

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Гапанович А.П., Ступень Н.С.**

Учреждение образования «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина», г. Брест, Республика Беларусь, [chemskorp@yandex.ru](mailto:chemskorp@yandex.ru)

*The article presents the results on research of building mixtures analytical methods (qualitative and quantitative determination of chloride ions, determination of pH of aqueous extracts from concrete). Proposed use of analytical methods for indirect prediction of durability of concrete structures.*

### **Введение**

Бетонные и железобетонные конструкции обычно составляют значительную и важную часть национальной инфраструктуры. Вопрос о долговечности таких конструкций в зданиях и сооружениях является одним из важнейших. Многие здания и сооружения должны эксплуатироваться в течение 100 лет и более. Однако на практике нередко случаи ошибок в выборе материалов, подборе качественного и количественного состава, реализации технологического процесса. В ряде случаев в связи с ухудшением экологической обстановки не учитываются действительные условия эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций. Развитие промышленности, в особенности химической, в последние десятилетия вызвало существенное изменение состава внешней среды в индустриальных районах, атмосфера в которых характеризуется повышенным содержанием кислых газов, агрессивных как по отношению к бетону, так и по отношению к арматуре железобетонных конструкций.

Все это приводит к раннему повреждению и ограничению сроков службы таких конструкций. Недолговечность и преждевременное окончание срока эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций инициируют не только технические и экономические проблемы, но также оказывают негативное влияние на окружающую среду и безопасность человека [1].

Недолговечность железобетонных конструкций связана с коррозионными процессами железной арматуры и цементного клинкера. Существует два основных фактора, которые вызывают коррозию арматуры в бетоне. Это карбонизация и присутствие хлорид-ионов, которые либо были составляющими бетона с самого начала, либо проникли в бетон из окружающей среды за время срока эксплуатации.

Наиболее технически сложной и серьезной причиной повреждения и преждевременного разрушения железобетонных конструкций является неконтролируемое проникновение хлорид-ионов из окружающей среды [1].

Хлориды являются распространенным компонентом поверхностных и грунтовых вод. Хлорид-ионы сами по себе инертны по отношению к цементному клинкеру, так как не образуют труднорастворимых соединений с кальцием – главным элементом минералов цементного камня. В основном их

агрессивность связывают только с коррозией стальной арматуры в железобетонных конструкциях. Однако при исследовании влияния жидких агрессивных сред на процессы изменения фазового состава цементного камня необходимо учитывать совместное влияние всех ионов.

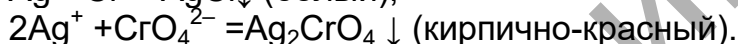
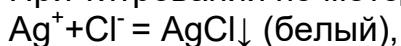
### Основная часть

Целью данных исследований является изучение совместного влияния количественного содержания хлорид-ионов и pH-среды на процессы коррозии в цементном камне и стальной арматуре и прогнозирование долговечности железобетонных конструкций.

Объектом наших исследований являются пробы бетона с железобетонных плит с бассейна лечебного отделения филиала «Санаторий «Радон» ОАО «Белагроздравница».

Для проведения испытаний пробы бетона раздробили и измельчили. Удалили легко отделяемые куски крупного заполнителя. Оставшуюся часть измельчили в ступках до порошкообразного состояния. Для количественного определения хлорид-ионов измельченную пробу бетона массой 16 г заливали 100 мл дистиллированной воды, встряхивали в течение одного часа. Затем отстаивали в течение 24 часов и фильтровали. Испытание фильтрата проводили аргентометрией (методом Мора). В качестве индикатора применяли раствор хромата калия  $K_2CrO_4$ .

При титровании по методу Мора протекают следующие реакции:



Ионы  $CrO_4^{2-}$  реагируют с ионами  $Ag^+$  с образованием осадка кирпично-красного цвета, но окрашенный осадок в определенных условиях начинает выделяться лишь после того, как ионы  $Cl^-$  практически нацело осаждены в виде хлорида серебра  $AgCl$ . Это возможно вследствие того, что растворимость осадка хромата серебра ( $ПР(Ag_2CrO_4) = 2 \times 10^{-12}$ ) выше растворимости галогенидов серебра, для которого  $ПР(AgCl) = 1,7 \times 10^{-10}$ . Осадок хромата серебра в точке эквивалентности образуется при концентрации индикатора 0,01 н.

Титрование проводили в нейтральной среде, так как в кислой среде резко снижается чувствительность индикатора, а в щелочных растворах выделяется гидроксид серебра.

Установка точной нормальности нитрата серебра проводили титрованием хлоридом натрия, приготовленным из фиксаля (концентрация 0,01 моль-экв/л).

Фильтрат вытяжки из пробы образца переместили в колбу на 100 мл и довели до метки дистиллированной водой. Для определения количества хлорид-ионов в образцах 20 мл пробы каждого образца титровали нитратом серебра установленной концентрации в присутствии 0,5 мл 5% раствора хромата калия. Для каждой пробы проводили не менее 3 титрований и по среднему объему нитрата серебра рассчитывали нормальность хлорид-ионов. Титрование заканчивали в момент перехода окраски суспензии из желтой в красно-бурую. Первоначально делали титрование контрольной пробы дистиллированной воды. Исследования проб проводили минимум 3 раза.

Массу хлорид-ионов в исследуемой пробе и пробе цементно-песчаной смеси определяли с учетом фактического состава бетона.

Определение степени выщелачивания поверхностных слоев бетона проводили измеряя рН (водородный показатель) фильтрата. Для приблизительного определения рН использовали универсальную индикаторную бумагу, окраску которой наглядно сравнивали с калиброванной шкалой. Точное измерение рН производили рН-метром.

Хлорид-ионы могут попадать в цементный клинкер на стадии твердения, так как хлориды щелочных металлов часто используют в качестве добавок в цемент как ускорители твердения бетона. Так же хлорид-ионы могут попадать уже в готовые бетонные изделия (плиты) извне. В данном случае бетонные плиты находились в помещении бассейна с водой, которая постоянно хлорируется для обеззараживания. Хлорид-ионы в жидкой фазе бетона, контактирующей с арматурой, разрушают пассивирующую пленку на поверхности стали, как правило, в отдельных точках, где их концентрация достигает критического значения. Образуются гальванические пары с малым по площади анодом и значительно большим катодом, представленным пассивной поверхностью. Развитие коррозии принимает язвенный характер. Усиленная коррозия арматуры, как правило, связана с присутствием в бетоне хлоридов в количестве, превышающем 0,2 % от массы цемента. Критическое значение содержания хлорид-ионов, установленное Евростандартом EN 206–1 для бетона с напрягаемой стальной арматурой 0,1–0,2 % от массы цемента.

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах № 1–5 мало и не превышает критическую величину – 0,2 % от массы цемента. Полученные результаты по содержанию хлорид-ионов в анализируемых пробах представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах**

№ пробы	Нитрат серебра		Масса $\text{Cl}^-$ ионов в навеске, г	% -ное содержание $\text{Cl}^-$ ионов в навеске	% -ное содержание $\text{Cl}^-$ ионов в цементе
	Нормальность, моль-экв/л	Средний объем на титрование, мл			
Проба 1	0,00985	0,1167	0,0001	0,0009	0,0031
Проба 2	0,00985	0,3167	0,0009	0,0053	0,0188
Проба 3	0,00985	0,4833	0,0015	0,0091	0,0319
Проба 4	0,00985	0,4767	0,0014	0,0089	0,0315
Проба 5	0,00985	0,3867	0,0011	0,0068	0,0241

Для надежной защиты арматуры в бетоне необходимо, чтобы щелочность среды бетона была не ниже  $\text{pH} = 11,8$ . При меньших значениях  $\text{pH}$  возможна коррозия арматуры в бетоне. Сталь в щелочной среде пассивна. Наступление пассивности характеризуется резким облагораживанием электродного потенциала металла. Так железо в активном состоянии имеет потенциал – 0,4 В, а в пассивном его потенциал поднимается до +1 В. Пассивность обеспечивается покрытием оксидных пленок:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В твердеющей бетонной смеси смещение потенциала стали в положительную сторону, происходит не сразу. Значение потенциала стали, зависит от влажности и от проницаемости бетона для кислорода. Начальное

значение pH в бетонной смеси велико. Со временем оно изменяется, вследствие химизма процессов твердения. Поэтому важен нижний диапазон значений pH, при котором коррозия стали не идет – 11,5–11,8 (по некоторым источникам эта величина составляет 12). Опытным путем установили, что диапазон потенциалов стали в бетоне при pH = 12–12,5, находится в области пассивности. Понижение pH среды в бетоне наблюдается при уменьшении концентрации Ca(OH)<sub>2</sub> вследствие выщелачивания его проточной водой или в случае использования активных минеральных добавок. Вместе с тем в поверхностных слоях бетона может наблюдаться снижение щелочности вследствие нейтрализации гидроксида кальция кислотными жидкостями и газами (карбонизация). Карбонизация защитного слоя бетона – самое распространенное агрессивное воздействие, которому подвергаются железобетонные конструкции, эксплуатируемые в природной среде. Углекислый газ, находящийся в атмосфере взаимодействует с гидроксидом кальция и едкими щелочами защитного слоя бетона. В результате этого значение pH жидкой фазы бетона падает с 13,0 до 11,0 и более низких значений. Такой бетон утрачивает свою защитную функцию по отношению к стали. Пассивное состояние стали нарушается, и начинается процесс коррозии. Активные минеральные добавки в составе портландцемента связывают гидроксид кальция, и концентрация извести в среде может снизиться настолько, что произойдет растворение гидроалюмината кальция. Поэтому, при попадании в бетон конструкции агрессивных по отношению к арматуре химических компонентов, если их концентрация превышает критическое значение, коррозия арматурной стали развивается даже при высоких показателях pH жидкой фазы бетона.

Результаты по содержанию ионов H<sup>+</sup> в образцах бетона представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Значения pH вытяжек из проб образцов бетона**

№ образца	Масса навески, г	pH фильтрата	
		Приблизительно	Точно
Проба 1	16	11	11,37
Проба 2	16	12	12,0
Проба 3	16	12	12,46
Проба 4	16	12	12,64
Проба 5	16	12	12,02

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что pH исследуемых проб бетона находится в области пассивного состояния стали, что не может быть причиной последующей коррозии стальной арматуры.

Вследствие щелочности жидкой фазы, нормально насыщенного гидроксидом кальция, цементный бетон способен защитить арматуру от коррозии. Отсутствие коррозии арматуры в бетоне обусловливается пассивностью стали в щелочной среде. Смещение потенциала стали с торможением анодного процесса в твердеющем бетоне происходит постепенно. Пассивируются арматурные стержни не только с чистой поверхностью, но и имеющие легкие налеты ржавчины.

Таким образом, исследование строительных смесей аналитическими методами (качественное и количественное определение хлорид-ионов,

определение рН водных вытяжек из бетона) позволяет изучить совместное влияние процессов карбонизации и наличия хлорид-ионов на процессы коррозии стальной арматуры, определить ее причины и способы ее устранения и предупреждения, а также качество и долговечность железобетонных конструкций.

Следует отметить, что из отраслей-потребителей промышленных отходов наиболее емкой является промышленность строительных материалов. Установлено, что использование промышленных отходов позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах. Применение промышленных отходов позволяет на 10–30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья, экономия капитальных вложений достигает 35–50 % [2].

Было изучено влияние добавок осадков сточных вод от 5 до 15 % в глинистое сырье из красножгучих глин Мызинского, Богдановичского месторождений на технологические характеристики производства стройматериалов и качественные показатели готовой продукции. Оказалось, что при испытаниях изделий с добавками осадков сточных вод они проявили лучшие свойства: увеличился предел прочности при сжатии, уменьшилось водопоглощение, повысилась термостойкость, увеличилась в 1,5–2 раза морозостойкость, улучшился внешний вид, расширилась цветовая гамма.

Многочисленные исследования позволили установить возможность использования отходов ферросплавного производства в качестве гидравлических добавок в вяжущие вещества [3].

Микрокремнезем (микрокремний, микросилика, кремниевая пыль) представляет собой побочный продукт производства кремниевых и феррокремниевых сплавов, представляющих собой высокодисперсную пыль кремнезема, улавливаемую фильтрами из отходящих газов. Он образуется при восстановлении высокочистого кварца с углем. Так как микрокремнезем является отходом производства, то его физико-химические свойства, в частности, дисперсность и содержание активной формы  $\text{SiO}_2$ , во многом определяется конкретными условиями получения сплавов. По мере увеличения содержания кремния в сплаве увеличивается содержание  $\text{SiO}_2$  в кремниевой пыли, но химический состав микрокремнезема для конкретного производства остается постоянным. Микрокремнезем, содержащий не менее 85 %  $\text{SiO}_2$ , относится к пуццолановым добавкам с высокой активностью. Микрокремнезем в странах СНГ доступен, и использование его перспективно в больших количествах. При введении микрокремнезема значительно улучшаются свойства портландцемента. Использование микрокремнезема в сочетании с водоредуцирующей добавкой повышает прочность, водонепроницаемость, сульфатостойкость и другие свойства цементного клинкера. Повышение прочности цементного камня с добавкой микрокремнезема обусловлено увеличением степени гидратации цемента как за счет создания центров кристаллизации для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , так и за счет взаимодействия активного кремнезема с гидроксидом кальция с образованием труднорастворимого низкоосновного мелкокристаллического гидросиликата. Снижение водопроницаемости цементного камня при введении микрокремнезема является результатом уменьшения числа крупных пор. Благодаря этому, проницаемость цементного камня уменьшается, и

устойчивость его к действию агрессивных сред возрастает. Введение микрокремнезема в цемент так же дает возможность получить значительный экономический эффект при получении модифицированного цементного вяжущего.

Определяющим фактором скорости коррозионных процессов в цементном камне является скорость внутренней диффузии. Но процесс взаимодействия водного раствора сульфата с минералами гидратированного цементного камня является гетерогенным, его кинетика будет зависеть и от того, в каком виде будут выделяться новообразования: в виде ли рыхлых осадков или в виде плотных пленок, создающих нарастающее сопротивление в поверхностном слое твердой фазы в порах.

Были изучены скорость и степень сульфатной коррозии цементного клинкера в присутствии микрокремнезема (от 10 до 25 % по массе).

Известно, что реальные сульфатные среды характеризуются тем, что сульфат-ионы находятся в сочетании с различными катионами, которые при взаимодействии с составными частями цементного камня могут образовывать соединения, способные оказывать различное влияние на фазовый состав в данной системе. В грунтовых и сточных водах чаще всего встречаются сульфаты кальция, магния и натрия. По мнению многих исследователей, наименее агрессивным для данной системы является катион натрия. Поэтому для создания агрессивной сульфатной среды мы использовали сульфат натрия.

Было установлено, что введение микрокремнезема в цементное вяжущее существенно снижает скорость сульфатной коррозии. Это связано с тем, что микрокремнезем существенно улучшает структуру цементного клинкера. В значительной степени уменьшается общая пористость структуры, а это в свою очередь снижает поглощение сульфат-ионов из агрессивной среды. Наиболее эффективным является добавка 15 % микрокремнезема. Дальнейшее увеличение содержания микрокремнезема в цементе существенного влияния на кинетику сульфатной коррозии не оказывало. Введение микрокремнезема в количестве 25 % по массе наоборот резко повышает скорость поглощения сульфат-ионов при твердении цементного клинкера.

### **Заключение**

На основании проведенных исследований можно сделать следующие общие выводы:

1. При оценке долговечности железобетонных конструкций необходимо комплексно оценивать содержание хлорид-ионов и pH среды водных вытяжек из бетона.
2. Утилизация промышленных отходов (микрокремнезема, отходы сточных вод) позволяет снизить степень и скорость сульфатной коррозии цементного клинкера.

### **Список литературы**

1. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]– М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
2. Москвин, В.М. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона / В.М. Москвин, Г.В. Любарская // Бетон и железобетон. – 1982.– № 9.– С. 16–18.

3. Ступень, Н.С. Прессованные вяжущие на основе каустического доломита Полесья / Н.С. Ступень // Природнае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця: зб. навук. прац. / Рэдкал.:М.В. Міхальчук (адк. рэд.). – У 2-х тамах. – Брэст: Акадэмія, 2006. – Т.1.– С. 180–183.

УДК [537.86:574]:(083.9)

## РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЕКТЫ НА КАФЕДРЕ ФИЗИКИ: ИСТОРИЯ И РЕАЛИЗАЦИЯ

Гладышук А.А., Кушнер Т.Л.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет» г. Брест, Республика Беларусь, [phys@bstu.by](mailto:phys@bstu.by)

*The article shows the results of student's and teacher's researches in radiation ecology at the physics department. The ecological problem of a modern society is one of the burning issues of the present time. These problems can be discussed with students during extracurricular activity.*

### Введение

В эру научно-технического прогресса человечество уже поняло, что его вторжения в механизмы взаимодействия биосферы и среды обитания, складывающиеся на протяжении миллионов лет, становятся все более опасными. Особенно это касается применения радиации в жизни человека. С момента аварии на Чернобыльской АЭС прошло уже 28 лет. Оказалось, что не только у руководителей, но и у многих ученых представления о радиации были не полными. Однако решение, принятое в 1990 году, которое привело к введению курса «Радиационная безопасность» во всех вузах республики для студентов всех специальностей, существенно улучшило ситуацию понимания многих радиоэкологических аспектов. В данной статье обобщены результаты некоторых исследований и разработок в области радиоэкологии, которые проводились на кафедре физики БрГТУ или с участием сотрудников кафедры с 1991 года по настоящее время.

### Основная часть

В 1990/1991 учебном году в осеннем семестре курс «Радиационная безопасность» был прочитан всем студентам-пятикурсникам. Несмотря на отсутствие, в силу объективных обстоятельств, в библиотеке университета специальной литературы, предназначенной для учебного процесса, преподавателям кафедры удалось в короткие сроки разработать ряд методических указаний, позволяющих проводить лабораторные работы на основании элементарных измерений, сделанных дозиметром [1]. С более сложными приборами студентам позволили ознакомиться в центре гигиены и эпидемиологии г. Бреста. На базе радиометрической лаборатории ЦГиЭ были проведены занятия, к организации которых привлекались вместе с