

УДК 666.972.16:66.018.8

© С. В. Федосов, д-р техн. наук, профессор,
академик РААСН
© В. Е. Румянцева, д-р техн. наук, профессор
© В. С. Коновалова, канд. техн. наук, ст. преподаватель
© И. В. Караваяев, аспирант
(Ивановский государственный политехнический
университет)
E-mail: prezident@ivgpu.com, varrym@gmail.com,
kotprotiv@yandex.ru, iv-akaa@gmail.com

DOI 10.23968/1999-5571-2017-14-4-113-118

© S. V. Fedosov, Dr. Sci. Tech., Professor,
Academician of RAACS
© V. E. Rumyantseva, Dr. Sci. Tech., Professor
© V. S. Konovalova, PhD in Sci. Tech., senior teacher
© I. V. Karavaev, post-graduate student
(Ivanovo State Polytechnic University)
E-mail: prezident@ivgpu.com, varrym@gmail.com,
kotprotiv@yandex.ru, iv-akaa@gmail.com

ЖИДКОСТНАЯ КОРРОЗИЯ БЕТОНОВ В СРЕДЕ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ АГРЕССИВНОСТИ

LIQUID CORROSION OF CONCRETE IN THE ENVIRONMENT WITH VARIOUS DEGREE OF AGGRESSIVENESS

Изучена коррозионная стойкость цементного камня с гидрофобизирующими добавками в растворах хлорида магния различной концентрации. Приведены результаты исследований воздействия растворов хлорида магния различной степени агрессивности на прочностные характеристики и структурно-фазовый состав цементного камня на основе портландцемента, показывающие тесную связь между структурой и механикой разрушения цементного камня.

Ключевые слова: массоперенос, массоотдача, коррозия бетона, агрессивная среда.

The paper presents the results of the study of cement stone corrosion resistance with water-repellent additives in solutions of magnesium chloride of various concentrations. The authors have researched the impact of magnesium chloride solutions of various degrees of aggressiveness on the strength characteristics and structural-phase composition of cement stone based on Portland cement showing a close connection between the structure and fracture mechanics of cement stone.

Keywords: mass transfer, mass exchange, concrete corrosion, aggressive environment.

Изначально бетон, как и большинство строительных материалов, гидрофилен. Гидрофильность бетона — первооснова всех разрушительных процессов, возможных в нем [1].

Проблема водопроницаемости актуальна для различных строений из бетона, заглубленных в грунт (фундаменты, подвалы, погреба и т. д.). Уменьшив количество воды, способной проникать в бетон, можно значительно увеличить долговечность бетона [2].

По классификации Н. А. Мощанского [3], в зависимости от происхождения поры и другие неплотности в цементном камне и бетоне можно разделить на следующие виды:

- поры геля — размер колеблется в пределах от 25 до 1000 Å (0,0025–0,1 мкм); поры в основном замкнутые;

- капиллярные поры, образующиеся в результате испарения и миграции влаги; размер колеблется в довольно широких пределах — от 0,1 мкм и менее (микрокапилляры) до 10–50 мкм (макрокапилляры); поры в основном открытые и сообщающиеся между собой;

- открытые трещины и микротрещины температурно-усадочного происхождения — толщина их может достигать нескольких мм;

- воздушные поры, образовавшиеся в результате преднамеренного вовлечения воздуха в бетонную смесь при приготовлении ячеистых бетонов, применения воздухововлекающих добавок при приготовлении и укладке бетонной смеси.

При выдерживании в воде гелевые поры заполняются полностью, а капиллярные — почти

полностью, так как в них вовлекается некоторое количество воздуха. Воздушные же поры остаются полностью заполненными воздухом [4].

Как известно [1], степень водопоглощения бетона оценивается количеством воды в процентах, удерживаемым бетонным образцом, отнесенным к объему или весу образца. При насыщении бетона водой существенно изменяются его физико-механические и структурные свойства: увеличиваются линейные размеры, плотность и теплопроводность, происходят структурные изменения в материале.

Для уменьшения водопоглощения прибегают к гидрофобизации бетона. Гидрофобизирующие добавки придают стенкам пор и капилляров в бетоне гидрофобные свойства. Можно также полагать, что гидрофобизирующие добавки создают в капиллярной структуре бетона дополнительную резервную пористость для миграции вытесняемой льдом воды при замерзании.

Наиболее известными химическими добавками среди водоотталкивающих материалов являются соли жирных кислот, например стеараты и олеаты щелочных и щелочноземельных металлов. При использовании таких добавок в результате реакции мыла со свободным гидроксидом кальция образуется нерастворимый стеарат кальция, который закрывает поверхность пор [5].

Благодаря снижению водопоглощения уменьшается количество поступающей внутрь бетона агрессивной среды, а значит, понижается степень коррозионного разрушения цементного камня. Коррозионная стойкость цементного камня с гидрофобизирующими добавками требует дополнительных исследований для определения закономерностей массопереноса.

Исследования проводились на образцах-таблетках диаметром 50 мм и толщиной 5 мм (рис. 1), изготовленных из портландцемента марки ПЦ500-ДО с водоцементным соотношением В/Ц = 0,3. Марка цемента по водонепроницаемости W4, W6, W8 регулировалась гидрофобизирующей добавкой — стеаратом кальция и перед началом эксперимента определялась согласно методике, описанной в [18].

Исследования проводились на установке для изучения массообменных процессов, описанной в [19]. Образцы погружались в водный раствор

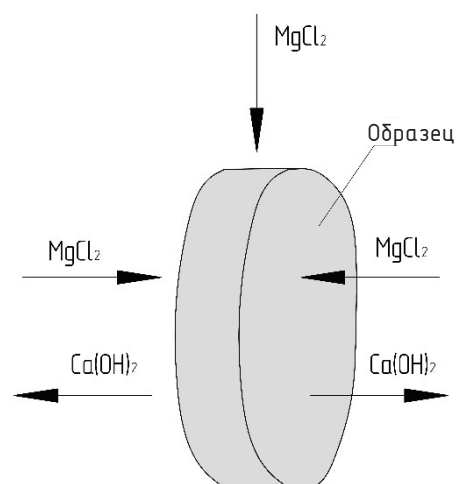


Рис. 1. Схема образца для испытаний на коррозионную стойкость

$MgCl_2$ объемом 3000 см^3 разных концентраций, приведенных в табл. 1, откуда с периодичностью семь суток отбирались пробы для титрования объемом 10 см^3 . Концентрация раствора корректировалась во времени. На момент погружения возраст образцов достиг 28 суток [12].

Концентрации агрессивной среды были приняты в соответствии с [20, табл. В3, прил. В] по разной степени агрессивности жидкой неорганической среды (слабоагрессивная, среднеагрессивная, сильноагрессивная) (см. табл. 1).

В ходе проведения опыта установлено, что состояние, близкое к равновесной концентрации катионов кальция в растворе, достигается после 14 суток пребывания образца в коррозионной среде (рис. 2), тогда как для образцов без гидрофобизирующих добавок состояние равновесия наступает после 50 суток [6]. После достижения равновесия в растворе изменения концентрации не происходит вследствие затрудненности проникания коррозионной среды вглубь бетона.

При жидкостной коррозии увеличение прочности образцов из портландцемента на начальном этапе может быть объяснено наполнением пор и пустот в бетоне новообразующимися продуктами коррозии. Изменение прочности может быть связано со многими процессами, происходящими в цементном камне, например с кольматацией и изменением структурно-фазового состава [7]. При кольматации нерастворимые продукты коррозии, образующиеся при воздействии агрессивной среды, откладываются в по-

Степень агрессивного воздействия $MgCl_2$ на портландцемент

Марка бетона по водонепроницаемости	Содержание $MgCl_2$, г/л		
	Слабоагрессивная среда	Среднеагрессивная среда	Сильноагрессивная среда
W4	6	9	>14
W6	9	14	>18
W8	14	18	>21

рах и капиллярах бетона и закупоривают их [8]. Прочность бетона увеличивается лишь на какое-то время и превышает прочность бетона, не подвергнувшегося воздействию агрессивной среды. Чем медленнее протекает процесс коррозии, тем позднее наступает потеря прочности бетона. У хорошо проницаемого для жидкости бетона точка перелома кривой прочности и начало ви-

димого разрушения в сильно агрессивной среде наступает в течение недель или месяцев. Обычно же перелом кривой прочности наступает по истечении нескольких лет [9].

Установлено [10, 11], что при введении в качестве гидрофобизирующих добавок стеаратов щелочных и щелочноземельных металлов, в начальные сроки прочность на осевое сжатие понижается (в 2–5 раз) по сравнению с негидрофобизированными образцами бетона. В дальнейшем, при затвердевании прочность бетонов на сжатие значительно увеличивается (в 20–40 раз), однако обоснования такому действию добавок на данный момент не найдено. Повышение расчетного напряжения разрушения (табл. 2) может быть связано со структурно-фазовыми превращениями, происходящими в цементном камне при воздействии агрессивной среды. Снижение расчетного напряжения разрушения образцов, не подвергавшихся воздействию агрессивной среды, с увеличением концентрации гидрофобизирующей добавки может быть обусловлено тем, что добавка внедряется в структуру цементного камня, вызывая структурно-фазовые изменения [12].

Для определения прочности использована методика, изложенная в [21, прил. 3]. Прочность бетона испытанного образца с точностью до 0,1 МПа вычисляли по формуле

$$R^{обп} = \frac{F}{A}, \quad (1)$$

где F — разрушающая нагрузка, Н; A — площадь рабочего сечения образца, mm^2 .

Поскольку между структурой и механикой разрушения цементного камня существует тесная связь, важным аспектом исследований является изучение структурно-фазовых изменений, происходящих в цементном камне под воздействием агрессивных сред [13].

Рентгенографический анализ позволяет качественно определить фазовый состав цемент-

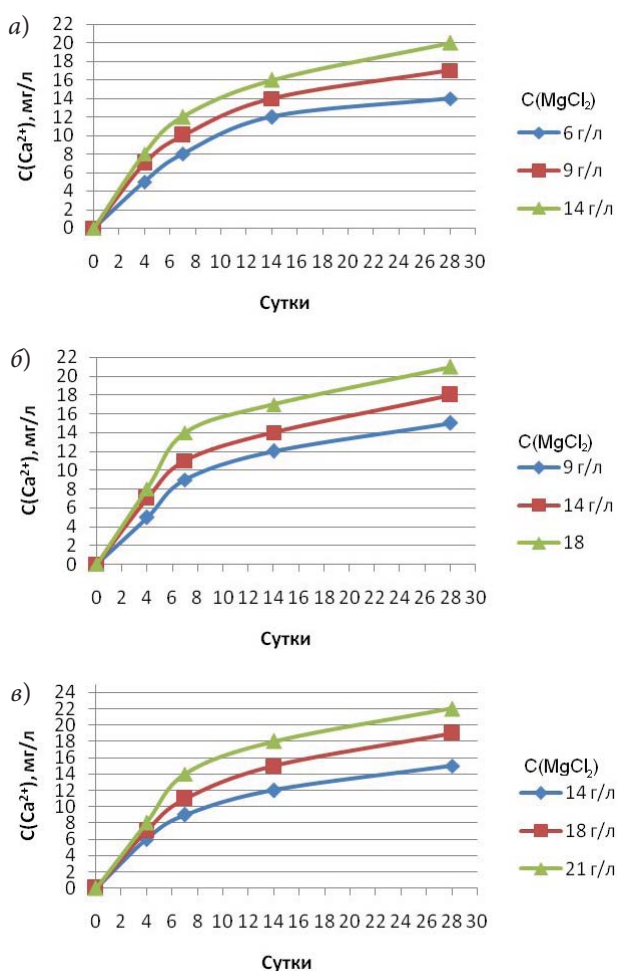


Рис. 2. Кинетические кривые концентрации катионов кальция в растворе $MgCl_2$ разной концентрации образцов из цемента различной водонепроницаемости: а — марки W4; б — W6; в — W8

Таблица 2

**Изменение прочности образцов
под воздействием агрессивной среды**

Концентрация гидрофобизирующей добавки, %	Концентрация $MgCl_2$ в растворе, г/л	Расчетное напряжение разрушения, МПа
0,3	—	63,39
	6	58,18
	9	34,27
	14	33,84
0,5	—	50,48
	9	30,65
	14	34,61
	18	25,63
0,7	—	49,2
	14	29,19
	18	45,85
	21	38,28

ного камня. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своим набором определенных линий на рентгенограмме. Рентгенограммы образцов сравниваются либо с рентгенограммами составляющих минералов, либо с известными табличными данными. Минералогический состав цемента представлен следующими клинкерными минералами: алитом C_3S (его формула $3CaO \cdot SiO_2$), белитом C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$), трехкальциевым алюминатом C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$), браунмиллеритом или четырехкальциевым алюмоферритом C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$). Гипсовый камень в цементе представлен двуводным сульфатом кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [14].

Многочисленными исследованиями показано, что главными носителями механической прочности цементного камня являются продукты гидратации C_3S и C_2S , то есть гидросиликаты кальция [15]. Рентгенограммы показывают (рис. 3), что после нахождения цементного камня в агрессивной среде наблюдается снижение интенсивности некоторых линий: C_3S — 3,245, 3,030, 2,747 и 2,148 Å; C_2S — 2,748, 2,148 и 2,0487 Å; C_3A — 4,980, 2,686, 1,523 и 1,472 Å; C_4AF — 2,523, 1,925, 1,805 и 1,473 Å; гипс — 1,879 Å, а также увеличение интенсивности линий C_3S — 2,778 Å, и появление новых [16, 17]. При этом испытания образцов на механическую прочность показыва-

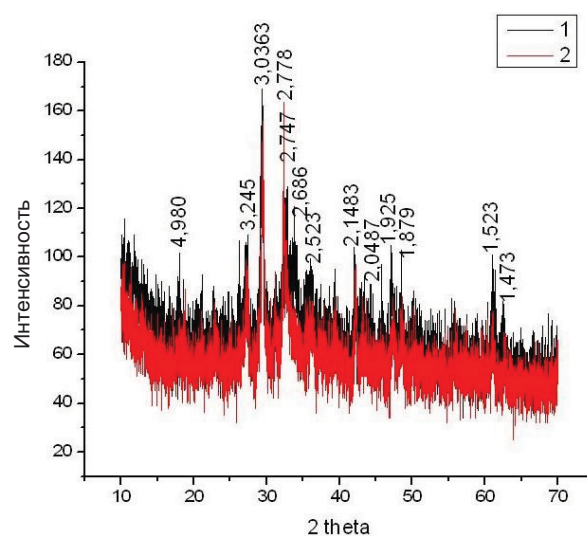


Рис. 3. Рентгенограммы образцов цементного камня до (1) и после (2) воздействия агрессивной среды

ют значительное снижение прочности цементного камня, подвергнутого воздействию агрессивной среды.

Среднее уменьшение интенсивности линий алита C_3S на рентгенограммах составляет 16 %, белита C_2S — 9 %, трехкальциевого алюмината C_3A — 14,5 %, четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF — 18 %, гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 8 %.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа можно установить взаимосвязь между характеристиками структуры цементного камня и параметрами его прочности. Рентгенограммы доказывают, что реальная долговременная прочность и трещиностойкость цементного камня и бетона определяются не только пористостью и степенью гидратации, но и характеристиками дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня.

Библиографический список

1. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
2. Федосов С. В., Базанов С. М. Сульфатная коррозия бетона. М.: АСВ, 2003. 192 с.
3. Мощанский Н. А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред. М.: Госстройиздат, 1962. 235 с.
4. Зоткин А. Г. Бетоны с эффективными добавками. М.: Инфра-Инженерия, 2014. 160 с.

5. Рамачандран В. С., Фельдман Р. Ф., Коллепарди М. [и др.] Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

6. Румянцева В. Е., Коновалова В. С., Виталова Н. М. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций // Строительство и реконструкция. 2014. № 4 (54). С. 65–71.

7. Полак А. Ф. Физико-химические основы коррозии железобетона. Уфа: УНИ, 1982. 73 с.

8. Москвин В. М., Иванов Ф. М., Алексеев С. Н., Гузеев Е. А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.

9. Москвин В. М., Рояк Г. С. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя. М.: Госстройиздат, 1962. 164 с.

10. Мороз М. Н., Петухов А. В., Калашиников В. И. Мелкозернистые бетоны на карбонатно- и глиношлаковых вяжущих, гидрофобизированных стеаратом цинка // Молодой ученый. 2014. № 13. С. 59–61.

11. Мороз М. Н., Калашиников В. И., Петухов А. В. Морозостойкость гидрофобизированных бетонов // Молодой ученый. 2014. № 19. С. 222–225.

12. Румянцева В. Е., Караваев И. В., Коновалова В. С., Логинова С. А. Коррозия бетона с гидрофобизирующими добавками // Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности: сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. конф., посв. 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского. М.: МГУДТ, 2016. Т. 2. С. 138–141.

13. Федосова Н. Л., Румянцева В. Е., Смельцов В. Л., Хрунов В. А., Костерин А. Я. Экспериментальные исследования процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов // Приволжский научный журнал. 2010. № 1. С. 39–45.

14. Жданок С. А., Хрусталева Б. М., Батяновский Э. И., Леонович С. Н. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы // Наука и техника. 2009. № 3. С. 5–23.

15. Бутт Ю. М., Огороков С. Д., Сычев М. М., Тимашев В. В. Технология вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1965. 620 с.

16. Румянцева В. Е., Коновалова В. С., Караваев И. В., Логинова С. А. Влияние агрессивных сред на изменение структурно-фазового состава цементных бетонов и их прочностные характеристики // Информационная среда вуза: материалы XXIII Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИВГПУ, 2016. С. 372–376.

17. Румянцева В. Е., Коновалова В. С., Караваев И. В., Логинова С. А. Изменение прочностных характеристик бетонов с гидрофобизирующими добавками при жидкостной коррозии II вида // Современные тенденции развития науки и технологий. 2016. № 4–3. С. 104–107.

18. Патент РФ № 2001105892/03, 20.08.2002. Марков А. И. Способ определения водонепроницаемости цементных материалов // Патент России № 2187804. 2001.

19. Патент РФ № 2007140044/22, 27.02.2008. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов // Патент России № 71164. 2007. Бюл. № 6. (Дата прекращения действия патента: 30.10.2008.)

20. СП 28.13330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии.

21. ГОСТ 10180–2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам.

References

1. Bazhenov Yu. M. *Tekhnologiya betona* [Technology of concrete]. Moscow, ASV Publ., 2002, 500 p.

2. Fedosov S. V., Bazanov S. M. *Sul'fatnaya korrozziya betona* [Sulphate corrosion of concrete]. Moscow, ASV Publ., 2003, 192 p.

3. Moshchanskiy N. A. *Povyshenie stoykosti stroitel'nykh materialov i konstruktsiy, rabotayushchikh v usloviyakh agressivnykh sred* [Increasing the durability of construction materials and designs working in the conditions of aggressive environment]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1962, 235 p.

4. Zotkin A. G. *Betony s ehffektivnymi dobavkami* [Concrete with effective additives]. Moscow, Infra-Inzheneriya Publ., 2014, 160 p.

5. Ramachandran V. S., et al. *Dobavki v beton* [Additives in concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988, 575 p.

6. Rummyantseva V. E., Konovalova V. S., Vitalova N. M. *Ingibirovanie korrozii zhelezobetonnykh konstruktsiy* [Inhibition of corrosion of reinforced concrete designs]. *Stroitel'stvo i rekonstruktsiya – Construction and reconstruction*, 2014, no. 4 (54), pp. 65–71.

7. Polak A. F. *Fiziko-khimicheskie osnovy korrozii zhelezobetona* [Physical and chemical basics of reinforced concrete corrosion]. Ufa, UNI Publ., 1982, 73 p.

8. Moskvin V. M., Ivanov F. M., Alekseev S. N., Guzeev E. A. *Korroziya betona i zhelezobetona, metody ikh zashchity* [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of protection]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1980, 536 p.

9. Moskvin V. M., Royak G. S. *Korroziya betona pri deystvii shchelochey tsementa na kremnezem zapolnitelya* [Corrosion of concrete at effect of alkalis of cement on the filler silicon dioxide]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1962, 164 p.

10. Moroz M. N., Petukhov A. V., Kalashnikov V. I. *Melkozernistye betony na karbonatno- i glinoshlakovykh vyazhushchikh, gidrofobizirovannykh stearatom tsinka* [Fine-grained concrete on carbonate and argil cindery

binders, water repellent with zinc stearate]. *Molodoy uchenyy – Young Scientist*, 2014, no. 13, pp. 59–61.

11. Moroz M. N., Kalashnikov V. I., Petukhov A. V. *Morozostoykost' gidrofobizirovannykh betonov* [Frost resistance of water repellent concrete]. *Molodoy uchenyy – Young Scientist*, 2014, no. 19, pp. 222–225.

12. Rumyantseva V. E., Karavaev I. V., Konovalova V. S., Loginova S. A. *Korroziya betona s gidrofobiziruyushchimi dobavkami* [Corrosion of concrete with water repellent additives]. *Trudy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., posvyashchennoy 105-letiyu so dnya rozhdeniya A. N. Planovskogo «Povyshenie ehffektivnosti protsessov i apparatov v khimicheskoy i smezhnykh otraslyakh promyshlennosti»* [Proc. of the Int. sci.-tech. conf. devoted to the 105 anniversary of the birth of A. N. Planovsky "Increasing the efficiency of processes and devices in chemical industry and related branches"]. Moscow, MGUDT Publ., 2016, vol. 2, pp. 138–141.

13. Fedosova N. L., et al. *Ehksperimental'nye issledovaniya protsessov massoperenosa pri zhidkostnoy korrozii tsementnykh betonov* [Pilot studies of mass transfer processes at liquid corrosion of cement concrete]. *Privolzhskiy nauchnyy zhurnal – Volga Scientific Journal*, 2010, no. 1, pp. 39–45.

14. Zhdanok S. A., Khrustalev B. M., Baty-anovskiy Eh. I., Leonovich S. N. *Nanotekhnologii v stroitel'nom materialovedenii: real'nost' i perspektivy* [Nanotechnologies in construction materials science: reality and prospects]. *Nauka i tekhnika – Science and Technology*, 2009, no. 3, pp. 5–23.

15. Butt Yu. M., Okorokov S. D., Sychev M. M., Timashev V. V. *Tekhnologiya vyzhushchikh veshchestv* [Technology of binding substances]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1965, 620 p.

16. Rumyantseva V. E., Konovalova V. S., Karavaev I. V., Loginova S. A. *Vliyanie agressivnykh sred na izmenenie strukturno-fazovogo sostava tsementnykh betonov i ikh prochnostnye kharakteristiki* [Influence of aggressive environment on the change of structural and phase composition of cement concrete and its strength characteristics]. *Trudy XXIII Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. «Informatsionnaya sreda vuza»* [Proc. of the Int. sci. – tech. conf. "Information environment of higher education institution"]. Ivanovo, IVSPU, 2016, pp. 372–376.

17. Rumyantseva V. E., Konovalova V. S., Karavaev I. V., Loginova S. A. *Izmenenie prochnostnykh kharakteristik betonov s gidrofobiziruyushchimi dobavkami pri zhidkostnoy korrozii II vida* [Change of strength characteristics of concrete with water-repellent agents at liquid corrosion of the II type]. *Sovremennye tendentsii razvitiya nauki i tekhnologii – Current trends of development of science and technologies*, 2016, no. 4–3, pp. 104–107.

18. Markov A. I. *Sposob opredeleniya vodonepronitsaemosti tsementnykh materialov* [Technique of evaluating the water tightness value of cement materials]. Patent RF, no. 2187804, 2001.

19. *Pribor dlya issledovaniya protsessov korrozii stroitel'nykh materialov* [The device for researching the processes of corrosion of construction materials]. Patent RF, no. 71164, 2007.

20. *SP 28.13330.2012. Zashchita stroitel'nykh konstruksiy ot korrozii* [SP 28.13330.2012. Protection of building constructions against corrosion].

21. *GOST 10180–2012. Betony. Metody opredeleniya prochnosti po kontrol'nykh obraztsam* [State Standard 10180-2012. Concrete. Methods of evaluating the durability of control samples]. Moscow, Standartinform Publ. (In Russian).