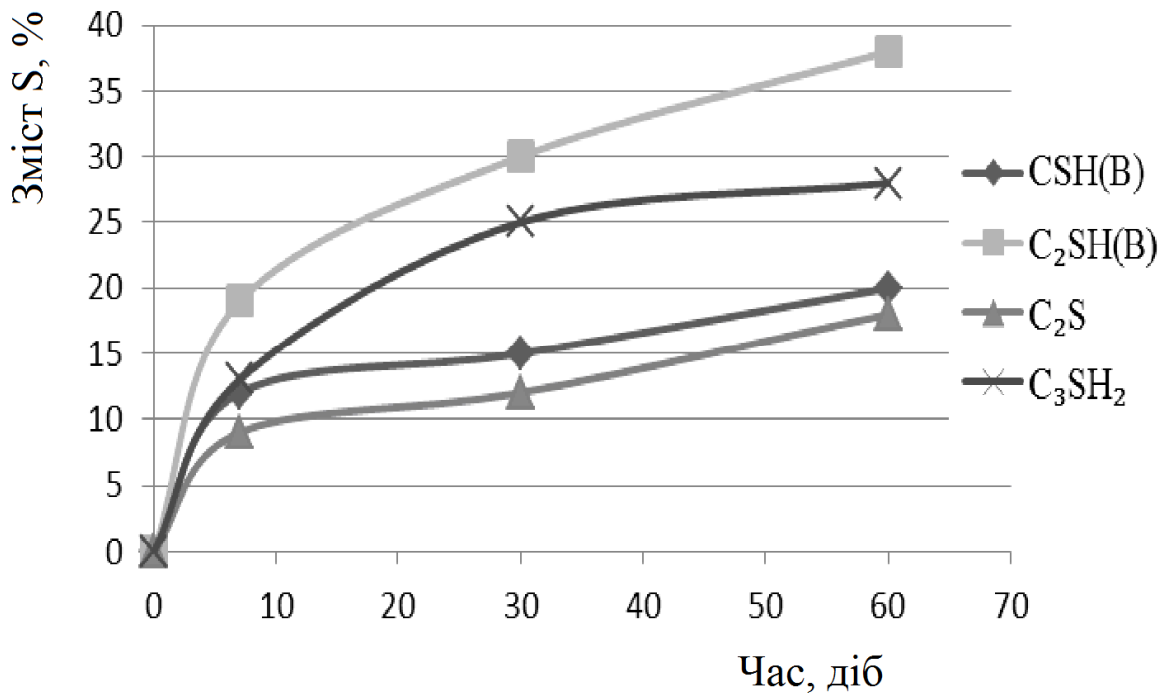
Склад цементного каменю	Початкова швидкість, $U_0$ , %/добу	Коефіцієнт гальмування, $k_2$ , 1/%	Коефіцієнт кореляції, $K_{кор}$
$C_3S$	0,65	0,033	0,99
$C_2S$	3,04	0,145	0,99
$C_3A$	0,5	0,049	0,94
$C_4AF$	3,71	0,018	0,99
$C_3A+CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,77	0,03	0,99
$C_4AF+CaSO_4 \cdot 2H_2O$	5,17	0,022	0,99

На рис. 2.16 (а, б) наведені дані по кінетиці накопичення сірки в зразках різного хімічного складу. Результати обробки цих експериментальних даних наведені в таблиці 2.3.

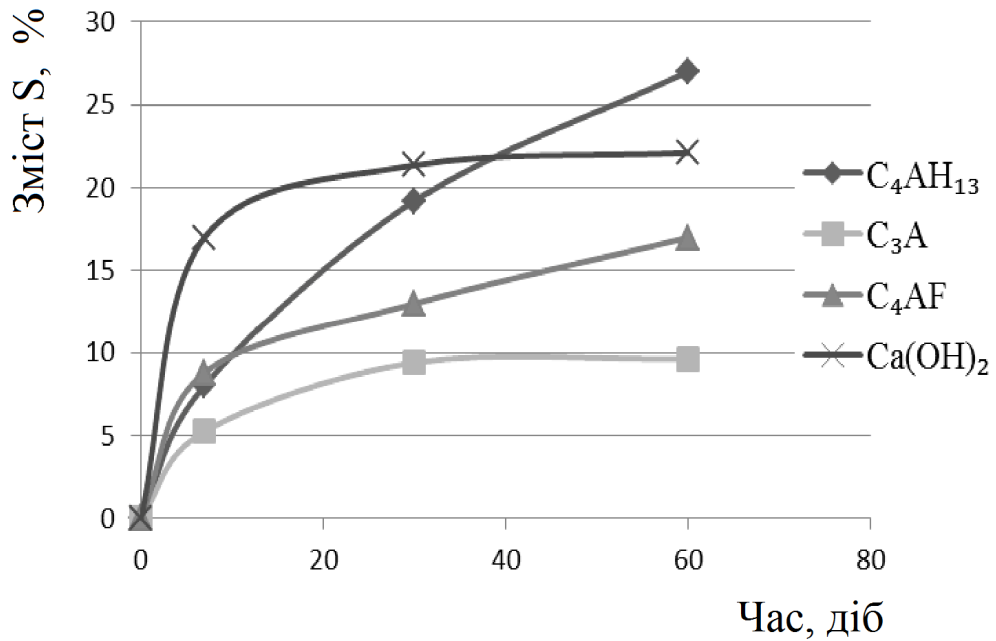
Таблиця 2.3

## Кінетичні константи

Склад цементного каменю	Початкова швидкість, $U_0$ , %/добу	Коефіцієнт гальмування, $k_2$ , 1/%	Коефіцієнт кореляції, $K_{кор}$
$CSH(B)$	2,1	0,043	0,96
$C_2SH(C)$	3,2	0,019	0,97
$C_2S$	1,71	0,045	0,97
$C_2SH_2$	2,97	0,029	1
$C_4AH_{13}$	1,26	0,021	0,98
$C_3A$	1,72	0,093	0,99
$C_4AF$	1,29	0,039	0,93
$Ca(OH)_2$	13,58	0,042	0,99



а)



б)

Рис. 2.16. Кінетика накопичення сірки в зразках цементного каменю мономінерального складу після перебування у вологому сірководні

На основі аналізу кінетичних констант встановлено, що окремі гідратні фази відрізняються як за початковою швидкістю процесу, так і коефіцієнтом гальмування. На прикладі гідросилікатів кальцію чітко простежується

збільшення коефіцієнта гальмування зі зменшенням основності гідратної фази. Серед алюмінатвміщуючи фаз найбільший коефіцієнт гальмування мали зразки з негідратованого  $C_3A$ .

Початкова швидкість процесу накопичення сполук сірки в зразках мало залежить від складу в'язучої речовини, початкова швидкість глибини проникнення розчиненого у воді сірководню в цементний камінь залежить від основності в'язучої речовини та її проникності.

Глибина проникнення розчиненого у воді сірководню в цементний камінь будь-якого складу зростає в часі з меншим коефіцієнтом гальмування, ніж глибина ураження, що, очевидно, обумовлено різною рухливістю іонів, що обумовлюють товщину зон ураження і проникнення.

Значення коефіцієнтів гальмування процесів накопичення елементарної сірки і проникнення сірководню вглиб цементного каменю мало відрізняються між собою. Початкова швидкість накопичення сірки в зразках цементного каменю в кілька разів вище, ніж початкова швидкість просування фронту корозії.

Зі зменшенням основності в'язучої речовини зростає коефіцієнт гальмування процесу корозії. Коефіцієнт гальмування залежить від виду в'язучої речовини, щільності, структурних характеристик, виду заповнювача. Початкова швидкість процесу корозії менш чутлива до складу матеріалу, ніж коефіцієнт гальмування.

#### **2.4. Прогнозування ступеня корозійного пошкодження за результатами короткострокових випробувань**

Перспективним напрямком оцінки в короткі терміни довговічності будівельного матеріалу і терміну служби є розробка способів прогнозування ступеня корозійного пошкодження в задані терміни.

В якості критерію оцінки довговічності цементів в агресивних середовищах фахівці з будівельних матеріалів часто застосовують коефіцієнт стійкості – відношення границі міцності зразків, що знаходяться в агресивному

середовищі, до міцності зразків водного тверднення. Така методика оцінки корозійної стійкості не здатна забезпечити якісне прогнозування процесу корозії в часі, так як міцність змінюється немонотонно. У зв'язку з цим екстраполювати результати визначення міцності цементного каменю в різні терміни в агресивних середовищах важко. З цією метою для розрахунку кінетики корозійних процесів і прогнозування довговічності пропонується використовувати монотонно змінюються в часі показники: глибину проникнення агресивного агента в цементний камінь, зміну лінійних розмірів зразка, зміну речового складу та ін.

Для цього доцільно використовувати рівняння для розрахунку кінетики корозії цементного каменю на основі теорії масообмінних процесів.

Для прогнозування корозійного пошкодження у віддалені терміни необхідно отримати експериментальні дані, у вигляді монотонно мінливих показників за короткостроковий період випробувань. Так, наприклад, за результатами випробувань кінетики нейтралізації бетону вуглекислим газом в залежності від В / Ц (рис. 2.1) в початковий період часу обчислюють кінетичні константи по рівняннях теорії переносу:  $U_0$  – початкову швидкість корозії і  $k_{\text{гальм}}$  – коефіцієнт гальмування, чисельні значення яких наведені на рис. 2.2.

Використовуючи чисельні значення констант, можна розрахувати ступінь корозійного пошкодження через будь-який заданий проміжок часу. Результати розрахунку і ступінь відхилення від експериментальних даних наведені в таблиці 2.4 і на рис. 2.17.

Таблиця 2.4

Глибина карбонізації бетону (мм) в залежності від В / Ц через 1140 діб

В/Ц					
0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,7
експериментальні дані					
4,0	6,2	8,0	9,5	14,0	17,0
розрахункові дані					
3,8	5,94	7,61	9,15	13,69	17,11



Чисельні значення прогнозованої глибини нейтралізації бетону у віддалені терміни, через 1140 діб, наведені в табл. 2.5.

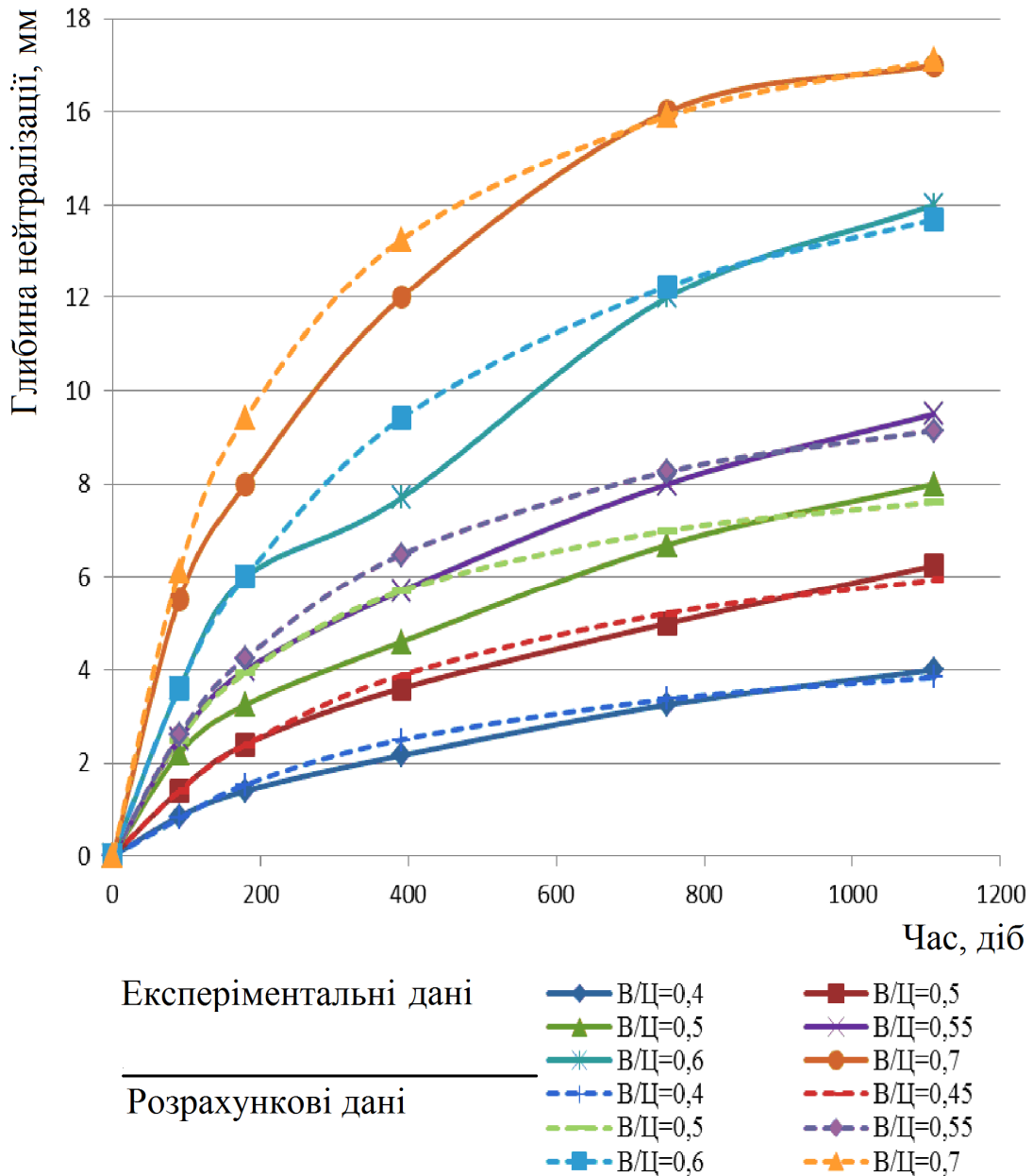


Рис. 2.17. Експериментальні та прогнозовані показники кінетики карбонізації бетону з різним В/Ц

Проаналізувавши розрахункові та прогнозовані значення глибини карбонізації бетону, встановлено, що різниця між ними у віддалені терміни (1140 діб) склала від 0,64 до 5,1%.

Аналогічно виконано розрахунок з прогнозування глибини нейтралізації цементного каменю, розчину і бетону. Для цього за результатами випробувань (рис. 2.5) були проведені розрахунки за рівняннями теорії переносу і обчислені

кінетичні константи, які представлені на рис 2.6. Для прогнозування корозійного пошкодження у віддалені терміни з використанням кінетичних констант, отримані чисельні значення глибини карбонізації. Графічне вираження результатів розрахунку наведено на рис. 2.18.

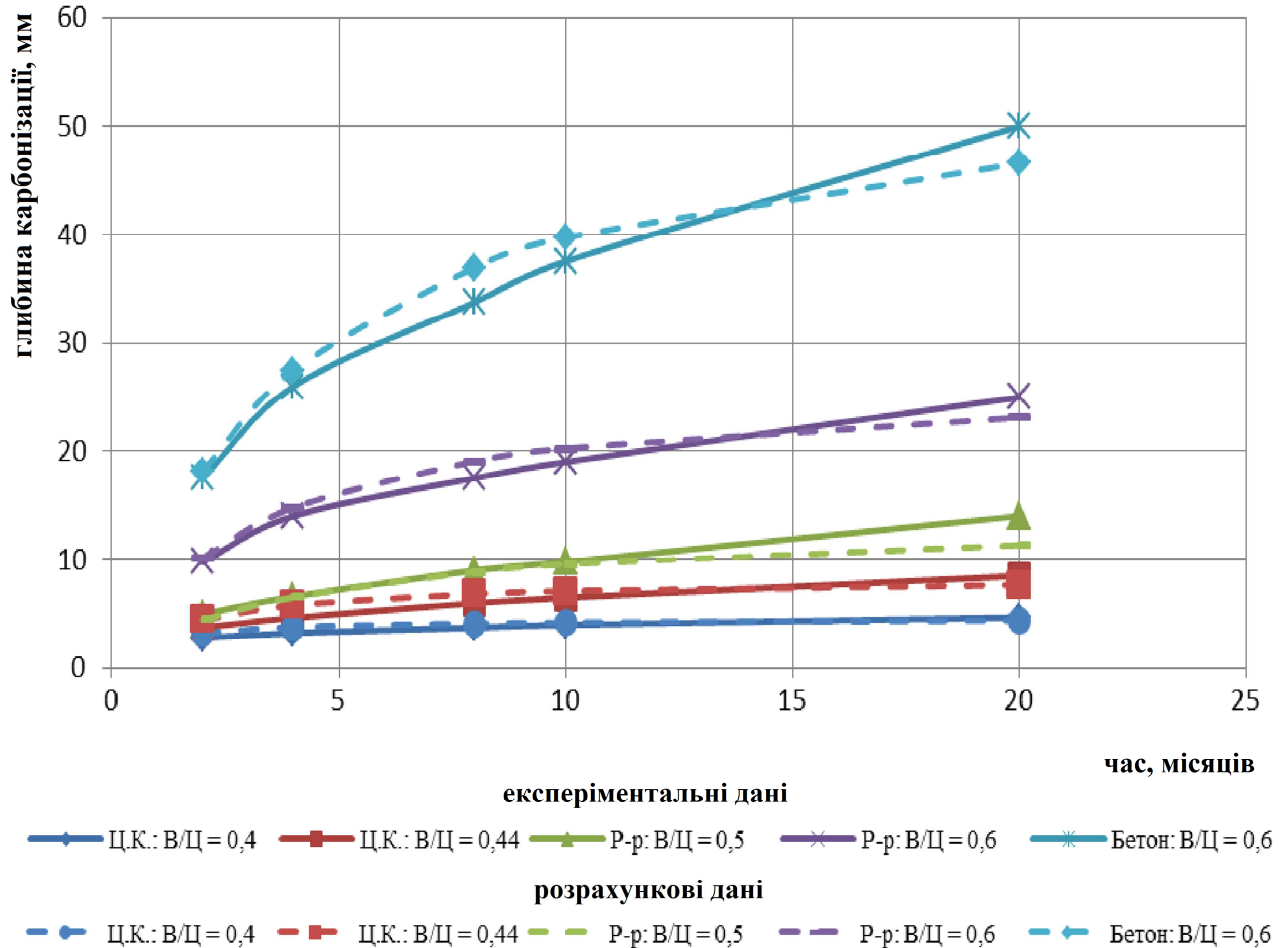


Рис. 2.18. Кінетика карбонізації цементного каменю, цементно-піщаної розчину і бетону

Ступінь відхилення прогнозованих значень від експериментальних через 20 місяців склала від 6,2 до 12,2%.

Таким чином, виконані розрахунки показали, що за допомогою рівнянь для розрахунку кінетики корозії цементного каменю на основі теорії масообмінних процесів можна виконувати прогнозування ступеня корозійного пошкодження, використовуючи кінетичні залежності монотонно мінливих в часі показників корозії: глибини проникнення агресивного агента в цементний камінь, зміни лінійних розмірів зразка, зміни речового складу та ін. При цьому

прогнозований ступінь корозійного ураження за будь-який заданий проміжок часу не перевищує 13%.

### **Висновки по розділу 2**

– Встановлено, що з ростом В / Ц початкова швидкість карбонізації збільшується, а коефіцієнт гальмування знижується. Збільшення відносної вологості повітря з 35% до 75% призводить до зростання початкової швидкості в 3 рази і зниження коефіцієнта гальмування в 4,5 рази. Аналіз кінетики карбонізації цементного каменю, цементно-піщаного розчину і бетону з крупним заповнювачем показав, що при переході від цементного каменю до важкого бетону початкова швидкість процесу  $U_0$  зростає в 4 рази, а коефіцієнт гальмування зменшився майже в 10 разів. Ці дані є прямим доказом того, що введення в цементну систему крупного заповнювача різко знижує корозійну стійкість. Саме заповнювач, точніше контакт його із цементною матрицею бетону є слабкою ланкою бетону, тому вимагає найпильнішої уваги при дослідженні процесів корозії.

– Кислотна корозія цементного каменю йде більш інтенсивно, ніж сольова і вуглекислотна. Це обумовлено тим, що проникнення іона водню в високолувне середовище цементного каменю відбувається досить інтенсивно за естафетним механізмом і гальмується в дуже малому ступені. Початкова швидкість процесу мало залежала від концентрації кислот і складу цементної системи. Коефіцієнт гальмування в часі також, як і в інших видах корозії більш чутливий до складу в'язучої речовини і агресивного середовища. Коефіцієнт гальмування в соляній кислоті менше, ніж в сірчаній тієї ж концентрації, так як продуктом реакції є хлористий кальцій, добре розчинний у воді. У сірчаній кислоті крім кремнієвої кислоти утворюється другий слабкорозчинний продукт корозії – гіпс, тому коефіцієнт гальмування корозії в цій кислоті більше, ніж в соляній. Початкова швидкість процесу корозії в HCl досить незначно перевищує цей показник в сірчаній кислоті. Даний результат добре узгоджується з фізикою процесу, так як реакція взаємодії сильних кислот з

гідроксидом кальцію цементного каменю відноситься до числа іонних, які йдуть з великою швидкістю і мало чутливі до складу цементного каменю.

– Глибина проникнення розчиненого у воді сірководню в цементний камінь будь-якого складу зростає в часі з меншим коефіцієнтом гальмування, ніж глибина ураження, що, очевидно, обумовлено різною рухливістю іонів, що обумовлюють товщину зон ураження і проникнення. Значення коефіцієнтів гальмування процесів накопичення елементарної сірки і проникнення сірководню вглиб цементного каменю мало відрізняються між собою. Початкова швидкість накопичення сірки в зразках цементного каменю вище, ніж початкова швидкість просування фронту корозії.

– Зі зменшенням основності в'язучої речовини зростає коефіцієнт гальмування процесу корозії. Коефіцієнт гальмування залежить від виду в'язучої речовини, щільності, структурних характеристик, виду заповнювача. Початкова швидкість процесу корозії менш чутлива до складу матеріалу, ніж коефіцієнт гальмування.

– За допомогою рівнянь для розрахунку кінетики корозії цементного каменю на основі теорії масообмінних процесів можна виконувати прогнозування ступеня корозійного пошкодження за будь-який заданий проміжок часу, або можна розрахувати час, за який ступінь корозійного пошкодження досягне заданого значення. Для цього в якості критерію корозійного пошкодження необхідно використовувати показники корозії, що монотонно змінюються в часі: глибину проникнення агресивного агента в цементний камінь, зміну лінійних розмірів зразка, зміна речового складу та ін. При цьому прогнозований ступінь корозійного пошкодження не перевищує 13%.

## РОЗДІЛ 3

### ВПЛИВ ВИДУ ЗАПОВНЮВАЧА НА КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ БЕТОНУ

#### 3.1 Теорія зчеплення заповнювачів з цементним каменем

Теорія бетону та залізобетону передбачає існування фізичних сил тертя між цементної матрицею і крупним заповнювачем, обумовлених стягінням цементного каменю через його усадки, а також локальних ділянок хімічного зчеплення і донорно-акцепторної взаємодії. Для досить повної реалізації сил адгезії і тертя, необхідно забезпечити досить щільний контакт поверхонь в'язучої речовини і заповнювача в бетонах або, в загальному вигляді, міжфазних поверхонь штучного будівельного конгломерату [100, 101].

Як відомо, марка за міцністю у крупного заповнювача важких бетонів зазвичай значно вище, ніж у цементно-піщаної матриці. Ще слабкіше міцність контакту в'язучої частини важких бетонів до крупного заповнювача, тому саме контактна зона є зазвичай слабкою ланкою штучних будівельних конгломератів [102, 103]. У зв'язку з цим надзвичайно важливим напрямом поліпшення будівельно-технічних властивостей і підвищення довговічності є посилення зв'язку в'язучої речовини і заповнювача.

У бетонознавстві передбачається, що однією з причин досить щільного прилягання в'язучої речовини до заповнювача і арматури є наявність сил стягіння, обумовлених усадковими деформаціями, однак не всі фахівці згодні з наявністю таких сил [104]. Велику роль відіграє забезпечення оптимальної товщини цементно-піщаної оболонки (кільця) навколо частинок крупного заповнювача з метою зменшення тріщиностійкості цього кільця через тангенціальну складову власних деформацій і напружень при усадці.

На основі теорії Ламі запропоновані рівняння для розрахунку радіальних і тангенціальних деформацій при усадці:

$$\sigma_r = \frac{\Delta \varepsilon \left(1 - \frac{a^3}{b^3}\right)}{\frac{1}{2E_2} \left[ \left(2\frac{a^3}{b^3} + 1\right) - \mu_2 \left(4\frac{a^3}{b^3} - 1\right) \right] + \frac{1}{E_1} \left(1 - \frac{a^3}{b^3}\right) (1 - 2\mu_2)}, \quad (3.1)$$

$$\sigma_\tau = \frac{-\Delta \varepsilon \left(2\frac{a^3}{b^3} + 1\right)}{\frac{1}{E_2} \left[ \left(2\frac{a^3}{b^3} + 1\right) - \mu_2 \left(4\frac{a^3}{b^3} - 1\right) \right] + \frac{2}{E_1} \left(1 - \frac{a^3}{b^3}\right) (1 - 2\mu_1)}, \quad (3.2)$$

де  $E_2$  – модуль пружності цементного каменю;

$E_1$  – модуль пружності заповнювача;

$\mu_2$  та  $\mu_1$  – коефіцієнти Пуассона відповідно цементного каменю та заповнювача;

$a$  – радіус зерна заповнювача;

$b$  – радіус зерна заповнювача із цементною оболонкою.

На схемі (рис. 3.1) показано напрямки дії радіальної і тангенціальної усадочних деформацій в бетоні, виготовленому з рядового усадочного цементу.

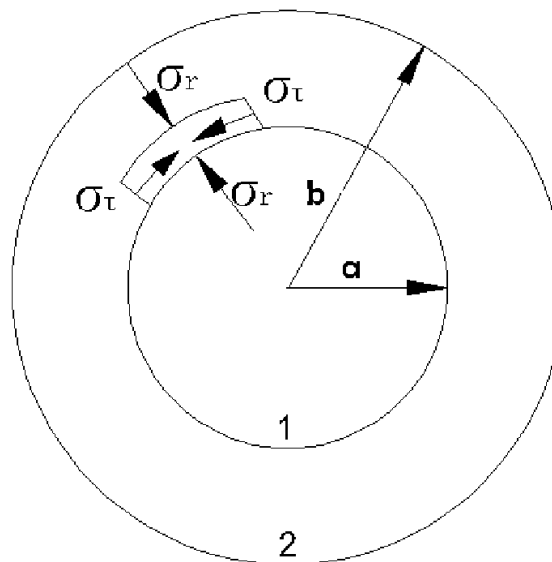


Рис. 3.1. Схема деформацій цементного каменю при усадці:

1 – заповнювач; 2 – цементний камінь

При розширенні, як було показано [100] в рівнянні (3.1)  $\sigma_r < 0$ , а в рівнянні (3.2)  $\sigma_\tau > 0$ . При усадці рядового цементу, коли  $a$  прагне до  $b$ , товщина кільця

прагне до 0 (рис. 3.1), тангенціальна складова стає дуже великою, що призводить до появи в камені великих розтягуючих напруг, що викликають поперечні тріщини та це підтверджується виконаними дослідженнями [100]. Якщо навпаки,  $\alpha$  прагне до 0, то зчеплення заповнювача з цементним матрицею бетону зменшується.

З формули Ламі слід, що тангенціальні напруги в цементному кільці нормальної форми більше, ніж радіальні, тому вони і зумовлюють появу сил стягнення, що викликають досить щільне обтиснення заповнювача внутрішньою поверхнею цементної оболонки.

Ці дані становлять інтерес, пов'язаний з розширенням цементів в агресивних середовищах, що дозволяє зробити важливий висновок: щоб зменшити тангенціальні напруги, що викликають розтріскування оболонки і контактної зони, необхідно зменшувати усадочні деформації цементно-піщаної складової бетону. Для цього доцільно вводити тонкомолоті мінеральні добавки кварцу, відсіву дроблення граніту, вапняку та ін. Цей прийом дозволяє зменшувати усадочні напруги і підвищувати корозійну стійкість при введенні мінеральних добавок навіть в невеликій кількості. Для портландцементу краще застосовувати мінеральні добавки, які мають позитивний електроповерхневий заряд, а саме вапняк, який сильніше зменшує усадочні деформації. Однак надмірна кількість мінеральних добавок здатна знижувати міцність і підвищувати пористість цементного матриці бетону [105, 106]. Тому доцільно обмежити кількість добавок 10...20%.

У роботах [107...109] наведені результати розрахунків власних деформацій цементного каменю і бетону. При цьому використовувався запропонований Ламі розрахунок пружних деформацій і напружень суцільного середовища. Результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними. У згаданих дослідженнях розглядалися лише тангенціальні напруги, а радіальні не враховувалися. Це сильно збіднило результативність досліджень і не дозволило отримати практично важливі результати.

В роботі Рахімбаєва Ш.М. [100] розглянуті фактори, що впливають на

зчеплення в'язучої речовини з заповнювачем, тим самим дозволяють поліпшити фізико-механічні властивості штучного будівельного конгломерату шляхом посилення міжфазних зв'язків в них.

Міцність зчеплення являє собою напругу контакту двох поверхонь при відриві їх один від одного дотичним (тангенціальним) навантаженням. Міцність адгезії можна визначити шляхом відриву поверхні одного матеріалу від іншого нормально прикладеним навантаженням. Міцність зчеплення визначається сумою адгезії і тертям поверхонь.

Досліджено зчеплення [100], обумовлене адгезією і тертям цементного каменю кільцеподібної форми з зовнішньою і внутрішньою поверхнями. Для цього в зазор між двома циліндрами заливали цементно-піщаний розчин 1:3 з  $V/D = 0,4$ , при цьому внутрішнє кільце моделює крупний заповнювач круглої форми, а зовнішнє – поверхню сусіднього зерна заповнювача. Силу зчеплення визначали на затверділих зразках при  $t = 80^{\circ}\text{C}$  в гарячій воді. Для цього по-окремо видавлювали внутрішній і зовнішній циліндр тангенціально прикладеним навантаженням. Нижче наведені схеми, що відображають результуюче дію сил усадки (рис. 3.2).

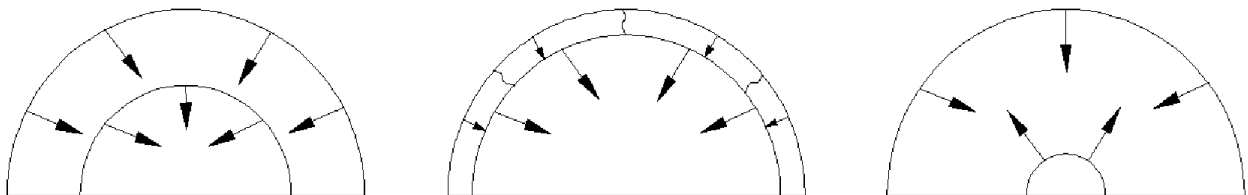


Рис. 3.2. Вплив форми кільця на напрямок власних усадочних деформацій цементного каменю

Встановлено, що зчеплення цементного каменю зі звичайного усадочного портландцементу з внутрішньою поверхнею завжди було більше, ніж з зовнішньою, що узгоджується з формулою Ламі. Це обумовлено усадковими деформаціями в'язучої речовини і пов'язаною з цим появою сил стягнення. Цікаво, що при дуже великій товщині цементного кільця і малому внутрішньому радіусі циліндра цементне кільце відставало від внутрішньої



поверхні, спостерігалось збільшення радіусу внутрішнього кільця, або «негативне зчеплення». Зчеплення цементного кільця з внутрішньою і зовнішньою поверхнями циліндрів ставало рівним нулю і при дуже малій товщині цементного кільця, тобто при малому відношенні  $R:r$ . При цьому на зразках з'являлися поперечні тріщини.

На цементному камені складу, що розширюється, результати по визначенню зчеплення були іншими. Встановлено, що зчеплення цементів, що розширюються, із зовнішньою поверхнею більше, ніж з внутрішньою. У всіх експериментах з цементом, що розширюються, спостерігалось збільшення зовнішнього діаметра кільця. Що ж стосується внутрішнього діаметра, то його поведінка залежало від товщини кільця. При невеликій товщині внутрішній радіус зростає. Якщо ж внутрішній радіус був дуже малий (близько  $R:r=5:1...10:1$ ), то спостерігалось обтиснення внутрішньої поверхні через зменшення радіуса внутрішнього кільця.

Таким чином, усадка цементного каменю за величиною і напрямком сильно залежала від форми кільця, тобто співвідношення зовнішнього ( $d_n$ ) і внутрішнього діаметрів ( $d_v$ ).

В роботі [110] розглянуто вплив на деформації цементного каменю величини діаметра цементної оболонки навколо зерен крупного заповнювача, що кілька ускладнило висновок результатів роботи. У зв'язку з цим нижче запропонований видозмінений висновок з використання радіусів цементного кільця.

При відношенні зовнішнього діаметра цементного кільця до внутрішнього, що не перевищує 2...4, зчеплення каменю з внутрішньою поверхнею завжди більше, ніж із зовнішньою (для звичайного усадочного цементу). Усадка і зумовлені нею власні напруги є векторними величинами, чисельне значення і напрямки яких залежать від співвідношення висоти зразка, внутрішнього і зовнішнього діаметра кільця. При розгляді плоскої задачі основну роль відіграє останній показник.

Радіальна складова пружною усадки дорівнює:

$$\Delta L_{рад} = (r_n - r_v) \varepsilon_{рад} \quad . \quad (3.3)$$

Тангенціальна складова пружної усадки по внутрішній і зовнішній поверхням цементного кільця дорівнює відповідно:

$$\Delta L_{рад\ v} = 2\pi r_v \cdot \varepsilon_{тан} \quad \text{и} \quad \Delta L_{рад\ n} = 2\pi r_n \cdot \varepsilon_{тан} \quad , \quad (3.4)$$

де  $\varepsilon_{рад}$  та  $\varepsilon_{тан}$  – питома усадка на одиницю товщини або довжини цементного кільця;

$r_n$  та  $r_v$  – зовнішній і внутрішній радіус цементного кільця. Очевидно, що питома усадка за довжиною трохи більше, ніж за товщиною, але для спрощення завдання приймемо  $\varepsilon_{рад} \approx \varepsilon_{тан}$ . Розглянемо:

$$\frac{\Delta L_{рад\ v}}{\Delta L_{рад}} = \frac{2\pi r_v \cdot \varepsilon_{тан}}{(r_n - r_v) \varepsilon_{рад}} \quad (3.5)$$

$$\frac{\Delta L_{рад\ n}}{\Delta L_{рад}} = \frac{2\pi r_n \cdot \varepsilon_{тан}}{(r_n - r_v) \varepsilon_{рад}} \quad , \quad (3.6)$$

де  $\Delta L_{тан\ v}$  – тангенціальна усадка по внутрішній поверхні цементного кільця,

$\Delta L_{тан\ n}$  – тангенціальна усадка по зовнішній поверхні цементного кільця.

Звідси:

$$\frac{\Delta L_{рад\ v}}{\Delta L_{рад}} = \frac{2\pi r_v}{(r_n - r_v)} \quad (3.7)$$

$$\frac{\Delta L_{рад\ n}}{\Delta L_{рад}} = \frac{2\pi r_n}{(r_n - r_v)} \quad (3.8)$$

Очевидно, що  $2\pi r_n$  завжди більше, ніж  $(r_n - r_v)$ , тому цементне кільце при усадці завжди буде відставати від зовнішньої поверхні, яка з ним контактує.

При збільшенні внутрішнього радіусу цементного кільця, тобто відношення  $2\pi r_n / (r_n - r_v)$  понад допустиму границю тангенціальна складова

власних напружень зростає настільки, що відбувається розрив його суцільності, тобто поява на ньому великих, видимих неозброєним оком поперечних тріщин. Чим менше товщина кільця при постійному зовнішньому діаметрі, тим більше на ньому усадочних тріщин. Саме це призводить до того, що занадто сильне зменшення товщини цементної оболонки навколо арматури і зерен заповнювача знижує зчеплення між ними. Очевидно, що чим менше вологість навколишнього середовища, тим сильніше цей фактор впливає на фізико-механічні характеристики і тріщиностійкість бетонів.

Якщо товщина цементного кільця приблизно дорівнює його довжині по внутрішній поверхні при досить малому значенні  $r_v$ , то має місце:  $2\pi r_v = (r_n - r_e)$ , тобто  $r_n = 7,28 r_e$ . З цього виходить, що при  $r_n \approx 7,28 r_e$  цементне кільце не створює ніякого тиску на укладене в нього тіло, а при  $r_n > 7,28 r_e$  воно і зовсім відстає від нього, тобто спостерігається «негативне обтиснення» заповнювача, що було вперше описано в роботі [115].

В роботі А.І. Булатова і А.Л. Відовського [104] відношення діаметра датчика власних напружень цементного кільця до зовнішньому діаметру зразка останнього було близько до зазначеної величині. Ці автори поставили під сумнів можливість обтиску зерен заповнювача і арматури цементним каменем. У роботах [100, 111...113] ці результати повністю спростовуються.

Розрахунок показує, що чим менше  $r_n - r_e$ , тобто товщина цементного кільця, тим більше сили стягіння. Однак при занадто малій товщині цементного кільця тангенціальні розтягуючі сили стягіння стають занадто великими і можуть викликати розтріскування цементного каменю.

Найменші деформації і баланс радіальних і тангенціальних деформацій і напружень цементної матриці з зануреним в нього тілом круглої форми спостерігається при  $(r_n - r_e)/r_e = 0,3...0,4$ .

Викладені теоретичні міркування якісно узгоджуються з експериментальними даними про те, що максимальна міцність бетонів спостерігається при оптимальній товщині в'язучої речовини навколо зерен

крупного заповнювача, що дорівнює  $(R - r)/r = 0,2...0,25$  [102]. Усадкові деформації, посилюючи зчеплення в'язучої речовини з однією часткою заповнювача, можуть викликати ослаблення зв'язку з іншою, сусідньою, або викликати появу тріщин в самій в'язучій речовині. У зв'язку з цим найкращим є безусадкова в'язуча речовина. Фактори, що впливають на адгезію в'язучого з заповнювачем, розглянуті в роботах [114...117].

З викладеного випливає, що власні деформації усадки і розширення можуть грати як позитивну, так і негативну роль. При правильному проектуванні складу і умов формування штучного будівельного конгломерату вони можуть набувати виключно високу міцність, унікальні деформативні властивості і корозійну стійкість.

На практиці в реальних бетонах максимальне число тріщин спостерігається на ділянках з найбільшим відношенням довжини до товщини. У бетоні з заповнювачем обкатаної форми, в залежності від способу упаковки зерен заповнювача, на їх стиках утворюються пустоти з цементної матриці, мають трикутну або чотирикутну форму з гострими краями. Саме в останніх буде відбуватися зародження і розвиток усадочних мікро- і макротріщин, так як розтягуючі власні деформації і напруги будуть більше, ніж в прошарках між двома зернами заповнювача.

Звідси випливають такі висновки. Однією з причин падіння міцності бетонів при зменшенні витрат розчинної складової бетону і, відповідно, товщини цементно-піщаної оболонки (кільця) навколо частинок крупного заповнювача є зменшення тріщиностійкості цього кільця через надмірне зростання тангенціальної складової власних деформацій і напружень при усадці. У зв'язку з цим в бетонах, які тверднуть на повітрі, має дотримуватися максимально допустиме співвідношення П:Ц, а також П:Щ. Зменшення цих показників чинить менший негативний вплив на фізико-механічні властивості при твердненні у воді в порівнянні з повітряно-вологим твердненням.

Чим більше усадка цементу, тим більше негативний вплив на його стійкість робить зменшення товщини цементної оболонки, тому необхідно

підвищувати товщину оболонки. У малоусадочного цементу оболонки можуть бути менше.

Місцем максимальної концентрації власних напружень в структурі важкого бетону, що твердне у волого-повітряних умовах, є гострі кути на зернах заповнювача, а також стики між частинками останніх. При дуже ретельній кубічній упаковці зерен крупного заповнювача цей елемент структури на площині має чотирикутну форму, а гексагональній – трикутну. Цементно-піщаний розчин в першому випадку, мабуть, менш тріщиностійкий.

Для зменшення утворення тріщин цементно-піщаного елемента в місцях стику частинок заповнювача доцільно застосувати іншу, меншу за розміром фракцію, що забезпечує її щільну упаковку з урахуванням наявності на них цементно-піщаної оболонки. Як впливає з [118], відношення діаметра цієї фракції до найбільшої має бути  $\approx 1:7$ .

При використанні в важких бетонах крупного заповнювача безперервної гранулометрії, максимальна кількість усадочних тріщин утворюється там, де тангенціальні складові усадочних напруг мають найбільше чисельне значення, тобто навколо найбільших зерен заповнювача, а також в місцях, де товщина оболонки в'язучої речовини навколо частинок заповнювача мінімальна.

Викладені вище закономірності, що відносяться до важких бетонів з крупним заповнювачем, до бетонів з фіксованим крупним заповнювачем, бутобетонів, мабуть, справедливі і по відношенню до дрібнозернистих бетонів.

### **3.2 Способи посилення зчеплення наповнювачів із цементною матрицею бетону**

Контактна зона між цементною матрицею і заповнювачем в важких бетонах звичайного складу є каналом, по якому всередину виробів проникають агресивні агенти: гази, іони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  та ін. Посилити зчеплення можна за рахунок забезпечення хімічного та фізичного зрощення поверхневих шарів заповнювача із цементною матрицею бетону.

У зв'язку з цим, одним з ефективних способів підвищення довговічності бетонів є використання активних наповнювачів, які взаємодіють із цементною матрицею з тих або інших механізмів, що зменшує провідність контактної зони для агресивних компонентів зовнішнього середовища.

На основі аналізу експериментальних даних запропоновано класифікацію активних наповнювачів за механізмом їх взаємодії із цементною матрицею бетону.

I тип – хімічно-активні наповнювачі, які вже в нормальних умовах реагують з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що містяться в капілярно-пористому середовищі виробів, з утворенням гідросилікатів Ca, що супроводжується зрощенням заповнювачів і цементної матриці і повною ліквідацією зазорів між ними. До них відносяться заповнювачі з доменного гранульованого і паливного шлаків, глієжів, перліту, нефелінвміщуючих порід та ін.

II тип активних наповнювачів характеризується підвищеною пористістю поверхневих шарів. Завдяки цьому на ранніх стадіях тверднення бетону відбувається проникнення найбільш дисперсних фракцій в'язучої речовини на глибину принаймні десятків мікрметрів всередину заповнювача і утворення додаткових зв'язків цементної матриці бетону з поверхнею останнього. Це істотно зменшує проникність контактного шару і сприяє посиленню зчеплення, збільшення сили відриву цементного каменю від заповнювача і зростання довговічності виробів. До числа таких наповнювачів відносяться керамзит, різновиди вапняку з підвищеною пористістю, бетонний лом та ін. Ефективність активних заповнювачів II-го типу менше, ніж I-го, однак вони більш доступні.

Деякі заповнювачі не є активними по відношенню до цементного каменю, але при взаємодії з агресивним середовищем набувають здатність до кольматації не тільки пор, але і всієї поверхні, тим самим набувають здатність підвищувати стійкість виробів і захищати від агресивного середовища (відвальні шлаки з  $M_o > 0,6 \dots 0,7$ , волластонітовий заповнювач). Волластоніт, нефелін та ін., розчиняючись в кислотах, сильно підвищують кислотостійкість в концентрованих розчинах сірчаної, соляної, азотної кислот. Такі заповнювачі

можна використовувати при впливі розчинів сильних кислот високих концентрацій ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  і ін.).

Зазначена класифікація відноситься до формування бетону при нормальних умовах. При автоклавній обробці переважна більшість заповнювачів, зокрема, що містять кремнезем, кварц, польовий шпат, слюди (основні компоненти граніту), а також мінерали, що входять до складу доменного гранульованого шлаку, набувають властивостей активного заповнювача і поводяться як знаповнювачі I-го типу.

Деякі наповнювачі із зазначених типів активно взаємодіють з супер- і гіперпластифікаторами, викликають їх адсорбцію на своїй поверхні, і завдяки цьому знижують водопотребу бетонної суміші. Це підсилює обтиснення наповнювачів цементної матрицею бетону і підвищує тріщиностійкість її під впливом атмосферних факторів і зовнішніх навантажень.

У книзі [119] показано, що заповнювачі, в залежності від фазового складу і генезису, роблять різний вплив на процеси структуроутворення бетону. Більшість гірських порід, і відповідно наповнювачів з них, виявляють різну реакційну здатність по відношенню до цементному каменю (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

## Активність гірських порід

Породи	Мінеральний склад	Активність		Розчинний кремнезем, ммоль/л
		За поглинанням вапна з розчину, мг/г	За набухливістю, см <sup>3</sup>	
Граніт	Ортоклаз, плагіоклаз, кварц та біотит	-	-	-
Гранодіорит	Польові шпати, кварц, рогова обманка и біотит	-	-	-
Перліт	Склофаза(96%), плагіоклаз, лімоніт, біотит, кварц	100,5	12	97,21
Обсидіан	Склофаза (97%), плагіоклаз, кварц, магнетит	96	9	72,31
Ліпарит	Склофаза(10%), польові шпати, кварц, рогова обманка, біотит	25,48	4,5	33,29

Породи	Мінеральний склад	Активність		Розчинний кремнезем, ммоль/л
		За поглинанням вапна з розчину, мг/г	За набухливістю, см <sup>3</sup>	
Дацит	Склофаза (5%), плагіоклази, кварц, рогова обманка, біотит	18,8	5,3	23,14
Андезит	Склофаза (10%), плагіоклаз, рогова обманка, авгіт, рудні мінерали	18,75	3,5	29,13
Базальт	Склофаза (5%), плагіоклази, піросени, магнетит	17,47	3,2	19,29
Порфірит	Склофаза (5%), плагіоклази, рогова обманка, хлорит, кальцит епідот, пірит, магнетит	23,8 ,	3,9	21,5
Пемза	Склофаза (92%), плагіоклази, біотит, рогова обманка, піроксени, магнетит	92	10, 5	90,88
Вітротуф	Склофаза (85%), плагіоклази, рогова обманка, кварц	105,3	14	102,5
Кристал-туф	Склофаза (40%), плагіоклази, піроксени, магнетит	57,22	10	55,3
Літотуф	Склофаза (30%), плагіоклази, піроксен, магнетит, біотит	65,87	10,2	50,45
Літокристало вітротуф	Склофаза (22%), плагіоклази, авгіт, квар	43,14	12,5	44,12
Траси	Склоподібна маса (85%), плагіоклаз, кварц, біотит, магнетит, кліноптилотит	199,14	15	72,56

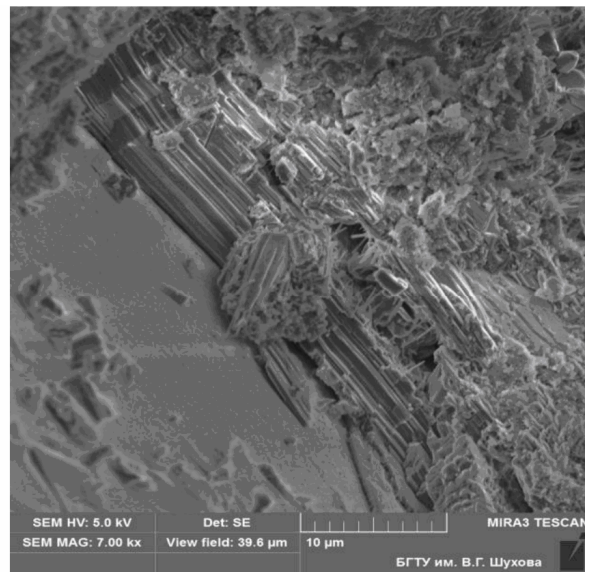
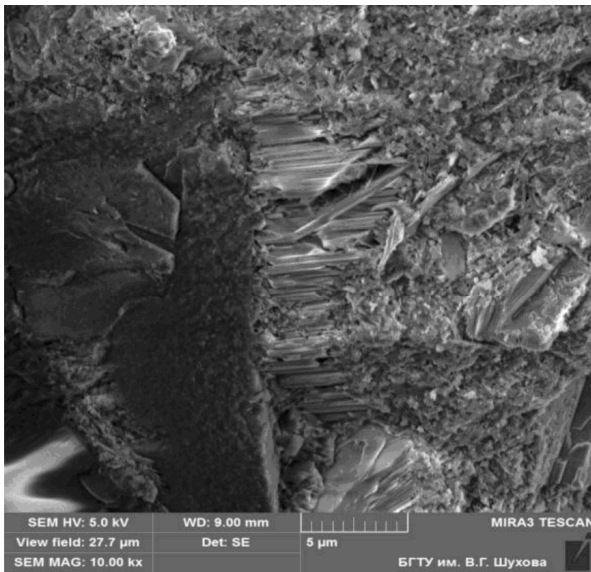
Аналіз даних, наведених у табл. 3.1 і зіставлення їх з результатами досліджень інших авторів показує, що перші завищені в 3...4 рази, але співвідношення наведених величин не викликає заперечень.

Використання запропонованої вище класифікації дозволяє вести науково обгрунтоване використання заповнювачів, в залежності від їх електроповерхневих властивостей і типу агресивного середовища, які



контактують з даними виробами і конструкціями.

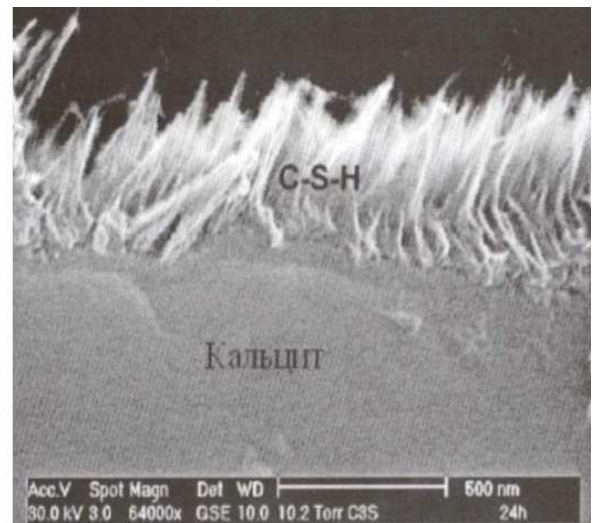
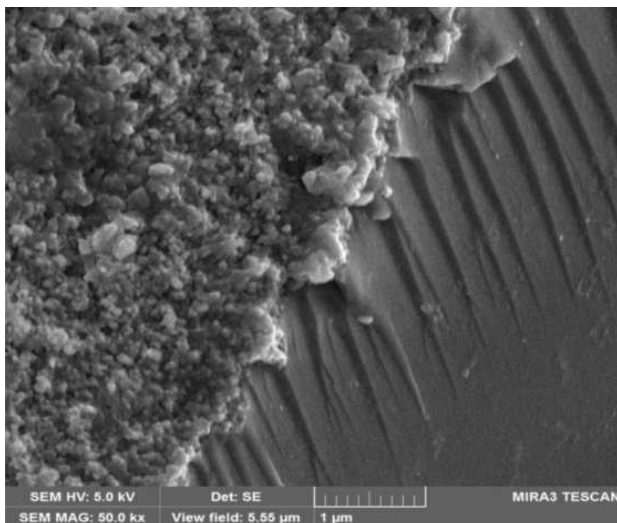
Так, наприклад, в контактній зоні з заповнювачами кислого складу (кварцовий пісок, кварцитопіщаник, граніт) відбувається відкладення гідратів сполук, що мають переважно позитивний заряд поверхні:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , гідроалюмінатні фази, тоді як у заповнювача з переважанням позитивно заряджених активних центрів: мрамур, вапняк, нефелін – в поверхневій зоні формується в основному шар негативно заряджених гідратних фаз – гідросилікатів кальцію. Ці міркування підтверджуються опублікованими в літературі експериментальними даними (рис. 3.2, 3.3).



а)

б)

Рис. 3.2. Кристалізація портландіту на поверхні контакту граніту



а)

б)

Рис. 3.3. Формування С-С-Н фази на поверхні контакту перліту (а) з цементним каменем, поверхні кальциту [136] (б)

З викладеного випливає ряд висновків, що мають практичне значення. Бетони на заповнювачі з позитивно зарядженими активними центрами (мармур, вапняк та ін.), де перехідна зона містить переважно гідросилікати Са, що несуть негативний заряд поверхні, матимуть підвищену стійкість в умовах корозії вилуговування, сульфатної, але їх не слід застосовувати в умовах впливу газоподібного  $\text{CO}_2$ .

Підвищена стійкість таких бетонів в умовах корозії вилуговування обумовлена тим, що негативно заряджені шари гідросилікатів кальцію і кремнійкислоти будуть гальмувати винесення іонів кальцію в навколишнє середовище. При кислотній агресії в шарі з гідросилікатів кальцію буде утворюватися кольматант з кремнійкислоти, на відміну від шару портландіту.

І навпаки, якщо заповнювач граніт або кварцитопіщаник, то в контактній зоні кристалізується в основному портландіт. При цьому підвищується корозійна стійкість в розчинах солей магнію, атмосферостійкість (заморожування-відтавання, дія вуглекислого газу). При впливі газоподібного  $\text{CO}_2$  наявність в перехідному шарі портландіта створить сприятливі умови для створення більш щільного малопроникного шару, ніж гідросилікати кальцію. Однак в процесі взаємодії з агресивним середовищем, гідроксид кальцію, що наріс на поверхні заповнювача, може розчинятися, що призводить до появи наскрізних каналів великого поперечного перерізу, що може погіршити корозійні процеси.

Якщо поверхня заповнювача містить позитивно і негативно заряджені центри, то роль поверхневого шару буде залежати від питомої поверхні. Так як у гідросилікатів питома поверхня вище, ніж у портландіту, то домінуючу роль будуть грати гідросилікати. Але зазначені вище ефекти будуть ослаблені.

Ці дані дозволяють правильно вибирати склад заповнювача по знаку його електроповерхневого заряду в залежності від властивостей агресивного середовища.

### 3.3. Термодинамічний розрахунок активності в лужному середовищі мінералів, що входять до складу заповнювачів бетонів

При зіставленні порівняльної активності взаємодії різних мінералів з гідроксидом кальцію необхідно приймати до уваги правило кислотно-основних взаємодій Соболева-Пірсона, де говориться, що сильні основи найбільш активно взаємодіють з сильними кислотами, а слабкі основи – зі слабкими кислотами.

В ряду кварц (тридиміт, кристобаліт, склоподібні різновиди) – польові шпати – нефелін – слюда найбільш активні по відношенню до  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  кварц і його поліморфні різновиди. У зв'язку з цим кварц взаємодіє з гідроксидом кальцію, в результаті чого на його поверхні утворюється дуже тонкий переривчастий шар гідросилікатного зв'язку, що з'єднує заповнювач із цементною матрицею бетону.

У польового шпату  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  на три моля  $\text{SiO}_2$  приходить 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що згідно з вищезазначеним правилом Соболева-Пірсона послаблює властивості мінералів, в порівнянні з кварцом, особливо, з тридимітом, кристобалітом і скловидними різновидами  $\text{SiO}_2$ . Однак відмінність польового шпату від кварцу полягає в тому, що останній є ангідритом слабкої кислоти, тоді як польові шпати – лужні солі алюмокремнієвих кислот. Основність цих кислот приблизно дорівнює  $\text{R}_2\text{O} : 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0,25$ .

Нефелін є також сіллю алюмокремнієвої кислоти, в якій співвідношення  $\text{Si}:\text{Al} \approx 1:1$ . Однак основність цієї сполуки як солі алюмокремнієвої кислоти, становить 0,5.

І нарешті, слюди є частково гідратованими солями алюмокремнієвих кислот, в яких частина іонів Al ізоморфно заміщена іонами  $\text{Mg}^{2+}$ . Їх основність нижче, ніж у польових шпатів і нефеліну. У зв'язку з цим гідратаційна активність слюд при взаємодії з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  повинна бути мінімальною.

В роботі [99] показано, що з підвищенням основності силікатів, алюмінатів і алюмоферитів їх гідратаційна активність різко зростає, а солі активніше реагують з  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ніж ангідрити кислот. З цього міркування випливає,

що найбільшою активністю в даному ряду володіє нефелін. Слюди за своєю хімічною спорідненістю до  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  найменш активні в цій системі. Однак вони володіють поверхнею взаємодії з рідкою фазою, яка на 2 порядки більше, ніж у кварцу, польових шпатах, нефеліну. Тому вони досить енергійно реагують з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , про що свідчать експериментальні дані в роботі Волженського А.В. [137].

Відомо, що рідка фаза лужної матриці бетону містить близький до насиченого розчин гідросилікату кальцію з рН середовища 12...12,5.

Кварцовий пісок, польові шпати, нефелін та інші техногенні мінерали кислого складу, що входять до складу різних порід і шлаків, які є компонентами дрібного і крупного заповнювача бетонів, в такому високолужному середовищі піддаються активації в тій або іншій мірі. При їх взаємодії з гідроксидом кальцію, що входить до складу рідкої фази бетону, утворюються гідросилікати і гідроалюмінати кальцію, які в тій або іншій мірі підсилюють зчеплення в контактній зоні бетону. Це в умовах хімічної агресії сприяє кальматації контактної зони між заповнювачем і цементною матрицею бетону, підвищуючи довговічність останнього. Крім того, активність взаємодії кислих силікатів і алюмосилікатів з гідроксильною групою має значення в процесах внутрішньої корозії бетонів, обумовлених реакцією взаємодії лугів з заповнювачами.

У технічній літературі мало даних про активність взаємодії між силікатами кислого складу і гідроксидом кальцію. Найбільш змістовні дані про концентрацію силікатних та інших іонів при рН = 12,8 і температурах 25, 100 і 175°C є в роботі [120]. У ній показано, що розчинність кварцу при 20°C становить 75 мг/л, а альбіту і мікрокліну – 112...125 мг/л. Максимальну розчинність, згідно з експериментальними даними, наведеними в цій роботі, мають слюди: у мусковіту вона доходить до 730 мг/л  $\text{SiO}_2$ . Ці дані, що відносяться до кварцу і польових шпатах, не узгоджуються з теорією кислотно-основних властивостей силікатів і алюмосилікатів В.С.Соболева [121], згідно з якою останні володіють більш слабкими кислотними властивостями, ніж силікати, і повинні менш енергійно реагувати з вапном.

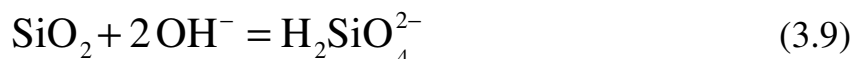
З результатами цієї публікації не узгоджуються дані, наведені в роботі [122], де встановлено, що полімінеральні породи, в яких переважають польові шпати, мають розчинність по кремнезему, рівну 20...30 моль / л, що відповідає 1200...1800 мг / л  $\text{SiO}_2$ . Це на два порядки вище, ніж в [120].

У зв'язку з викладеним, актуальна проблема ранжирування кварцу та інших силікатів кислого складу за активністю їх взаємодії з гідроксильною групою, що виділяється при дисоціації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Для цього використана хімічна термодинаміка. Обґрунтування можливостей і умов такого підходу дано в [121]. Показано, що первинною стадією гідратації силікатів з конденсованими аніонами  $\text{SiO}_3^{2-}$  і іншими є їх деполімеризація шляхом приєднання гідроксильних груп за місцем розриву зв'язків  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ . Цей процес на початковій стадії знаходиться під кінетичним контролем і може бути досліджений методами хімічної термодинаміки [3].

Дуже важливе і складне питання про критерії оцінки порівняльної активності різних сполук за результатами термодинамічних розрахунків. Така оцінка робиться по величині  $\Delta G_p$  з негативним знаком. Вважаємо, що такий перехід можливий тільки для однотипних сполук типу  $\text{MgSiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{ZnSiO}_3$  та ін. Якщо сполуки містять різну кількість атомів, то такий підхід може дати помилковий результат. Прийняті в якості критеріїв оцінки порівняльної активності взаємодії силікатів з іншими речовинами, зокрема, з гідроксильною групою, активності кремнійкисневих і алюмокисневих іонів в рідкій фазі.

Нижче наведено результати розрахунків при  $25^\circ\text{C}$ . Вихідні дані для розрахунків взяті з [100] та інших джерел:

1.  $\beta$  - кварц:



Приймаємо, в ккал/моль:

$$\Delta G_{298}^\circ \text{SiO}_2 = -204,7; \quad \Delta G_{298}^\circ \text{OH}^- = -37,6; \quad \Delta G_{298}^\circ \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1.$$

Тоді  $\Delta G_p = -3,2$  ккал/моль;  $\lg K_p = 2,34$ ;

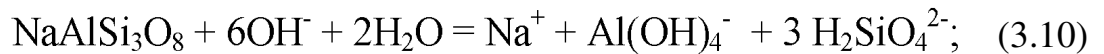
$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1,1510^{-3} = 1,15 \text{ ммоль/л} = 68,9 \text{ SiO}_2 \text{ мг/л};$$

Це значення задовільно узгоджується з даними, наведеними в [120], якщо врахувати, що отримана нами величина активності іона  $a$  менше, ніж його концентрація  $C$ , пов'язані між собою співвідношенням:  $c = af$ , де  $f < 1$ .

З рівняння реакції (3.9) слід:

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1,1510^{-3} \cdot 2 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \text{pH} = 11,3.$$

2. *Альбіт:*



Приймаємо в ккал/моль:  $\Delta G_{298}^0 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = -888,1$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{Na}^+ = -62,6$ ;  
 $\Delta G_{298}^0 \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{OH}^- = -37,6$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1$ ;

$$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7.$$

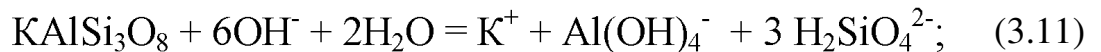
$$\Delta G_p = -1,0 \text{ ккал/моль}; \lg K_p = 0,7;$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 5,37 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 20,8 \text{ мг/л SiO}_2. \text{pH} = 10,8.$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 11,2 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3.$$

Згідно з даними [137], розчинність альбіту дорівнює 21 мг / л, що добре узгоджується з розрахованою нами величиною.

3. *Мікроклін.*



Приймаємо в ккал/моль:  $\Delta G_{298}^0 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 = -893$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{K}^+ = -67,5$ ;

$$\Delta G_{298}^0 \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316; \Delta G_{298}^0 \text{OH}^- = -37,6; \Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1;$$

$$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7.$$

$$\Delta G_p = -0,8 \text{ ккал/моль}; \lg K_p = 0,59;$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,4740^{-4} \text{ моль/л} = 26,8 \text{ мг/л SiO}_2.$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 1/3 \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-4} \cdot 1/3 = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 15 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3,$$

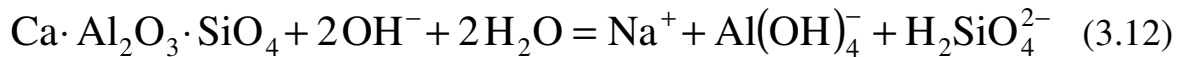
$$[\text{K}^+] = 2 [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1/3 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} = 74 \text{ ммоль/л} = 296 \text{ мг/л};$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,47 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 10,91.$$

4. *Анортит.*

Схема реакції для початкової стадії гідратації цього мінералу має вигляд:



Приймаємо в ккал/моль:

$$\Delta G^0_{298} \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 = -960,5; \Delta G^0_{298} \text{Ca}^{2+} = -132,3;$$

$$\Delta G^0_{298} \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316; \Delta G^0_{298} \text{OH}^- = -37,6; \Delta G^0_{298} \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1;$$

$$\Delta G^0_{298} \text{H}_2\text{O} = -56,7.$$

Зміна вільної енергії при цій реакції:

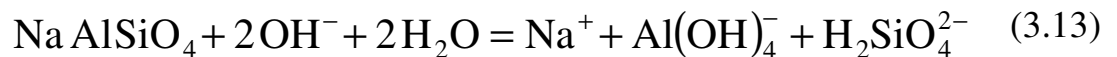
$$\Delta G_p = 7,2 \text{ ккал/моль}; \lg K_p = -5,27;$$

$$\lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 5,62; [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л} = 2,5 \text{ мг/л SiO}_2;$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 0,17 \text{ ммоль/л} = 17,37 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3.$$

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2 \cdot 4,17 \cdot 10^{-5} = 8,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \text{pH} = 10.$$

### 5. Нефелін.



Приймаємо в ккал/моль:  $\Delta G^0_{298} \text{NaAlSiO}_4 = -476,6; \Delta G^0_{298} \text{Na}^+ = -62,6;$

$$\Delta G^0_{298} \text{Al}(\text{OH})_4^- = -316; \Delta G^0_{298} \text{OH}^- = -37,6; \Delta G^0_{298} \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1;$$

$$\Delta G^0_{298} \text{H}_2\text{O} = -56,7.$$

$$\Delta G_p = 3,0 \text{ ккал/моль}; \lg K_p = -2,2;$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1500 \text{ мг/л SiO}_2; \text{pH} = 12,7;$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 2500 \text{ мг/л Al}_2\text{O}_3.$$

### 6. $\beta$ - Волластоніт.



Приймаємо в ккал/моль:  $\Delta G^0_{298} \beta\text{-CaSiO}_3 = -370,4; \Delta G^0_{298} \text{Ca}^{2+} = -132,3;$

$$\Delta G^0_{298} \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1; \Delta G^0_{298} \text{H}_2\text{O} = -56,7.$$

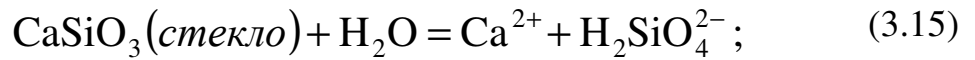
$$\Delta G_p = 11,7 \text{ ккал/моль};$$

$$\lg K_p = -8,38; K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^2;$$

$$2 \lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -8,58; \lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -4,29;$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 5,13 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \approx 3 \text{ мг/л SiO}_2.$$

7. *Волластоніт склоподібний*  $\text{CaSiO}_3(\text{ст.})$  – компонент гранульованих доменних і електротермофосфорних шлаків.



Приймаємо в ккал/моль:  $\Delta G_{298}^0 \text{CaSiO}_3(\text{ст}) = -364$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{Ca}^{2+} = -132,3$ ;

$\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = -283,1$ ;  $\Delta G_{298}^0 \text{H}_2\text{O} = -56,7$ .

$\Delta G_p = 5,3$  ккал/моль;

$\lg K_p = -3,88$ ;  $K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]^2$ ;

$\lg [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -1,94$ ;

$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-2}$  моль/л = 690 мг/л  $\text{SiO}_2$ .

Отримані результати розрахунків задовільно узгоджуються з даними, наведеними в роботі [120], але сильно відрізняються від даних [122] в меншу сторону на два порядки.

При порівнянні результатів термодинамічних розрахунків з експериментальними даними по розчинності різних сполук в лужному середовищі, зокрема, насиченому розчині гідроксиду кальцію, потрібно мати на увазі, що перші дають величини активності іонів, а експериментальні визначають їх рівноважну розчинність. Експериментальні дані більше розрахункових на 10...15%, в залежності від кількісного складу іонів в рідкій фазі.

Отже, пропонується наступний ряд порівняльної активності різних сполук як компонентів наповнювачів бетонів: нефелін > склоподібний волластоніт > мікроклін > альбіт > анортит > кристалічний волластоніт.

Цей ряд в цілому узгоджується з експериментальними даними по впливу наповнювачів різного складу на корозійну стійкість бетонів.

На основі проведеного теоретичного розрахунку активності взаємодії кварцу та деяких силікатів, що входять до складу заповнювачів бетону, з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при кімнатній температурі отримані результати, які узгоджуються з експериментальними даними Волженського А.В., розширюють і доповнюють



їх. Пропонується наступний ряд активності мінералів в порядку зниження активності взаємодії з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при кімнатній температурі: кварцове скло – тридиміт – кристобаліт – кварц.

Однак, експериментальні дані виконані під керівництвом В.М. Москвіна [119], показують, що суттєвої різниці між  $\beta$ -кварцом і  $\alpha$ -тридимітом, які мають гранулометричний склад, близький до природного піску, який використовується як дрібний заповнювач, не спостерігається. Зі збільшенням питомої поверхні кварцу і тридиміту різниця зростає і в тонкомолотих порошках досягає значних величин. Звідси випливає, що в складі природних пісків, а також кристалічних порід значної різниці за активністю взаємодії тридиміту і кристобаліту з гідроксидом кальцію не спостерігається. Результати термодинамічного розрахунку відносяться до тонкомолотого зразкам  $\text{SiO}_2$  різних модифікацій.

### **Висновки по розділу 3**

– На основі аналізу рівняння Ламе і експериментальних даних сформульовані закономірності впливу усадних деформацій в'язучої речовини і товщини цементно-піщаної оболонки навколо зерен крупного заповнювача на тріщиностійкість цементно-піщаної матриці бетону. Максимальною тріщиностійкістю володіє цементно-піщаний розчин навколо заповнювача з мінімальною усадкою і товщиною, що відповідає відношенню товщини оболонки до радіусу зерна заповнювачів  $\Delta r / r = 0,3 \dots 0,4$ . Введення 10...20% тонкомолотих мінеральних добавок кварцу, відсіву дроблення граніту, вапняку зменшує усадочні напруження цементно-піщаної складової бетону і підвищує корозійну стійкість.

– Проаналізовано класифікацію активних заповнювачів за характером сил взаємодії між ними і цементної матрицею бетону, що є теоретичною основою для вибору заповнювача залежно від характеру агресивного середовища.

– З використанням теорії кислотно-основної взаємодії і термодинамічних розрахунків вироблено ранжування спорідненості поверхневих шарів кислих

силікатних наповнювачів до  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що містяться в поровій рідині бетонів. Використання цих даних дозволяє прогнозувати ступінь хімічної активності заповнювачів по відношенню до цементної матриці бетону. Високою активністю відрізняється нефелін і склоподібний волластоніт. Породи і техногенні продукти, що містять ці мінерали, становлять практичний інтерес, як активні заповнювачі.

– На основі експериментальних досліджень з використанням растрового електронного мікроскопа встановлено, що в контактній зоні цементна матриця – заповнювач склад гідратних фаз, що осаджуються на поверхні, залежить від їх електроповерхневих властивостей. Якщо на поверхні зерен заповнювача переважають негативно заряджені активні центри (кварцовий пісок, граніт, кварцитопіщаник), то в контактній зоні кристалізується переважно портландіт. На поверхні зерен заповнювача з переважанням позитивно заряджених активних центрів (мармур, деякі види вапняку) осідають в основному частки гідросилікату кальцію (CSH). Мабуть, у зв'язку з цим електроповерхневі властивості наповнювачів впливають на корозійну стійкість бетонів в різних агресивних середовищах.

## РОЗДІЛ 4

### КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ БЕТОНУ НА АКТИВНИХ ЗАПОВНЮВАЧАХ І-ГО ТИПУ З ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

#### 4.1 Вплив виду заповнювача на корозію бетону в агресивних середовищах

Одною з головних умов корозійної стійкості бетону при дії на нього агресивних середовищ вважають хімічний склад цементу і щільність бетону. Однак дослідженнями встановлено, що слабкою ланкою структури будівельних матеріалів конгломератного типу є контактні поверхні між в'язучою речовиною і заповнювачем, саме по ним відбувається дифузія агресивних агентів вглиб бетону [123...126]. Від характеру контактного шару залежить монолітність, проникність, а, отже, і стійкість бетону [127].

Таким чином, довговічність бетону при дії на нього агресивних середовищ залежить не тільки від виду і витрат в'язучої речовини, В/Ц і щільності, форми і гранулометрії заповнювача, але в значній мірі від зчеплення між цементним каменем і заповнювачем, що визначаються взаємодією цементного каменю і заповнювача. Ця взаємодія може бути заснована на чисто механічних явищах, при яких цементне тісто заповнює нерівності поверхні зерен заповнювача, на хімічній взаємодії, на явищі епітаксії, коли кристали новоутворень закономірно наростають на заповнювачі [127...129].

Автори [130] вважають, що на корозію вилуговування (І виду) наповнювачі практично не впливають, тому що вони нерозчинні. Однак застосування високопористих зерен з відкритими порами, що сполучаються, (шлакова пемза, вапняк-черепашник) підвищує проникність бетону, що сприяє прискоренню процесу вилуговування. Корозія II виду посилюється в тому випадку, якщо заповнювачі, реагуючи з агресивним середовищем, утворюють розчинні сполуки. Даний вид корозії спостерігається при впливі кислих і лужних агресивних середовищ. Корозія III виду (сольова корозія) залежить від виду заповнювача і його щільності, так як наявність відкритих пор сприяє

відведенню сольових розчинів з цементного каменю і кристалізації солей без виникнення внутрішніх напружень.

Одним з найбільш поширених видів сольовий корозії є сульфатна. Дослідження сульфатостійкості дрібнозернистого бетону, виготовленого на монофракційному піску (Вольському) і пористих пісках (керамзитовому і аглопоритові) показало, що введення пористих заповнювачів робить бетон повністю стійким до сольової корозії, але здатне істотно сповільнити її перебіг. Це обумовлено тим, що в період кристалізації солей в порах заповнювача спостерігається ущільнення і зміцнення бетону. Коли ж об'єм солей починає перевищувати об'єм порового простору, доступного для кристалізації, виникають деструктивні явища. Самі зерна при цьому не руйнуються, а відбувається відрив зерен заповнювача від цементного каменю.

При впливі концентрованих розчинів сульфату натрію на важкий і легкий бетони встановлено, що ознаки руйнування у легкого бетону на аглопоритовому щебені і піску з'являються приблизно в три рази пізніше, ніж у важкого бетону на гранітному щебені і кварцовому піску.

Позитивний вплив на сульфатостійкість бетону шляхом заміни кварцового піску карбонатних доведено роботами Р.І. Арава [131]. При цьому піски вапнякового і доломітового складів можна вважати рівноцінними, а магнезитовий пісок, що володіє найбільшою реакційною здатністю, дозволяє досягти більш високої стійкості бетонних зразків в сульфатному середовищі. Це обумовлено тим, що хоча міцність окремих зерен карбонатів менше, ніж зерен кварцу, але їх поверхня добре зчіплюється з цементним каменем. В ході тверднення на границі карбонат – цементний камінь виникають кристалічні зростки гідрокарбоалюмінатів кальцію, які ущільнюють і зміцнюють її, протидіючи сульфатній агресії [131].

Ще більше підвищується стійкість бетону по відношенню до дії сульфатних і магнезіальних середовищ при використанні в якості заповнювача доменних шлаків, а також шлаків фосфорного виробництва [132...136]. Більш високу стійкість бетони на шлаковому заповнювачі показують і в розчинах

хлоридів.

Вплив заповнювачів з доменних шлаків на корозійну стійкість дрібнозернистого бетону в середовищі сульфатів натрію і магнію, соляної, сірчаної та оцтової кислот було досліджено Ш. Нурматовим під керівництвом Ш.М. Рахімбаєва в 1965 р. Тоді ж було встановлено механізм позитивної дії наповнювачів з доменних шлаків на соле- та кислотостійкість бетонів і дано обґрунтування пошуку нових хімічно-активних наповнювачів.

Встановлено, що дрібнозернисті бетони на основі доменного гранульованого шлаку характеризуються більш високою корозійною стійкістю в агресивних середовищах складного складу, що містять кілька агресивних агентів (цукор, жирні кислоти, сірководень, молочну та оцтові кислоти, як метаболіти життєдіяльності мікроорганізмів та ін.). В умовах газоподібної корозії, що містить пари неорганічних кислот, таких як соляна і сірчана, ефект активного заповнювача при використанні дрібнозернистих бетонів із заповнювачем з доменного гранульованого шлаку виявляється слабше. В агресивних середовищах, що містять рідке скло, застосовувати бетони на шлаковому заповнювачі не рекомендується, так як знижується корозійна стійкість бетону, що обумовлено деструктивними процесами на контакті шлакового заповнювача і цементного каменю при впливі рідкого скла.

У роботах Федініна Н.І. та ін. [135] проведено дослідження на стійкість дрібнозернистого шлакобетону в розчинах сульфату натрію, хлориду магнію і в дистильованій воді. Результати досліджень показали, що в дистильованій воді шлакобетон практично не кородує і міцності його не змінюються. Магnezіальна корозія також не відзначена. У сульфатному середовищі спостерігалася невелике збільшення міцності при стиску, завдяки поверхневому ущільненню за рахунок кристалізації гіпсу. Потім відбувалося зниження міцності, однак видимі ознаки руйнування до 18 місяців не спостерігалися.

Велика міцність зчеплення шлакового заповнювача і цементного каменю обумовлена шорсткою поверхнею шлаку і тим, що шлак взаємодіє з вапном, що міститься в портландцементі, утворюючи стабільні і міцні гідросилікати

кальцію [136].

В роботі [122] по зміні електропровідності цементного гелю встановлено, що при наявності в бетонній суміші шлаку створюються умови зв'язування більшої частини гідроксиду кальцію і більш повної гідратації клінкерних мінералів, що призводить до зміцнення контактної зони.

Різно підвищує стійкість бетонів в умовах магнезіально-сульфатної агресії заміна кварцового заповнювача волластонітом [137]. Дослідженнями встановлено можливість використання волластоніту у якості заповнювача кислотостійких бетонів. Зразки, виготовлені на волластоніті, показують більшу стійкість, ніж на кварцовому піску в умовах сірчаної агресії [138].

Вплив мінеральних і органічних кислот на цементний камінь і бетон з різними видами наповнювачів досліджував В.М. Москвін [130]. Було встановлено, що при дії розчинів соляної, оцтової, мурашиної та інших кислот, кальцієві солі яких добре розчинні, бетон на карбонатних заповнювачах руйнується в більшій мірі, ніж бетон на гранітному заповнювачі, так як швидкість взаємодії карбонатних порід з кислотами вище швидкості корозії цементного каменю. При дії розчинів сірчаної, плавикової, кремнійфтористоводневої та інших кислот, бетон на карбонатному заповнювачі руйнувався в меншій мірі, ніж на гранітному. Це пояснюється тим, що при використанні карбонатного заповнювача в реакцію з кислотою вступає не тільки портландцемент, а й заповнювач. Якщо врахувати, що останнього принаймні втричі більше, ніж цементу, то реакційна ємність матеріалу зростає вчетверо. Однак такий шлях підвищення корозійної стійкості навряд чи перспективний.

Відомо [69], що швидкість нейтралізації (зокрема, карбонізації) важкого бетону залежить головним чином від його дифузійної проникності. Велика швидкість нейтралізації бетонів на пористих заповнювачах обумовлена проникністю зерен заповнювача. Дослідженнями підтверджено, що прискорює вплив пористого заповнювача (керамзиту) на нейтралізацію відбувається тільки в тому випадку, якщо зерна керамзиту виявляються непокритими зовні щільним розчином, а також розташовуються в вершині кута між суміжними

гранями конструкцій [130].

Особливий інтерес представляють шлакові заповнювачі. Їх активність в лужному середовищі цементного каменю може збільшувати щільність контакту цементного каменю з поверхнею заповнювача. У той же час деякі різновиди шлаків можуть виявитися при цьому нестійкими, тому їх властивості повинні бути попередньо перевірені.

Найбільш широко в якості наповнювачів застосовують доменні і мартенівські шлаки. Щоб попередити можливість появи дефектів в конструкціях на шлакових заповнювачах, останні потрібно випробовувати на різні види розпаду: силікатний, вапняний і залозистий. Якщо бетон на шлакових заповнювачах передбачається застосовувати в агресивних умовах, слід перевірити стійкість заповнювач до даного виду агресивного впливу, враховуючи, що самі шлаки реакційноздатні.

Досліджено вплив заповнювача з доменного гранульованого шлаку на процеси карбонізації бетону. За даними авторів [139], розчини на доменному шлаку повітряного охолодження схильні до карбонізації в більшій мірі, ніж на річковому піску. В роботі [140] відзначається, що глибина карбонізації бетону на гранульованому доменному шлаку зі зростанням кількості шлаку зменшується.

Вплив заповнювачів на лугостійкість бетонів найбільш докладно вивчали З.М. Самохвалова і Н.А. Мощанський [141]. За їхніми даними, лугостійкість силікатних гірських порід залежить від кількості  $\text{SiO}_2$  в їх складі: чим кисліше порода, тим нижче її стійкість через перехід  $\text{SiO}_2$  (як вільної, так і тої, що входить до складу скло фази, і деяких безводних мінералів) в лужний розчин.

Дослідження показали [141...142], що зерна кварцового заповнювача при впливі лужних агресивних розчинів розтріскуються, роз'їдаються, порушується їх контакт з цементним каменем. Навколо зерен кварцу з'являються гелеподібні облямівки лужного гідросилікату, що заповнюють також тріщини в заповнювачі і цементному камені. Аналогічні зміни характерні для ділянок склофази порфіриту і вкрапленників польового шпату. Істотно розпушується структура зразків на основі серпентиніту. Таким чином, доведена недоцільність застосування в лугостійких бетонах заповнювачів з кислих або середніх силікатних порід, а також з ультраосновних гідротермально-змінених порід – серпентинітів.

Таким чином, для забезпечення довговічності бетону при дії на нього

агресивних середовищ велику увагу слід приділяти вибору цементів і заповнювачів. Питання про можливість застосування даного виду заповнювача в умовах впливу корозійно-активних середовищ може бути вирішене на основі кількісної оцінки впливу стійкості заповнювача на швидкість корозії бетону.

Показано позитивний вплив доменного гранульованого шлаку і дана обґрунтована інтерпретація результатів. При цьому наголошується, що доменний гранульований шлак виконує функцію заповнювача I-го типу за взаємодією поверхні заповнювачів з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Однак в роботах до теперішнього часу не враховувався той факт, що ДГШ відрізняється підвищеною шорсткістю і пористістю, що підвищує водопотребу бетонної суміші і зводить нанівець ефект активного заповнювача. Для реалізації ефективності використання ДГШ необхідно знижувати водопотребу активних заповнювачів. У США і Японії ці проблеми вирішені, так як організовано виробництво литого шлакового щебеню і відсутні ті недоліки, які притаманні шлакам вітчизняного виробництва. У зв'язку з відсутністю виробництва литого шлакового щебеню в нашій країні необхідно використання способів зниження водопотреби шлако-бетонних сумішей. Очевидно цього можна досягти за допомогою підбору раціонального гранулометричного складу, при якому досягається щільна упаковка, а також використанням супер- і гіперпластифікаторів.

#### **4.2 Підбір гранулометричного складу заповнювача з доменного гранульованого шлаку**

Доменний гранульований шлак (завод «Азовсталь») являє собою суміш крупнозернистого піску з пористим дрібним щебенем. На відміну від інших видів заповнювачів, зерна шлаку мають високорозвинений мікрорельєф поверхні, що, безсумнівно, сприяє збільшенню його зчеплення з цементним каменем, і в той же час вимагає підвищеної витрати в'язучої речовини для обмазки зерен заповнювача. Переважною є кубоподібна, призматична і гострокутна форми зерен.

Однією з головних особливостей шлакового заповнювача є висока пористість, що обумовлює підвищене водопоглинання і, отже, підвищену витрату води замішування в цементно-шлаковому розчині.

Водопотреба досліджуваного в цій роботі дрібного заповнювача з



доменного гранульованого шлаку, встановлена за методикою [143], відповідала 14%, при цьому водопотреба дрібного заповнювача з граніту склала 7%. За даними дослідників [131, 144] водопотреба природних пісків середньої крупності – 6...8%, дрібних – до 12%, що набагато нижче водопотреби доменного шлаку, що також добре узгоджується з даними ряду зарубіжних дослідників [145, 146].

Водопотреба бетонної суміші на шлаковому заповнювачі підвищується паралельно зі збільшенням вмісту шлакового піску, про що свідчать наведені на рис 4.1 експериментальні дані щодо зміни В / Ц в залежності від вмісту шлаку у суміші. Принципова відмінність цементно-шлакової суміші від цементно-піщаної полягає в характері залежності водопотреби суміші від її складу. Близькими вони можуть бути тільки в жирних сумішах, тобто при підвищених витратах цементу. Це обумовлено тим, що в худих цементно-шлакових сумішах через підвищену шорсткості зерен цемент не заповнює або ледь заповнює порожнечу між зернами шлаку. Крім того, в мікропори і тріщини шлаку відсмоктується вода замішування, що також збільшує водопотребу бетонної суміші.

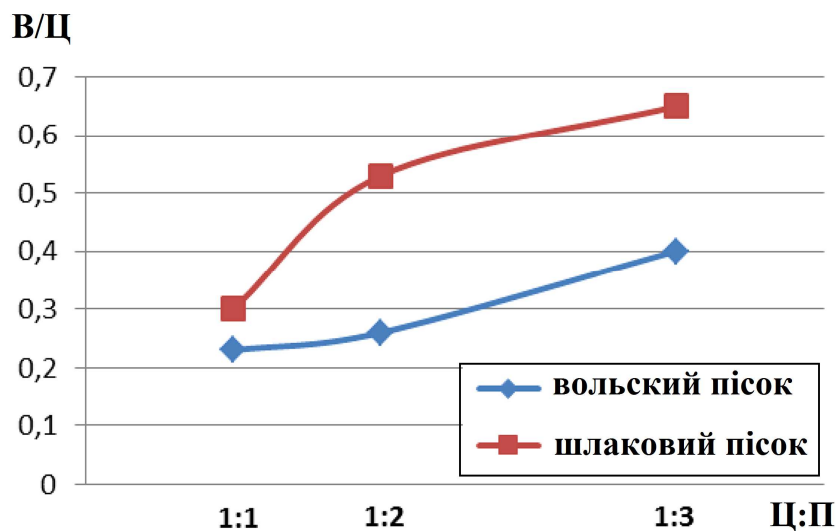


Рис. 4.1. Залежність В/Ц від кількості піску в розчині

У жирних цементно-шлакових сумішах цементне тісно повністю заповнює порожнечу між зернами шлаку і зменшує взаємодію між ними. При цьому

знижується вплив шлакового піску на в'язкість суміші і підвищується роль цементу.

Застосування доменного гранульованого шлаку як заповнювача виключає можливість отримання абсолютно щільного бетону, так як пористість шлаку велика. Отже, доцільно використовувати оптимальне поєднання пористості цементного каменю і заповнювача [147, 148].

Зміна міцності окремо взятих заповнювача і цементного каменю в залежності від їх пористості виражається в постійному зменшенні міцності зі збільшенням пористості. Отже, необхідно встановити таке співвідношення цементного каменю і заповнювача, при якому поєднання їх показників пористості буде оптимальним, тобто можуть бути отримані високі значення як однорідності, так і міцності бетону.

Одним з головних технологічних прийомів отримання високоміцного дрібнозернистого шлакобетону є регулювання гранулометричного складу шлакового заповнювача.

Залежність структури і властивостей бетонів і розчинів від гранулометричного складу піску вивчало багато дослідників. Одні з них (Еллі, Фере, Гуммель та ін.) На основі експериментальних даних і теоретичних передумов вважали, що найбільш вигідними з точки зору створення умов для зменшення витрати цементу і підвищення міцності бетону є суміші з переривчастим гранулометричним складом, в яких відсутні або містяться в обмеженій кількості зерна середнього розміру. Інші дослідники, зокрема, І.П. Александрін, Б.Г.Скрамтаєв, Абрамс, Баломей та ін., рекомендували суміші з безперервним гранулометричним складом, вважаючи їх більш економічними і менш схильними до розшарування.

Автори, які рекомендують застосування заповнювачів з переривчастим гранулометричним складом, виходили з теоретичних і експериментальних передумов, що показують, що щільне укладання частинок суміші можливе лише при певному координаційнійому числі контактів між зернами різних розмірів. Так, з дослідів Фере слід, що найвища щільність і міцність на стиск

пластичного розчину виходить при співвідношенні між дрібними зернами (0...0,5 мм, включаючи цемент і добавки) і крупними (2...5 мм), що дорівнює 1:2.

В.В. Охотін ще в 1929 році показав, що найменша пустотність досягається тоді, коли заповнювач має діаметр в 16 разів менший, ніж діаметр фракції, що заповнюється, і становить  $3/7$  маси цієї фракції. Геометричні фактори, що впливають на щільність упаковки цементу і заповнювачів, докладно вивчали А.М. Гінзбург і В.Д. Сафронов, вони прийшли до висновку, що відношення поперечного розміру зерен піску до зерен гравію повинно складати від  $1/14$  до  $1/28$  їх лінійної величини.

В результаті дослідження безперервного зернового складу бетонів і розчинів були запропоновані суміші, які в порівнянні із сумішами з переривчастим зерновим складом відрізнялися підвищеною пустотністю в сипкому стані, але в той же час меншою розшаровуваністю і кращою укладальністю і, що дуже важливо, великою відповідністю природним сумішам кам'яних матеріалів.

Дослідження впливу гранулометричного складу шлакового заповнювача на структуру і властивості дрібнозернистого шлакобетону було проведено І.А. Івановим і Н.І. Федініним [155] за допомогою потрійної діаграми. Зерновий склад шлаку виражали вмістом наступних фракцій: дрібна (менше 0,14 мм), середня (0,14...1,2 мм) і крупна (1,2...10 мм). При цьому розподіл за розміром зерен в межах кожної фракції був безперервним, відповідним гранулометричному складу шлаку. Встановлено [135], що оптимальним в залежності від характеристик шлакового заповнювача є склади бетону 1:2...1:4. Однак застосування даної методики автором не дозволило значно знизити В/Ц, щоб досягти істотних результатів.

Автор у своїх дослідженнях по підборі гранулометричного складу дрібнозернистого бетону виходив з того, що раціональною є така гранулометрія шлаку, яка забезпечує при мінімальній водопотребі суміші отримання бетону з найбільшою для даного співвідношення цемент : шлак міцністю і, що

поєднуються з нею, найкращими характеристиками довговічності.

В основу розрахунків було покладено методику [149]. Зерновий склад шлаку по розсіву на стандартних ситах включав наступні фракції: крупна (2,5...5 мм), середня (1,25...2,5 мм), дрібна (0...1,25 мм). Для кожної фракції визначали коефіцієнт щільності упаковки за формулою:

$$K = \frac{\gamma}{\rho}, \quad (4.1)$$

де  $\gamma$  – насипна щільність, кг/м<sup>3</sup> ;

$\rho$  – істина щільність, кг/м<sup>3</sup> .

Щільність шлакового піску визначали за ДСТУ Б В.2.7-264:2011 «Заповнювачі пористі неорганічні для будівельних робіт. Методи випробувань (ГОСТ 9758-86, MOD)». Нижче наводяться результати розрахунків коефіцієнтів щільності упаковки для фракцій шлаку 0...5 мм.

Таблиця 4. 1

Коефіцієнт щільності упаковки різних фракцій

№ з/п	Розмір фракцій, мм	Істинна щільність $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Насипна щільність $\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>	Коефіцієнт щільності упаковки $K$
1	2,5...5	2500	1052	0,42
2	1,25...2,5	–	1192	0,48
3	0...1,25	–	1330	0,53

Розраховуємо кількість великої фракції і коефіцієнт щільності упаковки суміші з двох фракцій – крупної і середньої. Кількість крупної фракції:

$\varphi_1 = G_1 = 100$  мас. ч., тобто кількість крупної фракції приймаємо за 100 масових часток.

Кількість середньої фракції:

$$\varphi_2 = \left(1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1}\right) G_1 \frac{\gamma_1 / \rho_1}{\gamma_2 / \rho_2} = \left(1 - \frac{1,052}{2,5}\right) 100 \frac{1,052}{1,192} = 51,06 \text{ г.} \quad (4.2)$$

Кількість дрібної фракції:

$$\varphi_3 = \left(1 - \frac{\gamma_{1,2}}{\rho_{\text{ср}}}\right) (\varphi_1 + \varphi_2) \frac{\gamma_{1,2} / \rho_{1,2}}{\gamma_3 / \rho_3} = \left(1 - \frac{1,1}{2,5}\right) 151,06 \frac{1,106}{1,33} = 69,9 \text{ г.} \quad (4.3)$$

$$\text{Тут } \gamma_{1,2} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{V_{1,2}} = \frac{100 + 51,06}{137} = 1,1 \text{ г/см}^3,$$

$V_{1,2}$  – об'єм, займаний крупною і дрібною фракцією, взятих у кількості 100 і 51,06 г відповідно.

Насипна щільність розрахованого складу:

$$\gamma_{1,2,3} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{V_{1,2,3}} = \frac{100 + 51,06 + 69,9}{175} = 1,26 > 1,052. \quad (4.4)$$

Пористість:

$$\Pi = 1 - \frac{\gamma_{1,2,3}}{\rho_{1,2,3}} = 1 - \frac{1,26}{2,5} = 0,496.$$

З розрахунку випливає, що для забезпечення високої щільності упаковки доцільно застосовувати фракції в співвідношенні:

$$(2,5-5) : (1,25-2,5) : (0-1,25) = 100 : 51,06 : 69,9 \text{ або округлено } 100 : 51 : 70.$$

Для правильного вибору співвідношення цемент : шлак встановлена залежність міцності дрібнозернистого бетону від Ц : Ш (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Границя міцності зразків дрібнозернистого бетону на шлаковому піску складу  $(2,5 \dots 5) : (1,25 \dots 2,5) : (0 \dots 1,25) = 100 : 51 : 70$

№№ з/п	В'язуча речовина	Заповнювач	В/Ц	Ц/Ш	Після 28 діб тверднення в воді	
					Rзг, МПа	Rст, МПа
1.	ПЦ І/А-400	шлак	0,44	1:2	8,4	37,15
2.	—	—	0,44	1:2,5	7,63	25,4
3.	—	—	0,44	1:3	5,93	12,33

З наведених у табл. 4.2 даних видно, що при співвідношенні Ц: Ш = 1: 2

досягається максимальна міцність зразків, тому що кількості в'язучої речовини досить для обмазки зерен заповнювача. Зменшити питому поверхню заповнювача, а, отже, витрату в'язучої речовини можна за рахунок зниження вмісту дрібної фракції в шлаковому піску. Для співвідношення Ц: Ш = 1: 3 визначали вплив дрібної фракції на В / Ц (за розпливом конуса за ДСТУ Б В.2.7-187: 2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності при згині і стиску») і міцність зразків (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Міцність зразків дрібнозернистого бетону на шлаковому піску складу Ц: Ш = 1: 3 з різним вмістом дрібної фракції

№ з/п	В'язуча речовина	Співвідношення фракцій (2,5...5):(1,25...2,5):(0...1,25)	В/Ц	Після 28 діб тверднення в воді	
				Рзг, МПа	Рст, МПа
1	ПЦ І/А-400	100:51:70	0,57	6,75	22,45
2	—"	100:51:63	0,56	6,49	25,8
3	—"	100:51:32	0,52	7,38	27,7

Результати випробувань показали, що зменшення вмісту дрібної фракції більш ніж в два рази знижує В/Ц і, відповідно, підвищує міцність. У той же час в шлаковому піску дрібні частинки відіграють позитивну роль, будучи хімічно активним мікронаповнювачем, сприяючи економії цементу.

З метою подальшого вдосконалення добору гранулометричного складу шлакового заповнювача, тобто зниження В/Ц і трудомісткості по виділенню дрібної фракції 0...1,25 мм з шлакового піску, доцільно використовувати дві фракції: 2,5...5 мм і 0...2,5 мм.

Розраховуємо співвідношення між фракціями, що забезпечує максимальну щільність.

Для фракції 2,5...5 мм:  $\varphi_1 = G_1 = 100$  мас. ч.

Для фракції 0...2,5 мм:

$$\varphi_2 = \left(1 - \frac{\gamma_1}{\rho_1}\right) G_1 \frac{\gamma_1 / \rho_1}{\gamma_2 / \rho_2} = 100 \cdot 0,56 \cdot 0,91 = 51.$$

Отже, необхідно брати наступне співвідношення:

(2,5...5): (0...2,5) = 100:51, тобто наближено 2:1.

За ДСТУ Б В.2.7-264:2011 «Заповнювачі пористі неорганічні для будівельних робіт. Методи випробувань (ГОСТ 9758-86, MOD)» визначили

пустотність шлакового піску в стандартному неущільненому стані, за формуло

$$V_{II} = 1 - \frac{\gamma_n}{\gamma} \cdot 100 \quad (4.5)$$

де  $\gamma$  – щільність піску, кг/м<sup>3</sup> ;

$\gamma_n$  – насипна щільність піску, кг/м<sup>3</sup> .

Результати розрахунків за формулою (4.6) зведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Пустотність шлакового піску з різним розміром зерен

№ з/п	Фракції, мм	Пустотність, %
1	2,5...5	60,4
2	0...0,25	55,09
3	(2,5...5) : (0...2,5) = 2:1	55,84

Таким чином, співвідношення фракцій (2,5...5):(0...2,5) = 2:1 досить незначно підвищує пустотність в порівнянні з дрібною фракцією, для якої характерна мінімальна пустотність. Зразки, виготовлені на шлаковому піску даної гранулометрії і ПЦ І - 400 в співвідношенні Ц: Ш = 1:2, мали міцність після 28сут тверднення в воді:  $R_{зг} = 9,4$  МПа та  $R_{ст} = 43,20$  МПа, при цьому В/Ц складало 0,44. Ці показники перевершують аналогічні при співвідношенні (2,5...5) : (1,25...2,5) : (0...1,25) = 100:51:70.

З табл. 4.5 видно, що склад (2,5...5): (0...2,5) = 2:1 має найменше В/Ц, в порівнянні зі шлаком природною гранулометрії, а також зі складами (№ 2 і № 3), підібраними за методикою [135].

Таблиця 4.5

Вплив складу суміші і розміру зерен заповнювача на В / Ц розчину

№ з/п	Розмір та співвідношення зерен заповнювача, мм	Ц:Ш	В/Ц
1	(2,5...5) : (0...2,5) = 2:1	1:2	0,44
2	0...0,14 = 10%; 0,14...1,2 = 35%; 1,25...5 = 55%	„	0,52
3	0...0,315 = 10%; 0,315...1,25 = 35%; 1,25...5 = 55%	„	0,53
4	Природна гранулометрія	„	0,52
5	0,315...1,25	1:3	0,78
6	Природна гранулометрія	„	0,63

Таким чином, доцільно прийняти наступний гранулометричний склад шлакового заповнювача:  $(2,5 \dots 5) : (0 \dots 2,5) = 2:1$ .

#### **4.3. Стійкість дрібнозернистого бетону на заповнювачах I-го типу з техногенної сировини в розчинах сульфатів натрію і магнію**

Досліджено вплив на сульфатостійкість активного заповнювача з техногенної сировини. При виборі концентрації і режиму зміни агресивних розчинів виходили з того, щоб було забезпечено відповідність кінетики і механізму хімічних процесів в лабораторних і реальних умовах. З огляду на концентрацію розчину (3%-вий розчин), прийнята витрата агресивного середовища на одну балочку розміром  $2,5 \times 2,5 \times 10$  см – 250 мл. Зразки всіх термінів і середовищ зберігання випробувані за єдиною методикою. На згин випробовувалися три зразка кожного складу, на стиск – чотири половинки з шести залишилися після випробування на згин. Випробування на згин проводилися на приладі PLASTICS BENDING TESTER, TYPE: AS-102, на стиск – П-10. Границя міцності при згині і стиску розраховували за ДСТУ Б В.2.7-187: 2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності при згині і стиску».

В якості кількісної характеристики корозійної стійкості зразків дрібнозернистого бетону використовували, крім механічної міцності, коефіцієнт стійкості (КС), що є відношенням границі міцності зразків, що зберігалися в агресивних розчинах, до міцності аналогічних зразків, які тверднуть у воді, і коефіцієнт, що характеризує відношення границі міцності після випробувань до границі міцності зразків перед зануренням в агресивне середовище. Терміни випробувань на міцність відповідали: 1, 3, 6, 12 міс.

В якості в'язучої речовини використовували портландцемент ПЦ П/А-Ш-400Р-ПЛ, високоалюмінатний білий цемент марки "Adana Cimento" (табл. 4.6).



Таблиця 4.6

## Хімічний і мінеральний склад ПЦ II/A - III - 400

Хімічний склад, %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	впн	луги
21,93	4,72	4,42	66,55	0,69	0,34	0,57	0,51
Мінеральний склад, %							
		C <sub>3</sub> A		C <sub>4</sub> AF		CaO <sub>зв</sub>	
65		14		5		14	
						0,20	

Таблиця 4.7

## Хімічний та мінеральний склад білого цементу марки "Adana Cimento"

Хімічний склад, %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
22,26	4,05	0,25	65,05	1,2	3,39	0,17	0,45
Мінеральний склад, %							
C <sub>3</sub> S		C <sub>2</sub> S		C <sub>3</sub> A		C <sub>4</sub> AF	
68,21		19,75		9,10		0,8	

У якості досліджуваних активних заповнювачів для бетонів застосовувалися техногенні відходи, хімічний склад яких наведено в табл. 4.3: доменний гранульований шлак заводу «Азовсталь»; відхід мінераловатного виробництва Житомирського заводу теплоізоляційних матеріалів; електротермофосфорний шлак ВАТ «Сумхімпром». Як заповнювач-еталона використовували: гранітний подрібнений пісок ТОВ Торезький гранітний кар'єр Донецької області; монофракційний пісок, відповідний ДСТУ Б В.2.7-189:2009 «Будівельні матеріали. Пісок стандартний для випробувань цементів. Технічні умови» (вміст SiO<sub>2</sub> – 98,47%, в.п.п. – 0,1%, розмір часток 0,5...0,9 мм, модуль крупності M<sub>кр</sub> = 2,0).

## Хімічний склад використовуваних шлаків, %

№	Шлак	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
1	Доменний гранульований шлак	38,11	47,85	2,79	6,07	1,46	2,02	1,86
2	Електротермофосфорний шлак	43,24	45,51	1,24	2,81	1,65	0,91	0,45
3	Відхід мінераловатного виробництва (ВМВ)	42,55	36,36	7,85	10,36	0,23	-	-

Основними складовими доменного гранульованого шлаку є оксиди: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO. Крім того, в шлаку завжди міститься в невеликих кількостях FeO, MnO і сірка у вигляді сульфідів. Модуль основності доменного гранульованого шлаку  $M_o = 1,15$ . Відомо [150], що шлак схильний до силікатного розпаду, викликаному поліморфними перетвореннями двокальцієвого силікату ( $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>). Встановлено, що ступінь стійкості шлаку залежить від його хімічного складу і швидкості охолодження. Виходячи з цього, доцільно застосовувати кислі шлаки, багаті SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, як більш стійкі до силікатної розпаду.

Такі кислі шлаки утворюються при виробництві мінеральної вати у вигляді неволокнистих включень. Модуль кислотності відходу мінераловатного виробництва (ВМВ)  $M_k = 1,2$ . Величина  $M_k$  обумовлена вимогою до довговічності мінеральної вати, верхня границя якого визначається технологічним процесом. У відходи в залежності від технології виробництва йде 15...40% розплаву, частіше 20...30%. ВМВ представляють собою шлак темного кольору, з різною формою частинок: кулястою, витягнутою, голкоподібною – гладкою; гострокутовою – шорсткою.

Електротермофосфорні шлаки ВАТ «Сумхімпром» має модуль основності  $M_o = 1,09$ . Склад характерний для фосфорних шлаків, основні компоненти – SiO<sub>2</sub> та CaO складає 88,76 % (43,21 + 45,51%). Вміст сірчистих і сірчаноокислих сполук у перерахунку на S не перевищує 1%, тобто не вище, ніж в доменних шлаках, використовуваних як заповнювачі бетону. Шлаки представлені в

основному силікатним склом.

Згідно ДСТУ Б В.2.7-264: 2011 «Заповнювачі пористі неорганічні для будівельних робіт. Методи випробувань (ГОСТ 9758-86, MOD)», зерновий склад пористих неорганічних заповнювачів для бетону не нормується. Мінімальний модуль крупності мав гранульований шлак ( $M_{кр} = 2,84$ ), переважаючий розмір часток менше 1,25 мм. Електротермофосфорний шлак і відхід мінераловатного виробництва мали модулі крупності  $M_{кр} = 3,83$  і  $M_{кр} = 3,52$  відповідно, вміст часток більше 1,25 мм – понад 50%.

Результати випробувань на корозійну стійкість, наведені в таблиці 4. 9, дозволяють стверджувати, що доменний гранульований шлак, виконуючи роль активного заповнювач бетону, підвищує корозійну стійкість дрібнозернистого бетону в порівнянні з заповнювачем з граніту.

Випробування проводили на зразках дрібнозернистого бетону складу Ц:П=1:2. Міцність бетону на шлаковому заповнювачі була нижче, ніж на гранітному в усі терміни випробувань, але зниження міцності при стиску в розчинах сульфатів натрію і магнію йшло повільніше, ніж у бетону на гранітному заповнювачі, про що свідчать значення коефіцієнта  $R^{360}_{ст} / R^0_{ст}$ . При цьому спостерігалось незначне зниження границі міцності при згині для всіх складів на портландцементі. Це свідчить про позитивний вплив шлакового заповнювача на підвищення корозійної стійкості бетону, незважаючи на високі значення В / Ц через високу пористість зерен шлаку.

Серія випробувань проведена на високоалюмінатному цементі, тому що зі збільшенням вмісту алюмінатів в цементі небезпека руйнування бетону в сульфатних середовищах збільшується. Встановлено, що шлаковий заповнювач підвищує стійкість бетону на несульфатостійкому цементі в порівнянні з гранітним. У розчині сульфату натрію протягом 1 року випробувань коефіцієнт зниження міцності  $R^{360}_{ст} / R^0_{ст}$  бетону на шлаковому заповнювачі склав 0,97, а бетону на гранітному заповнювачі – 0,87. У розчині сульфату магнію зниження міцності бетону йшло більш інтенсивно. Зовнішній вигляд досліджуваних зразків дрібнозернистого бетону після 1 року перебування в сульфатних

середовищах показаний на рис. 4.2.

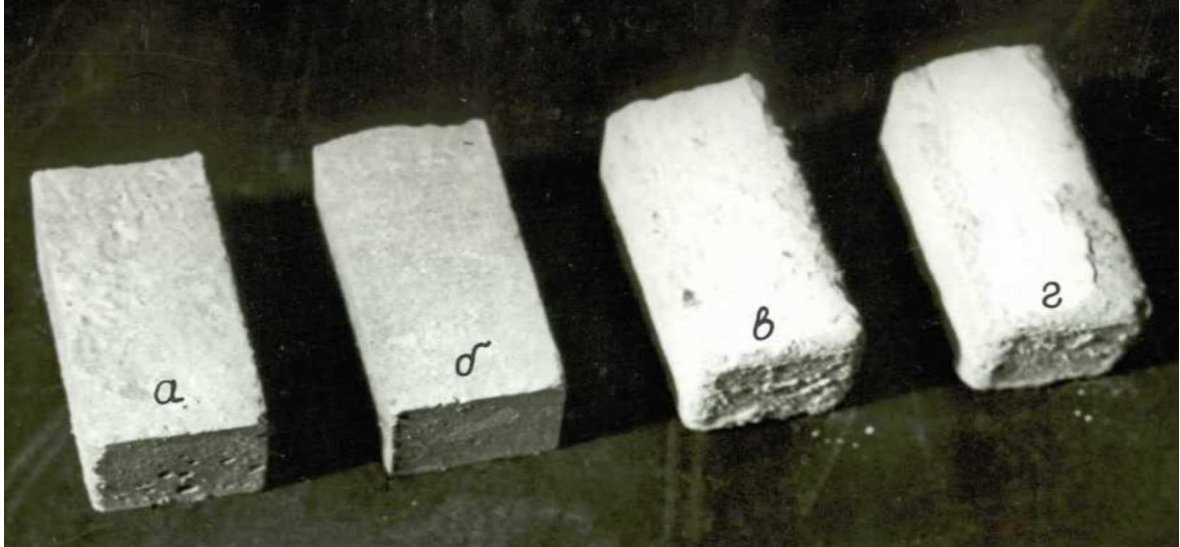


Рис. 4.2. Зовнішній вигляд зразків дрібнозернистого бетону після 360 діб перебування в 3%-вому розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : на шлаковому (а) і гранітному (б) заповнювачі; в 3%-вому розчині  $\text{MgSO}_4$  на шлаковому (в) і гранітному (г) заповнювачі

У зразків, що тверділи в розчині сульфату натрію, ознак руйнування не виявлено, при твердненні в сульфатно-магнезіальному середовищі на поверхні зразків формується білий шар брусита. Зниження  $V / \text{Ц}$  сильніше підвищує стійкість дрібнозернистого бетону проти магнезіальної агресії, ніж чисто сульфатної.

В роботі [151] показано, що проникність бетону надає першорядний вплив на швидкість проникнення сульфат-іонів вглиб бетону, з підвищенням проникності бетону в міру отощення бетонних сумішей складів 1:2, 1:2,5 і 1:3,5 швидкість корозії зростала в пропорції 1: 3: 4,5.

Зменшення проникності за рахунок зниження водоцементного відношення від 0,48 до 0,42 у зразків дрібнозернистого бетону на шлаковому заповнювачі вплинуло на кінетику тверднення в розчинах сульфатів (табл. 4.10). При  $V / \text{Ц} = 0,42$ , бетон набрав міцність протягом всього терміну випробувань (1 рік), а при  $V / \text{Ц} = 0,48$  міцність при стиску до 1 року значно знижувалася і мала невисокі чисельні значення.

Таблиця 4.9

Міцність зразків дрібнозернистого бетону в розчинах сульфатів натрію і магнію, МПа

Вид заповнювача	В/Ц	В'язуча речовина	Середовище зберігання	Терміни випробувань, діб												R <sup>360</sup> <sub>ст</sub> / R <sup>0</sup> <sub>ст</sub>
				перед випробуванням		7		28		90		180		360		
				R <sub>зг</sub>	R <sub>ст</sub>	R <sub>зг</sub>	R <sub>ст</sub>	R <sub>зг</sub>	R <sub>ст</sub>	R <sub>зг</sub>	R <sub>ст</sub>	R <sub>зг</sub>	R <sub>ст</sub>	R <sub>зг</sub>	R <sub>ст</sub>	
Шлак	0,48	ПЦ Ш/А - Ш – 400-Р-ПЛ	3%-й розчин Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,3	28,6	8,4	36,8	7,1	26,2	8,2	22,9	7,2	22,7	7,4	23,3	0,81
Граніт	0,38		розчин Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,8	40,3	12,4	51,2	12,0	42,7	12,6	40,1	11,8	38,4	10,0	29,1	0,72
Шлак	0,48		3%-й розчин MgSO <sub>4</sub>	8,9	40,2	10,4	40,1	11,8	27,5	12,2	32,0	10,9	21,4	12,0	19,9	0,5
Граніт	0,38		розчин MgSO <sub>4</sub>	10,6	46,0	11,1	41,4	11,9	26,5	11,4	27,3	10,6	24,1	9,6	24,4	0,53
Шлак	0,48	білий цемент марки "Adana Cimento"	3%-й розчин Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,6	27,7	8,4	30,5	10,0	34,8	10,2	30,5	7,9	26,7	7,6	25,5	0,93
Граніт	0,38		розчин Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,1	44,3	13,2	73,0	9,4	40,8	13,8	39,1	12,4	35,2	12,2	38,5	0,87
Шлак	0,48		3%-й розчин MgSO <sub>4</sub>	8,2	25,7	7,1	22,5	8,1	24,1	7,3	22,0	5,4	26,2	5,3	12,7	0,5
Граніт	0,38		розчин MgSO <sub>4</sub>	11,1	56,5	11,0	61,5	10,8	40,8	10,1	31,5	9,0	26,8	9,2	23,3	0,41

Таблиця 4.10

Міцність зразків дрібнозернистого бетону після перебування в розчинах сульфатів натрію і магнію, МПа

Заповнювач	В/Ц	Середовище зберігання	Терміни випробувань, діб											
			перед випробуванням		7		28		90		180		360	
			Rзг	Rст	Rзг	Rст	Rзг	Rст	Rзг	Rст	Rзг	Rст	Rзг	Rст
Шлак	0,42	3%-й р-н Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,8	18,4	9,1	24,5	9,52	21,4	12,5	22,4	12,4	22,6	12,1	20,9
Шлак	0,42	3%-й р-н MgSO <sub>4</sub>	7,1	17,2	9,6	21,0	10,2	12,7	11,2	19,7	11,7	16,4	9,9	17,9

Одним з ефективних способів підвищення сульфатостійкості бетонів є зниження кількості алюмінатів в клінкері і застосування мінеральних добавок, що зв'язують гідроксид кальцію. Штарком показано [152], що введення золи до 20% від маси цементу підвищує стійкість бетону в розчинах сульфатів, при цьому подальше підвищення кількості золи знижує стійкість бетону.

Показано [153...156], що застосування мінеральних добавок у вигляді мікрокремнезему, пуццолани і золи-винесення зменшує деформації бетону в сульфатних середовищах, що пояснюється зменшеною концентрацією  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в порах бетону, в результаті чого еtringіт кристалізується через рідку фазу, тобто розосереджено.

Досліджено вплив на сульфатостійкість бетону з активним заповнювачем золи Курахівської ТЕЦ, що вводиться в кількості 20% від маси цементу, наступного хімічного складу, %:  $\text{SiO}_2$  – 55,32;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,11;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19,94;  $\text{CaO}$  – 4,19;  $\text{CO}_2$  – 4,24;  $\text{Fe}$  – 7,76;  $\text{MgO}$  – 1,76;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 11,09;  $\text{FeO}$  – 4,48. Завдяки кулястій формі і гідравлічній активності частинок зола підвищує щільність, а також зв'язує вільний гідроксид кальцію в низькоосновні гідросилікати кальцію, що в цілому підвищує стійкість бетону (табл. 4.11). На основі аналізу отриманих результатів зроблено важливий висновок тому, що заміна 20% портландцементу золою переводить цей вид в'язучої речовини в розряд сульфатостійких, так як розведення золою знижує кількість  $\text{C}_3\text{A}$  і  $\text{C}_3\text{S}$  до значень, що відповідають сульфатостійкому цементу. При цьому спостерігається зростання міцності протягом всього терміну випробувань (1 рік) незалежно від виду заповнювача. Крім цього зола, як кремнеземний компонент з електронегативним зарядом поверхні, зміщує електрокінетичний потенціал поверхні пор цементного каменю в негативну область, що зменшує дифузію аніонів, зокрема  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Вплив обробки їх на корозійну стійкість зразків дрібнозернистого бетону із заповнювачем з граніту, шлаку і ВМВ досліджували в 3%-вому розчині  $\text{MgSO}_4$  протягом року (табл. 4.12). В якості в'язучої речовини застосовували ПЦ II/A - III – 400-Р-ПЛ.

Опір зразків дрібнозернистого бетону впливу розчину сульфату магнію зросла для бетону на активному заповнювачі. Після пропарювання у зразків бетону на активному заповнювачі спостерігалось зростання міцності в розчині  $MgSO_4$  аж до 1 року випробувань. Зразки бетону на гранітному заповнювачі після пропарювання в сульфатних середовищах показали зниження міцності до 1 року випробувань.

Таким чином, підтверджено, що заміна граніту на заповнювач з гідравлічно активних матеріалів, наприклад, доменний гранульований шлак, підвищує корозійну стійкість бетонів в розчинах сульфатів натрію і магнію. Це обумовлено тим, що активні наповнювачі, взаємодіючи з гідроксидом кальцію в'язучої речовини, забезпечують підвищену щільність контактної зони штучного конгломерату і тим самим уповільнюють дифузію агресивного агента вглиб зразка.

#### **4.4. Вплив виду в'язучої речовини і заповнювача на корозійну стійкість в середовищі сірководню**

Випробування на корозійну стійкість в середовищі газоподібного сірководню проводилися на зразках дрібнозернистого бетону розміром  $20 \times 20 \times 20$  мм. Як заповнювачі використовували доменний гранульований шлак, ВМВ, граніт, фракційний склад  $(2,5 \dots 5) : (0 \dots 2,5)$  мм = 2: 1, склад суміші Ц:П=1:2. В якості в'язучої речовини використовували портландцемент і шлакопортландцемент.

Стійкість зразків дрібнозернистого бетону на шлакопортландцементі вище, ніж на портландцементі, при цьому мало залежала від виду заповнювача. У зразках на звичайному портландцементі сильніше виражено вплив виду заповнювача на корозійну стійкість: більш стійкі зразки на шлаковому заповнювачі, менш стійкі – на гранітному. Дрібнозернистий бетон на гранітному заповнювачі характеризується різким падінням міцності вже через 3 місяці випробувань (табл. 4.11...4.12). Причина полягає в тому, що портландцемент не стійкий в середовищі сірководню, тому визначальну роль



відіграє вид заповнювача і сила зчеплення між заповнювачем і цементним каменем. Цементний камінь з шлакопортландцементу характеризується високою стійкістю до сірководневої агресії, і тому мало залежить від застосовуваного заповнювача.

Таблиця 4.11


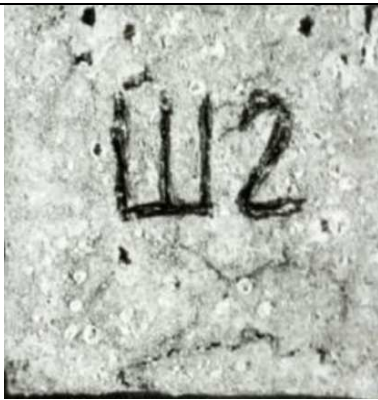



Границя міцності при стиску зразків в умовах газової сірководневої агресії, МПа

Заповнювач	В'язуча речовина	В/Ц	Терміни випробувань, діб				КС <sub>285</sub>
			перед випробуванням	30	90	285	
ВМВ	ПЦ І/А-400	0,35	43,6	36,0	39,8	11,5	0,26
Шлак	—''—	0,42	37,6	43,0	46,3	30,0	0,80
Граніт	—''—	0,37	68,1	55,4	38,5	зруйн.	0
ВМВ	ШПЦ ІІІ/А-400	0,35	42,8	40,1	36,8	43,5	1,02
Шлак	—''—	0,42	39,0	40,7	46,7	38,8	0,99
Граніт	—''—	0,37	50,7	58,8	65,8	54,0	1,06

Зразки на шлакопортландцементі видимих ознак руйнування не мають, незалежно від виду заповнювача. У зразках на портландцементі є тріщини, бетон на гранітному заповнювачі зруйнувався (таблиця 4.12)

Таким чином, активні наповнювачі (шлаки) необхідно застосовувати в тих видах корозії, де використовується нестійкий портландцемент. Якщо ж застосовується більш стійка низькоосновна в'язуча речовина, то застосування активного заповнювача менш ефективно. У середовищі сірководню на стійкість дрібнозернистого бетону вирішальний вплив справляє основність в'язучої речовини. Введення активних мінеральних добавок більше 20%, а також використання шлакопортландцементу різко підвищує стійкість зразків бетону в середовищі сірководню, роль же заповнювач відходить на другий план.

Зразки бетону після 90 діб газової сірководневої агресії

Вид заповнювача	ШПЦ Ш/А-400	ПЦ І-400
Доменний гранульований шлак		
Гранітний заповнювач		Зразки зруйнувались
Відхід мінераловатного виробництва		

Наступна серія випробувань проведена на зразках  $2,5 \times 2,5 \times 10$  см з різними видами заповнювачів в середовищі розчиненого сірководню. Після 165 діб перебування в агресивному середовищі міцність і мікротвердість були дуже високими, приблизно однаковими по всій довжині. На торцях зразків, розрізаних вздовж, чітко виділяються ділянки темно-сірого кольору, що визначаються глибиною проникнення агресивного агента (рис. 4.3).

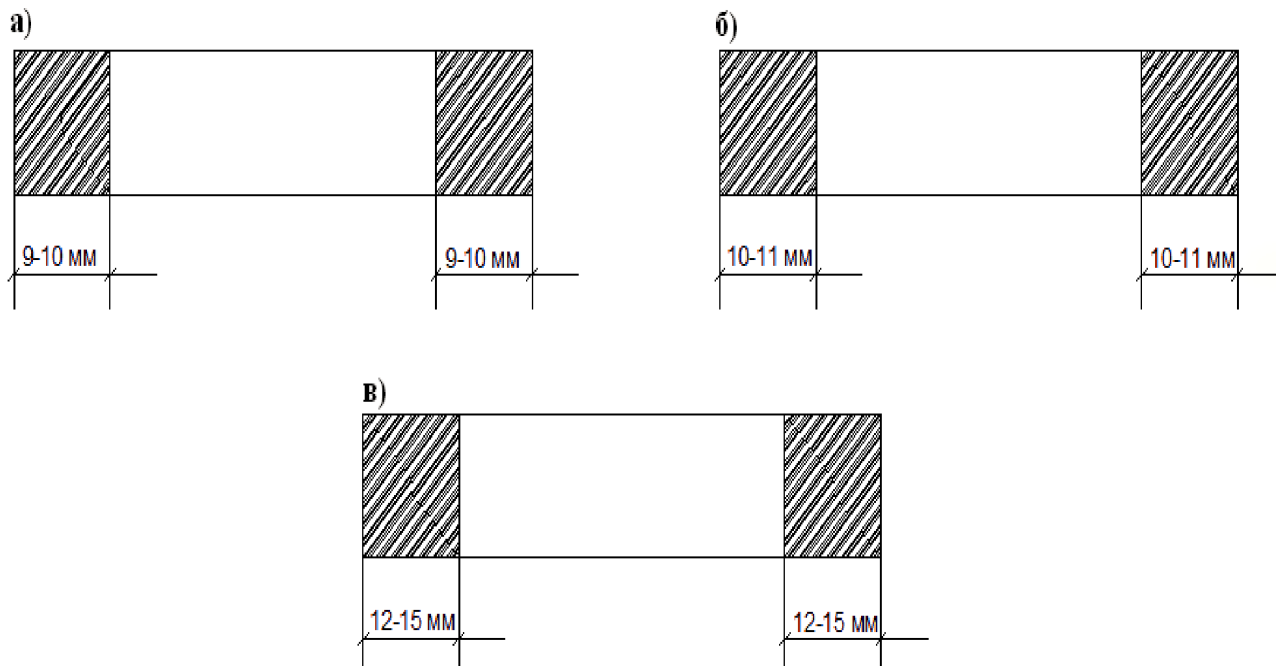


Рис. 4.3. Глибина корозії зразків бетону на шлаковому заповнювачі (а), ВМВ (б) і гранітному заповнювачі (в) в середовищі розчиненого сірководню

Як видно з рис. 4.3 найбільшу глибину просування фронту корозії мали зразки з заповнювачем з граніту, найменшу з заповнювачем з доменного гранульованого шлаку.

Експеримент показав, що бетон на шлаковому заповнювачі чинить більший опір просуванню фронту корозії, ніж бетон на інертному заповнювачі. Це добре узгоджується з даними по газовій сірководневій агресії.

#### **4.5. Вплив доменного гранульованого шлаку на атмосферостійкість дрібнозернистих бетонів**

Досліджено вплив доменного гранульованого шлаку на стійкість дрібнозернистого бетону складу Ц: П = 1: 2 на основі шлакопортландцементу ШПЦ Ш/А-400, ШПЦ Ш/А-400 + 40% шлаку в умовах впливу кліматичних факторів: перепадів температури і вологості в атмосфері, змінного заморожування і відтавання, агресивного впливу вуглекислого газу і інших ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), що містяться в атмосфері (рис. 4.4).

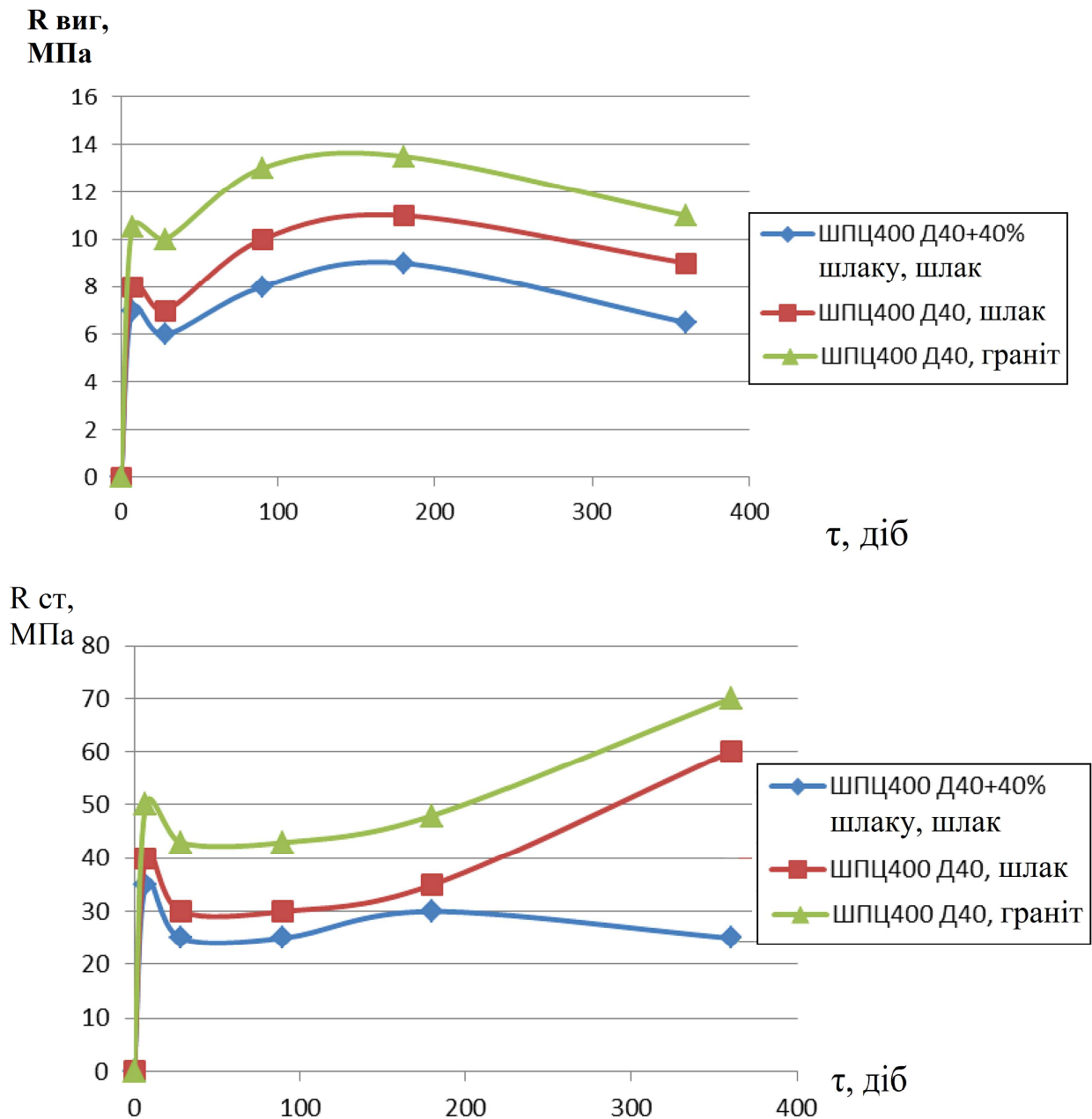


Рис. 4.4. Кінетика набору міцності зразків дрібнозернистого бетону в атмосферних умовах. Склад зразків: 1 - ШПЦ III/A-400 + 40% шлаку, шлак; 2 - ШПЦ III/A-400, шлак; 3 - ШПЦ III/A-400, граніт

Добавка тонкомолотого гранульованого шлаку до 80% в в'язучій речовині знизилася границю міцності як при згині, так і при стиску. Так як істотно знижується вміст клінкерної частини у в'язучій речовині, що зменшує міцність цементного каменю і погіршує зчеплення між в'язучою речовиною і доменним гранульованим шлаком. Ці дані підтверджують зроблені раніше висновки, що активна мінеральна добавка зменшує позитивний вплив

доменного гранульованого шлаку на стійкість дрібнозернистого бетону.

#### **Висновки до розділу 4**

– Доведено, що заміна граніту на заповнювач з гідравлічно активних матеріалів, наприклад, доменний гранульований шлак, підвищує корозійну стійкість бетонів в розчинах сульфатів натрію і магнію, а також в кислих середовищах. Це обумовлено тим, що активні наповнювачі, взаємодіючи з гідроксидом кальцію в'язучої речовини, забезпечують підвищену щільність контактної зони штучного конгломерату і тим самим уповільнюють дифузію агресивного агента вглиб зразка.

– Пропарка дрібнозернистого бетону на активному заповнювачі підвищує корозійну стійкість бетону в різних агресивних середовищах, що обумовлено зростанням активності поверхні заповнювача. У той же час стійкість бетонів на інертних заповнювачах типу граніту або кварцового піску при пропарюванні не збільшується, що узгоджується з літературними даними. Це обумовлено тим, що пропарювання огрубляє порову структуру бетону, підвищує відкриту пористість і вміст поверхневих дефектів, які знижують корозійну стійкість бетону в різних середовищах.

– Заповнювач з доменного гранульованого шлаку, виробленого за традиційною технологією, відрізняється високою пористістю і неправильною формою зерен, тому бетони на його основі відрізняються підвищеною водопотребою в порівнянні з гранітом. Це знижує позитивну дію, обумовлену хімічною активністю поверхні шлакового заповнювача і навіть може звести її нанівець. З метою зменшення негативного впливу підвищеної пористості шлакового заповнювача використана методика розрахунку гранулометричного складу заповнювача, заснована на роботах по дуже ретельній упаковці зернистих матеріалів.

– Заповнювач для бетону з доменного гранульованого шлаку в тій або іншій мірі схильний до силікатного і сульфідного розпадів, які посилюються в лужному середовищі цементного каменю. У зв'язку з цим запропоновано використовувати в якості активного заповнювача відходи мінераловатного

виробництва, які відрізняються більш високим силікатним модулем і стійкістю до різних видів розпаду, ніж доменний гранульований шлак. Позитивною особливістю цього заповнювача є більш щільна структура і низька пористість. Це обумовлює більш низьку водопотребу бетонних сумішей з заповнювачем з цього матеріалу.

– Істотний вплив на порівняльну стійкість бетонів з граніту і активних заповнювачів надає фазовий склад агресивного середовища. Зчеплення в'язучої речовини із заповнювачем грає найбільшу роль в умовах газової корозії, яка не супроводжується утворенням щільних продуктів взаємодії в'язучої речовини з заповнювачем.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано фізичну модель корозії, основними положеннями якої є: спосіб ідентифікації механізму і кінетики корозії, класифікація кольматанта і засновані на ній принципи вибору в'язучих речовин, обґрунтування методик випробувань на корозійну стійкість, застосування критеріїв подібності, вибір критеріїв корозійного пошкодження.

2. Для підвищення інформативності та надійності результатів випробувань корозійної стійкості будівельних матеріалів і виробів в агресивних середовищах слід використовувати комплекс різних методів оцінки ступеня їх пошкодження. В якості критеріїв ступеня корозії зразків поряд з результатами фізико-механічних випробувань, рекомендується використовувати показники, що монотонно змінюються в часі, такі як глибина проникнення агресивних компонентів в цементний камінь, зміна речового складу, геометричних розмірів та ін. Лабораторні випробування зразків бетону необхідно проводити в умовах, наближених до реальних.

3. У розвиток теорії кольматації встановлено, що кольматанти діляться на 2 групи. Перша група складається з гелю кремнійкислоти і гідроксидів тривалентних металів, які утворюються при корозії вилуговування і кислотної. Друга група кольматантів складається з продуктів взаємодії гідроксиду кальцію порової рідини бетону з агресивними агентами середовища з утворенням карбонату кальцію (при вуглекислотній корозії), гідроксиду магнію (при магnezіальній агресії), кальцієвих солей карбонових кислот (при корозії в середовищі насичених жирних кислот) та ін. Використання ефекту кольматації в практичних цілях дозволяє посилити ступінь самогальмування корозійних процесів і робити вибір типу цементу для бетонів, що експлуатуються в різних агресивних середовищах.

4. Розглянуто природу сил, що забезпечують утворення контактної зони, малопроникної для агресивних середовищ. Виділено два типи активних заповнювачів, які взаємодіють із цементною матрицею бетону за різними механізмами, знижуючи провідність контактної зони для агресивних

компонентів. Перший тип заповнювачів, вступаючи в хімічну взаємодію з гідроксидом кальцію порової рідини, забезпечує хімічне зрощення між цементною матрицею бетону і поверхнею заповнювача, другий – забезпечує посилення в основному фізичного зчеплення між ними завдяки підвищеній пористості.

5. Досліджено корозію дрібнозернистих бетонів з активними заповнювачами. Підтверджено, що наповнювачі I-го типу з гідравлічно активних матеріалів підвищують корозійну стійкість бетонів в розчинах сульфатів натрію і магнію, а також в кислих середовищах. Це обумовлено тим, що активні заповнювачі, взаємодіючи з гідроксидом кальцію в'язучої речовини, забезпечують підвищену щільність контактної зони штучного конгломерату і тим самим уповільнюють дифузію агресивного агента вглиб зразка. Корозійна стійкість зразків бетону з активними заповнювачами II-го типу, механізм дії яких обумовлений фізичною взаємодією із цементною матрицею бетону більше, ніж на традиційному заповнювачі, завдяки посиленню контакту між заповнювачем і цементною матрицею бетону.

6. Показано, що введення активної мінеральної добавки зменшує позитивний вплив від використання активних заповнювачів I-го типу. Це обумовлено тим, що цемент з активною мінеральною добавкою менш енергійно реагують з активними заповнювачами, ніж чистий портландцемент.



**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты/В.М.Москвин, Ф.М.Иванов, С.Н.Алексеев, Е.А.Гузеев; Под общ. Ред. В.М. Москвина.-М.: Стройиздат, 1980- 536 с.
2. Москвин, В.М. Коррозия бетонов/ В.М. Москвин - М.: Стройиздат, 1952- 342 с.
3. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях/ В.В. Кинд.- М.-Л.: Госэнергоиздат, 1955.- 320 с.
4. Koch, A. Ein Schnellprufver-fahren fur Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff/ A. Koch, I. Steinegger// Zement-Kalk- Gips.- 1960.- № 7.
5. Anstett, F. Methods of testing cement to sulphate/ F. Anstett.- Rev. Mat. Concr. 1923. - 162 s.
6. Miller, D. Specimens of concrete expansion by sulphate solution/ D. Miller// Univ. Minnesota. Paper.- 1926.- 625 s.
7. Miller, D. Impact of enlargement on the strength of the specimens/ D.Miller.- ASTM Rep. 1943.
8. Jhorvaldson, Y. Value as a measure of the expansion patterns of aggression sulphate environments/ Y.Jhorvaldson, R. Larmor // Eng. J. April. 1927.
9. Merriman, J. Accelerated test method for sulphate / J. Merriman //Jort Peck Dam. Spec. 1933.
10. Power, J. Dynamic modulus of elasticity for evaluation sulphate/ J. Power// Proc. ASTM. 1938. 38. 460.
11. Taylor, W., Boque R. Sulphateresistance rating by determining unbound sulfate in the filtrate Journ/ W. Taylor, R. Boque // Res. NBS. -1950.- 45.- 223 s.
12. Liber ,W. Analysis methods by filtration/ W. Liber // Zement - Kalk -Gips.- 1960. -13.- 310 s.
13. Koch, A. Sulphate test using the method of small prisms/ A. Koch, H. Steinegger// Zement - Kalk - Gips. -1960.- 317 s.
14. Заседателев, И.Б. Исследование солевой коррозии методом фильтрации / И.Б.Заседателев, Ф.П. Дужих, Е.И. Богачёв// Специальные бетоны и защита

строительных конструкций от коррозии: сб. тр. ВНИПИ Теплопроект, 1986. - Вып. 44. -122 с.

15. Исследования в области защиты бетона и железобетона от коррозии в агрессивных средах: сб. тр. НИИЖБ.- М.: Стройиздат, 1984.- 72 с.

16. ДСТУ Б В.2.6-193:2013 «Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування».

17. ДСТУ Б В.2.6-145:2010 «Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії».

18. Guerrero, A. Long term durability at 40 °C of ecoefficient belite cement-mortar exposed to sulfate attack/ A.Guerrero, S.Goni, M.P.// Lorenzo (Instituto de Ciencias de la Construction Eduardo Torroja (CSIC), Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid). Adv, Cem. Res. 2008.-20. -№4.- P.139-144.

19. Hekal E. E. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances/ E. E.Hekal, E. Kishar, H. Mostafa // Cem. and Concr. Res. -№9.-2002.-т. 32 -P.1421-1427.

20. Agostini, F. Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar/ F.Agostini, Z.Lafhaj, F Skoczylas //Cem. and Concr. Res.- 2007. 37.- №1.- P. 1-78.

21. Cohen, M. Differentiating seawater and ground water sulfate attack in Portland cement mortars Santhanam Manu/ M. Cohen, J. Olek // Cem. and Concr. Res. 2006. -36.- №12.- P.2132-2137.

22. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature., ISSN: 0008-8846// Cem. and Concr. Res. -№1.- 2003.- т.33- P.31-41.

23. Bertron, A. Cement pasters alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization/ A. Bertron, G. Escadeillas, J. Duchesne// Cem. and Concr. Res. -№10- 2004- т.34- P.1823-1835.

24. Подшивалов И.И., Исследование возможности оценки степени коррозионного поражения строительных материалов двухэнергетическим гамма-адсорбционным способом/И.И., Подшивалов, С.П. Осипов, А.В.Мананков // Изв. вузов. Стр-во.- 2008.- № 2.- С. 101-107.

25. Ryu, Jae-Suk. Long-term forecast of Ca leaching from mortar and associated degeneration/ J. Ryu, N.Otsuki, H.Minagawa // Cem. and Concr. Res.- № 10. -2002.- Т. 32.- P.1539-1544.

26. Thomas, J. Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes/ J. Thomas, J.Chen, A. Allen, H. Jennings // Cem. and Concr. Res.- № 12.- 2004. -Т. 34. -P. 2297-2307.

27. Stock, S. R. X-ray microtomography (microCT) of the progression of sulfate attack of cement paste/ S. R.Stock, N. K. Naik, A. P Wilkinson, K. E. Kurtis // Cem. and Concr. Res.- № 10.-2002.- Т.32.- P.1673-1675.

28. Torrenti, J. M. Coupling between leaching and creep of concrete/J. M. Torrenti, , V. H. Nguyen, H.Colina, F.Le Maou,// Cem. and Concr. Res.- 2008.- 36.- № 6. - P. 816- 821.

29. Jiang, M. Guisuanyuan xuebao/ M.Jiang, J. Chen, D.Yang // Cem. and Concr. Res -№1.- 2005.- Т. 33 - P. 126-132.

30. Marinoni, N. Longterm leaching test in concretes: An X-ray powder diffraction study/ N. Marinoni, A. Pavese, M.Voltolini, M. Merlini // Cem. and Concr. Compos. -2008. -30.- № 8.- P.700-705.

31. Jain, J. Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water/ J. Jain, N. Neithalath // Cem and Concr. Compos.- 2009. - № 31.-P.176-185.

32. Zahrani, M.M. Perfomance of plain and blended cements exposed to varing concentrations of sodium sulphate/ M.M. Zahrani// (Civil Engineering Department, King Fahd University of Petroleum and Minerals). Adv. Cem. Res. - 2007. -19.- № 4.- P. 177-184.

33. Assie, S. Estimates of self- compacting concrete ' potential' durability / S.Assie , G. Escadeillas, V. Waller //Constr. and Build. Mater.- 2007.- №10. -P. 1909-1917.

34. Полак, А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций/ А.Ф. Полак.-Уфа: Изд. Уфимс. нефт. ин-та, 1983. -116 с.

35. Полак, А.Ф. Математическое моделирование процесса коррозии бетона

в жидких средах/ А.Ф. Полак //Бетон и железобетон. -1988.- №3.- С.30- 34.

36. Полак, А.Ф. и др. Математическая модель коррозии бетона в кислых средах / А.Ф. Полак // Бетон и железобетон.- 1978.- №8.- С.5-6.

37. Полак, А.Ф. Обобщенная математическая модель коррозии бетона в агрессивных жидких средах/А.Ф. Полак, Р.Г.Хабибуллин, В.В. Яковлев, В.М.Латыпов //Бетон и железобетон.- 1981.- №3.- С.12-15.

38. Гусев, Б.В. Математические модели процессов коррозии бетона/ Б.В.Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова, Н.К.Розенталь.- М.: Центр ТИМР, 1996. -104 с.

39. Гусев, Б.В., Файвусович А.С. Основы математической теории процессов коррозии бетона/ Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. -М.: Научный мир, 2006. -40 с.

40. Гусев, Б.В. Построение математической модели процессов коррозии бетона//Б.В.Гусев,А.С.Файвусович//Строительные материалы.- 2008.- №3.- С.38-41.

41. Гусев, Б.В., Степанова В.Ф., Черныщук Г.В. Модель расчета коррозионной стойкости бетона при воздействии агрессивной углекислоты воздуха / Б.В. Гусев, В.Ф. Степанова, Г.В. Черныщук //Бетон и железобетон. - 1999.- №1.- С.27-28.

42. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова, В.Л. Смельцов //Строительные материалы. -2005.- №7.- С.60-62.

43. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетонов первого вида (малые значения числа Фурье)/ С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, Л.Н.Аксаковская // Строительные материалы.- 2007.- №5.- С.70-71.

44. Федосов, С.В. Математическое моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона второго вида/ С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко //Строительные материалы.- 2008.- № 7. -С.35-39.

45. Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического

моделирования процессов коррозии бетона/ С.В.Федосов//Строительные материалы, оборуд., технологии XXI века.- 2005.- №5.- С. 20-21.

46. Рахимбаев, Ш.М. Кинетика процессов кольтатации при химической коррозии цементных систем/ Ш.М. Рахимбаев //Бетон и железобетон.- 2012. -№ 6.- С.16-17.

47. Рахимбаев, Ш.М. Прогнозирование долговечности цементного камня в коррозионно-активных средах/ Ш.М.Рахимбаев, Л.И. Рябова, Ф.А.Агзамов, Н.М. Авершина //Экспресс-информация. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. Москва, 1991.- Вып. 8.- С.22-30.

48. Латыпов, В.М. Математические модели для прогноза защитного действия цементных и комбинированных покрытий/В.М. Латыпов, Т.В. Латыпова и др. // Практика противокоррозионной защиты.- 1998.- № 2.- С. 57-63.

49. Кантор, П.Л. Прогнозирование скорости сероводородной коррозии водоотводящих железобетонных коллекторов с учетом плотности бетона/ П.Л. Кантор, С.Л.Кантор, В.М.Латыпов //Промышленное и гражданское строительство.- 2012.- № 1.- С.44-47.

50. Гарибов, Р.Б. Применение теории структурных параметров к моделированию взаимодействия железобетонных элементов конструкций с агрессивными средами/ Р.Б.Гарибов, И.И.Овчинников //Бетон и железобетон.- 2010. -№ 2.- С.20-22.

51. Гарибов, Р.Б. Моделирование проникания хлоридсодержащих сред в железобетонные конструктивные элементы/ Р.Б.Гарибов, И.И.Овчинников //Бетон и железобетон.- 2010.- № 4.- С.26-28.

52. Иванов, Ф.М. Оценка агрессивности и прогнозирование долговечности подземных конструкций/Ф.М.Иванов, Н.К.Розенталь//Бетон и железобетон.- 1990.- №3.- С.7-9.

53. Prudil, S. Model of concrete behavior in aggressive environment / S. Prudil //Cem. And Concr. Reaserch.-1977.- № 1.- P. 77-85.

54. Полак, А.Ф. Коррозия бетона в агрессивных кислых жидкостях и газах/

А.Ф. Полак //Тр. НИИПромстроя, 1974.- Вып.14.-С. 140-147.

55. Рубецкая, Т.В. Метод расчета глубины разрушения бетона в условиях коррозии/ Т.В. Рубецкая и др.//Бетон и железобетон.- 1971. -№ 10.- С. 3-5.

56. Jambor, J. Possibilities of more precise evaluation of aggressivity of environment and resistens of concrete/ J. Jambor // Conf. Lifetime of Concrete structure, Brno, Cezechoslovakia, 1975.- P.1-6.

57. Полак, А.Ф. Коррозия железобетона в среде, содержащей хлористый водород/ А.Ф. Полак и др. //Бетон и железобетон. -1976.- № 3.- С.4-6.

58. Абоймова, З.Г. Влияние параметров газовой среды хлористого водорода и пористости мелкозернистого бетона на кинетику продвижения агрессивного фронта / З.Г.Абоймова, В.М.Кравцов, А.Ф.Полак //Тр. НИИ пром. етр-ва, 1975.- Вып.16.- С.278-284.

59. Попеско, А.И. Новый метод расчета несущей способности железобетонных конструкций, работающих в условиях газовой коррозии/ А.И. Попеско, И.О. Анцыгин, А.А. Дайлов //Бетон и железобетон.- 2006.- № 3.-С. 20-23.

60. Яковлев, В.В., Попов А.В. О прогнозировании глубины коррозионного поражения бетона в грунтах с сульфатной агрессией/ В.В Яковлев, А.В. Попов //Вопросы фундаментостроения. -Уфа.: НИИпромстрой, 1978.- Вып. 24. -С.127-130.

61. Kaju, P.S. Durability of concrete exposed to dilute sulphuric acid/ P. Kaju, P.Dayaratnam //Build. and Environ.-1984.-19.- №2.- P.75-79.

62. Valenta, O. A study of the deterioration of Surfase layer of concrete structures.Int.Symp.RILEM/ O.Valenta, S.Modry //Durability of Concrete, Prague, v.111/-1969.- P. A55-A64.

63. Prudil, S. Korrosiongeschwindigkeit von Beton in Sauren/ S. Prudil // Int.Symp Korrosions - U.Bautenschutz,Drezden-GDR,1971 -sect.1-P.17-22.

64. Миронов, В.Д. Кинетика развития коррозии цементного камня при длительном воздействии агрессивных сред/ В.Д.Миронов, В.Б. Ратинов //Журнал прикладной химии.- 1970.- Т. XLIII. -Вып. 8.- С.1861-1863.

65. Руководство по определению скорости коррозии цементного камня,

раствора и бетона в жидких агрессивных средах.- М.: Стройиздат, 1975. -32 с.

66. Исследования в области защиты бетона и железобетона от коррозии в агрессивных средах//Сб. тр. НИИЖБ. -М.: Стройиздат, 1984.- 72 с.

67. Любарская, Г.В. Коррозия бетона в кислых агрессивных средах/Г.В. Любарская//Коррозионная стойкость бетона и стальной арматуры.- М.:НИИЖБ,1974.- С.168-170.

68. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве/ В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. -М.: Стройиздат, 1977.- 220 с.

69. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость конструкций в агрессивной промышленной среде/ С.Н.Алексеев, Н.К. Розенталь.-М.: Стройиздат,1976.-206 с.

70. Полак, А.Ф. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности/А.Ф.Полак, В.Б.Ратинов, Г.Н.Гельфман.- М.: Стройиздат, 1971.- 176 с.

71. Полак, А.Ф. Физико-химические основы коррозии железобетона/ А.Ф.Полак.- Уфа: Изд. Уфимс. нефт. ин-та, 1982.- 73 с.

72. Полак, А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций/ А.Ф.Полак.- Уфа: Изд. Уфимс. нефт. ин-та, 1983.- 116 с.

73. Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах/В.М.Кравцов, Ю.С.Кузнецов, М.Р.Мавлютов, Ф.А.Агзамов.-М.: Недра, 1987.- 190 с.

74. Румянцева, В.Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: автореф. дис. ... д-ра тех. наук:05.02.13/Румянцева Варвара Евгеньевна. -Иваново: ИГАСУ, 2011.- 37 с.

75. Bary, B. Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete/ B.Bary, A Sellier// Cem. and Concr. Res.- № 10. -2004.- т. 34.- P.1859-1872.

76. Saetta, A.V. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures/A.V. Saetta, R. V. Vitaliani// Cem. and Concr. Res.-№4 -2004.- т.34.- P.571-579.

77. Sugiyama, T. Experimental investigation and numerical modeling of

chloride penetration and calcium dissolution in saturated concrete/ Т.Sugiyama, W.Ritthichauy, Y Tsuyi//Cem. and Concr. Res. -2008.- 38.- №1.- P.49-67.

78. Бондаренко, В.М. Феноменология кинетики повреждений бетона железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в агрессивной среде/В.М. Бондаренко //Бетон и железобетон.- 2008.- № 2.-С.25-27.

79. Романков, П.Г. Экстрагирование из твердых материалов/П.Г. Романков, М.И.Курочкина.- Л.: Химия, 1983.- 256 с.

80. Подвальный, А. М. О методике оценки коррозионного сопротивления бетона/ А. М. Подвальный //Технологии бетонов.- 2005.- № 3.- С.28-30.

81. Долговечность железобетона в агрессивных средах: Совм. изд. СССР-ЧССР-ФРГ/С.Н.Алексеев, Ф.М.Иванов, С.Модры, П.Шисль. М.: Стройиздат, 1990. -320 с.

82. Канцельский, И.С. Глиеж - как активная минеральная добавка/ И.С.Канцельский.- Ташкент: Фан, 1961.- 290 с.

83. Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах/В.М. Кравцов, Ю.С.Кузнецов, М.Р. Мавлютов, Ф.А. Агзамов- М.: Недра, 1987.- 190 с.

84. Бабушкин, В.И. Защита строительных конструкций/ В.И. Бабушкин.- Харьков: Вища школа, 1989.-166 с.

85. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред/ Под ред. Москвина В.М.- М.: Стройиздат, 1975.- 236 с.

86. Брыков, А.С. Сульфатостойкость портландцементного камня с алюмосодержащими ускорителями схватывания/А.С.Брыков, А.С.Васильев, М.В.Мокеев//Цемент и его применение.-2013.-№6.-С.59-63.

87. Курочка, П.Н. Стойкость бетона в органических агрессивных средах: дис. .д-ра техн. наук: 05.23.05/Курочка Павел Никитович.- Ростов-на-Дону, 2000.- 288 с.

88. Рахимбаев, Ш.М. Принципы выбора цементов для использования в условиях химической агрессии/ Ш.М.Рахимбаев //Изв. Вузов. Строительство. 1996.- №10.- С.65-68.



89. Ван Аардт, Дж. Х. П. Разрушение цементных изделий в агрессивной среде/ Дж. Х. П. Ван. Аардт// IV Международный конгресс по химии цемента.- М.: Стройиздат, 1964.- С.541-553.
90. Романков, П.Г. Экстрагирование из твердых материалов/ П.Г Романков, М.И. Курочкина.- Л.: Химия, 1983.-256 с.
91. Третьяков, Ю.Д. Твердофазовые реакции/ Ю.Д. Третьяков.- М.: Химия, 1978.- 360 с.
92. Tamman, C. Description of the reactions in the controlled diffusion region / C. Tamman// Zeitschr. anorg.Chem. 1922. D.122.- № 1- P.27-33.
93. Jander, W. Mathematical modeling of the interaction of powdered materials / W.Jander// Angew. Chemie, 1936.- V.34.- P.317-321.
94. Рахимбаев, Ш.М. Кинетика переноса в гетерогенных процессах технологии строительных материалов/Ш.М.Рахимбаев// Физико-химия строительных и композиционных материалов: сб. тр.- Белгород, 1989. -160 с.
95. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов/ А.Ю. Закгейм.- М.: Химия, 1982.- 286 с.
96. Исследования в области защиты бетона и железобетона от коррозии в агрессивных средах // Сб. тр. НИИЖБ.-М.: Стройиздат, 1984.-72 с
97. Москвин В.И. Коррозия бетона в кислых средах и методы ее исследования/ В.И. Москвин,Т.В.Рубецкая, Г.В.Любарская //Бетон и железобетон. 1971.- № 10.- С.17-19.
98. Raju, P. Durability of concrete exposed to dilute sulphuric acid/ P. Raju, P. Dayaratnam// Bild. And Environ.- 1984.- 19.- № 2.
99. Грачева, О.И. Химизм взаимодействия продуктов гидратации асбестоцемента с сероводородом / О.И.Грачева, Е.О.Барбакадзе // Тр. НИИАсбестоцемент.-М.,1963.- Вып.17.-С.36-54.
100. Рахимбаев, Ш.М. Регулирование прочности межфазных связей в искусственных строительных конгломератах/ Ш.М.Рахимбаев// Проблемы материаловедения и совершенствование технологии производства строительных изделий: сб. науч. тр.- Белгород: БТИСМ, 1990.-С.51-60.

101. Гладышев, Б.М. Механическое взаимодействие элементов структуры и прочность бетонов/Б.М. Гладышев. -Х.: Вища шк.: изд-во при Харьк. ун-те, 1987.- 168 с.

102 Гордон, С.С. Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях / С.С.Гордон.- М.: Стройиздат, 1969.-151 с.

103. Баженов, Ю.М. Многокомпонентные мелкозернистые бетоны / Ю.М. Баженов //Строительные материалы, оборудование, технологии XXI. -2001.-№ 10.- 24 с.

104. Булатов, А.И. Обжatie цементным камнем заполнителей в бетоне / А.И. Булатов, А.Л. Видовский //Бетон и железобетон.- 1985.- №3.- С.24-26.

105. Курочка, П.Н. Влияние мелкодисперсных добавок на цементную матрицу/ П.Н.Курочка, А.В.Гаврилов, И.П. Пахрудинов//Современные материалы и технологии в строительстве. Новосибирск, 2003.- С.77-80.

106. Красный, И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микрозаполнителей И.М. Красный //Бетон и железобетон.- 1987.-№5.- С.10-11.

107. Подвальный, А.М. Определение величины собственных деформаций в бетонном конгломерате на различных структурных уровнях/ А.М. Подвальный //Заводская лаборатория. -1973. -№10.- С.1204-1206.

108. Саркисов, Г.М. О влиянии объемных изменений при твердении тампонажных цементов на давление в скважине/ Г.М. Саркисов, Ю.И.Лихачев// Крепление скважин и разобщение пластов.- М.: Недра, 1964.- С.21-26.

109. Видовский, А.Л. Напряжения в цементном камне глубоких скважин/ А.Л. Видовский, А.И Булатов.- М.: Недра, 1977.- 158 с.

110. Рахимбаев, Ш.М. О влиянии формы цементного кольца на его собственные деформации и напряжения/Ш.М.Рахимбаев, М.В.Кафтаева //Приложение к журналу Строительные материалы, Наука.- 2009. -№ 9.- С.91-92.

111. Гордон, С.С. О бетоне с фиксированным щебеночным каркасом/ С.С. Гордон //Бетон и железобетон.-1984.-№1.-С.42-43.

112. Slate, F.O. Stress-strain response and fracture of concrete in biaxial loading/ F.O. Slate // American concrete institute, 1971.-8.-P.41-45.

113. Попов, А.И. Определение собственных напряжений в бетоне поляризационно-оптическим методом/А.И.Попов, Л.П.Ориентлих, И.П.Новикова // Бетон и железобетон. -1972. -№3.-С .41-42.

114. Мелкозернистые бетоны и конструкции из них//Сб. науч. тр. под ред. И.М.Красного.-М., 1985.-87 с.

115. Ярлушкина, С.Х. Физико-химические процессы и их роль в формировании прочности контакта цементного камня с заполнителем/ С.Х. Ярлушкина//Структурообразование бетона и физико-химические методы его исследования.- М.: НИИЖБ, 1980.-139 с.

116. Пинус, Я.Г. Контактные слои цементного камня в бетоне и их значение/ Я.Г. Пинус //Структура, прочность и деформативность бетонов.- М.: НИИЖБ, 1966.- С.290-293.

117. Сватовская, Л.Б. Фундаментальные основы свойств композиций на неорганических вяжущих/ Л.Б. Сватовская.- СПб., 2006.- С.60-63.

118. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона/И.Н.Ахвердов.-М.: Стройиздат, 1981.-464 с.

119. Коррозия бетона в агрессивных средах/Под ред. Москвина В.М. (НИИЖБ).-М.: Стройиздат, 1971.-156 с.

120. Волженский, А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов/А.В.Волженский, И.А.Иванов, Б.И.Виноградов.- М.: Стройиздат, 1984.- 255 с.

121. Соболев, В.С. Введение в минералогию силикатов/ В.С. Соболев.- Львов ЛГУ, 1949.- 212 с.

122. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов/О.П. Мчедлов-Петросян.-2-е изд. перераб. и доп.- М.: Стройиздат, 1988.- 304 с.

123. Телесницкий, А.Ф. Влияние растворов серной кислоты на структуру вяжущего бетона в процессе эксплуатации/ А.Ф.Телесницкий, Г.П.Тутаев

//Защита от коррозии в химической промышленности: сб. науч. тр. НИИ Техничко-экономические исследования.- Черкассы, 1975.- Вып.2.- С. 112-116.

124. Idorn, G.M. Deterioration of some concrete structure of a sulfuric acid plant/ G.M. Idorn , H. Krogh //Highway Res. Board.Spec. Rept. 1970.- №10.-P.65-66.

125. Older I. Structure and bond strength of cement-aggregate interface/ I.Older, A.Zurz // Bond.Cementitious Compos.: Symps., Boston, Mass., Des.2,1987.- Pitsburg, 1988.- S 21-27.

126. Ярцев, В.П. Влияние состава на долговечность мелкозернистых бетонов/ В.П. Ярцев, А.Г. Воронков, А.В.Жариков// Бетон и железобетон. -2006.- С.27-28.

127. Виноградов, Б.Н. Влияние заполнителей на свойства бетонов/ Б.Н Виноградов.- М.: Стройиздат, 1979.- 224 с.

128. Бернштейн, Ю. Исследование взаимодействия гидратных новообразований цементного камня с заполнителями: автореф. дис.. канд. тех. наук. -М.: МХТИ им. Менделеева, 1971.- 25 с.

129. Ванштейн, М.З. Изучение коррозиестойкости легких бетонов на пористыхзаполнителях/М.З.Ванштейн,Л.А.Малясова//Изв.вузов. Отроительство и арх.- 1973.- №3.- С.18-20.

130. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред/ Под ред. Москвина В.М. - М.: Стройиздат, 1975.-236 с.

131. Арав, Р.И. Повышение сульфатостойкости бетона применением дробленых карбонатных песков/ Р.И. Арав //Строительные материалы.- 1976.- № 10.- С.8-9.

132. Ермаков, Г.И. Коррозионная стойкость бетона на щебне из шлака фосфорного производства/ Г.И. Ермаков, К.А.Филатов, И.В. Шавернев //Бетон и железобетон. -1988.- №4.- С.43-44.

133. Янчиков, В.Ф. Исследование сульфатостойкости бетона на электротермофосфорных шлаках/В.Ф.Янчиков, А.П.Дьяченко//Повышение эффективности применения цементных и асфальтных бетонов в Сибири: сб.

тр.-Омск, 1979.-С.101-113.

134. Ярцев, В.П. Границы работоспособности композиционных строительных материалов/ В.П Ярцев, О.А. Киселева //Вестник ТГТУ.- 2004.- т. 10. -№ 2. -С.543-547.

135. Федынин, Н.И. Высокопрочный мелкозернистый шлакобетон/ Н.И. Федынин, М.И. Диамант.-М.: Стройиздат,1975.-176 с.

136. Кондрашенков, А.А. Взаимодействие шлакового заполнителя с цементным тестом /А.А Кондрашенков, Г.В.Гельмерлинг//Строительные материалы и изделия из металлургических шлаков.- М.: Стройиздат, 1965.- С. 77-88.

137. Камолов, Г.Р. Волластонит как заполнитель цементных растворов при магнезиально - сульфатной коррозии цемента / Г.Р. Камолов, Г.А. Атакузиев, И.С. Канцепольский // Узб. химия ж. -1971.- №1.- С.60-62.

138. Камолов ,Г.Р. Волластонит как заполнитель цементных растворов при серноокислой агрессии/Г.Р.Камолов, Г.А.Атакузиев, И.С.Канцепольский// Тр.Ташкент: Фан, 1961.- 290 с.

139. Yoda, A. Concrete using blast-furnace slag sand/A.Yoda // Rev.32<sup>nd</sup> Gen. Meet. Assoc. Jap. Techn. Sess., Tokio, 1978. Synops.- P. 85-87.

140. Efec, Y. Einfluss der Zemente mit unterschiedlichem Huttensandgehalt auf die Chloriddiffusion im Beton / Y.Efec//Betonwerk+Zertigteil-Techn.-1980-46.-№ 6.- S.365-368.

141. Самохвалова, З.Н. Щелочестойкие бетоны и защитные мастики/ З.Н Самохвалова, Н.А. Мощанский.- М: Стройиздат,1967. -128 с.

142. Ларионова, З.М. Петрография цементов и бетонов/ З.М.Ларионова, Б.Н. Виноградов.- М.: Стройиздат, 1974.- 348 с.

143. Скрамтаев, Б.Г. Способы определения состава бетонов различных видов./ Б.Г. Скрамтаев, П.Ф. Шубенкин, Ю.М Баженов. - М.: Стройиздат, 1966.166 с.

144. Баженов, Ю.М. Высокопрочный мелкозернистый бетон для армоцементных конструкций/ Ю.М Баженов. -М.:Стройиздат, 1963.-128 с.

145. Kodama Katsumi. Study on utilization of blast-furnace slsg in concrete. «Trans.Jap.Soc. Civ. Eng.» 1981. 12. P. 276-279.

146. Nishiyama, K. Properties of concrete using granulated blast furnace slag/ K. Nishiyama, T. Harada// «Rev.31<sup>st</sup> Gem. Meet. Techn. Sess., Tokio, 1977».- Tokio, 1977. -P.87-88.

147. Ахвердов, И.Н. Высокопрочный бетон / И.Н.Ахвердов.-М.: Стройиздат, 1961.- 163 с.

148. Десов, А.Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформаций бетонов / А.Е.Десов// Структура, прочность и деформации бетонов.- М.: Стройиздат, 1966. -88 с.

149. Хархардин, А.Н. Расчет состава многофракционного заполнителя для тяжелого бетона/ А.Н. Хархардин, В.А Смирнов, Л.И Лень //Известия Сев.-Кав. НЦВШ. Технические науки.- 1978. -№4.- С.86-88.

150. Иванов, И.А. Технология легких бетонов на искусственных пористых заполнителях/ И.А. Иванов.- М.: Стройиздат, 1974.-287 с.

151. Иванов, Ф.М. Исследование новых видов цементов в агрессивных средах/ Ф.М.Иванов, Г.В.Любарская, Е.Н. Липинская //Бетоны на новых видах цементов: сб. тр. НИИЖБ.- М., 1987.- С.116-123.

152. Stark, D. Longtaim study of concrete durability in sulfate soils// D.Stark /Geogre Verbeck Symposium on Sulfate Resistance of Concrete. 1982.-ACI PS-77.

153. Mather, K. Current research in sulfate resistance at the Waterways Experiment Staition/ K. Mather/ Proceedings of the George Verbeck Symposium on sulphate resistens of concrete. ACI SP -77. 1982 -P.63-77.

154. Крамар, Л.Я. Бетоны высокой сульфатостойкости/ Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Е.А.Гамалий // Цемент и его применение.- 2011.- №7-8.- С.127-131.

155. Дворкин, О.Л. Коррозионная стойкость модифицированных строительных растворов с золомикрокремнеземистым наполнителем/ О.Л. Дворкин, И.И. Балабанская //Сухие строительные смеси.- 2009.- №1.- С.32- 33.

156. Цементные бетоны с минеральными наполнителями/ Л.И Дворкин, В.И Соломатов, В.Н.Выровой,С.М.Чудновский под ред. Л.И.Дворкина.-К.: Будивельник, 1991.-136 с.