

Список литературы

1. Пышкин, Б.А. Динамика берегов водохранилищ / Б.А. Пышкин. – Киев: «Наукова думка», 1973. – 416 с.
2. Канарский, В.С. Устойчивость и прочность откосов земляных сооружений / В.С. Канарский. – М. : Энергоиздат, 1982. – 146 с.
3. Шайтан, В.С. Исследование ветровых волн на водохранилище/ В.С. Шайтан. – Москва : Гостстройиздат, 1962.
4. Цайтц, Е.С. Действие волн на откос из несвязанных грунтов: Автореферат. Дис... канд.тех.наук / Е.С. Цайтц. – Киев., 1958. – 21с.
5. Максимчук, В.Л. Рациональное использование и охрана берегов водохранилищ / В.Л. Максимчук. – Киев, 1981. – 112с.
6. ТКП45-3.04-170-2009 Гидротехнические сооружения. Правила определения нагрузок и воздействий (волновых, ледовых и от судов) // Полнотекстовая информационно-поисковая система «СтройДОКУМЕНТ» [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые дан. и прогр. (700 Мб). – Минск, НПП РУП «Стройтехнорм», 2007. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
7. СНиП 2.06.08-87 Бетонные и железобетонные конструкции гидротехнических сооружений // Полнотекстовая информационно-поисковая система «СтройДОКУМЕНТ» [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые дан. и прогр. (700 Мб). – Минск, НПП РУП «Стройтехнорм», 2007. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
8. Левкевич, В.Е. Динамическая устойчивость берегов водохранилищ Беларуси / В.Е. Левкевич. – Минск : Право и экономика, 2015. – 306 с.
9. Левкевич, В.Е. Динамика береговых процессов русловых, наливных и озерных водохранилищ Беларуси / В.Е. Левкевич. – Минск : Право и экономика, 2015. – 202 с.

УДК 054.666

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Левчук Н.В., Василевская М.В.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Республика Беларусь, marilu141@gmail.com

The corrosion processes that can occur during the interaction of external environment with concrete and reinforced concrete, is very diverse. Significant effect on building structures are the aggressive ions as cabinet-, hydrogen carbonate ions, and sulfate ions. The combined influence of carbonates and sulfates exerts a potentiating effect on the corrosion processes of concrete. In addition the joint presence of sulfate - and carbonate-ions in the environment contributes to the formation of thaumasite in the cement stone formed and accumulated throughout the existence of the facility.

Введение

В последние десятилетия развитие таких отраслей промышленности, как нефтеперерабатывающая, целлюлозно-бумажная, химическая и др., внедрение новых химических и биологических технологий в производственные процессы в зарубежной и отечественной промышленности, приводят к росту числа предприятий с агрессивными технологическими средами. Такое увеличение уровня производительности способствует существенному изменению состава атмосферного воздуха, природных, промышленных сточных вод и окружающей среды в целом.

Состав атмосферного воздуха характеризуется повышенным содержанием кислотных оксидов (CO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2S т.д.), усиливающих агрессивность окружающей среды по отношению к бетонам и арматуре железобетонных конструкций. Степень агрессивного воздействия, а также характер коррозионных повреждений зависит не только от химической природы - состава агрессивной среды, но и от влажности газовой среды, температуры окружающей среды, условий контакта (в условиях напорной фильтрации или при свободном омывании) и других факторов [1]. Содержащийся в атмосфере углекислый газ во влажной среде реагирует с гидратными соединениями цементного камня бетонных и железобетонных конструкций. Наиболее химически активным в этих реакциях является гидроксид кальция, способствующий образованию карбонатных и гидрокарбонатных новообразований в поровом пространстве цементного камня.

Атмосферные осадки содержат небольшое количество сульфат-ионов, хлорид-ионов, а также растворенного в воде углекислого газа, однако в городских условиях, где содержание дымовых и выхлопных газов больше, значение pH атмосферных вод снижается до 5,5 [2]. Слабокислая среда атмосферных осадков, попадающих на поверхность бетонных конструкций, может вызывать коррозионные повреждения бетона за счет химического взаимодействия компонентов цементного камня с агрессивными ионами атмосферных вод с образованием растворимых продуктов коррозии или с выделением труднорастворимых соединений, снижающих прочностные характеристики самого бетона.

Существенное влияние на коррозионную стойкость цементных композитов и бетонов на их основе оказывают фактический состав природных или промышленных сред, в которых основную роль агрессивных ионов играют карбонат - или гидрокарбонат-ионы, а также сульфат-ионы. Так, установлено, что на степень агрессивности сульфатных природных вод значительное влияние оказывает содержание в них временной жесткости (бикарбонатной щелочности). Влияние содержания бикарбонатных ионов (HCO_3^-) проявляется в уменьшении интенсивности процесса сульфатной коррозии [3].

В последнее время появились исследования, которые показывают, что при температурах ниже 10°C в коррозионном разрушении бетона одновременно с сульфатной коррозией может играть определенную роль и образование сульфокарбосиликата – таумасита, имеющего формулу $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Образование таумасита обнаружено в старых сооружениях, в которых бетон одновременно с сульфатной коррозией за счет растворения в атмосферной влаге сернистого и серного ангидридов подвергается карбонизации. Одновременное присутствие в цементном камне сульфатов и карбонатов также способствует образованию наряду с этtringитом и таумасита, который создает рыхлую структуру цементного камня, тем самым приводя к частичному или полному разрушению бетона [4].

В естественных условиях редко встречаются коррозионные повреждения одного вида. Это связано с тем, что производственные сточные воды предприятий, а также грунтовые воды загрязнены продуктами и отходами различных органических и неорганических веществ, действие которых на конструкции из бетона и железобетона неоднозначно.

Углекислота содержится во всех природных водах в большем или меньшем количестве. При pH больше 8,5 количество ее мало и практически малоощутимо. Углекислота является малорастворимым слабым электролитом, поэтому в воде устанавливается равновесие между ионами HCO_3^- и молекулами CO_2 . Если количество CO_2 превышает равновесие, то оно способно реагировать с цементным камнем с образованием новых количеств CaCO_3 , т.е. такая

углекислота будет агрессивной по отношению к бетону. Увеличенное количество CO₂ сверх равновесного создает условия для растворения защитной карбонатной пленки на поверхности бетонных композитов, а растворенный в воде углекислый газ приобретает агрессивные свойства. В этом случае последовательность разрушения бетона, по В.М. Москвину, протекает следующим образом:

Зона I – «зона разрушения» (насыщенная бикарбонатом вода взаимодействуя с гидроксидом кальция цементного камня образует малорастворимый осадок карбоната кальция);

Зона II – «зона уплотнения» (в этой зоне происходит сужение каналов, по которым движется вода), далее фильтрующая насыщенная углекислотой вода растворяет цементный камень по механизму коррозии первого вида, т.е. начинается

Зона III – «зона выщелачивания».

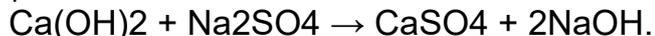
В природных, производственных водах имеют место сульфаты в виде солей Na₂SO₄, CaSO₄ и др. В реках и пресных озерах содержание их обычно не превышает 60 мг/л; в минерализованных грунтовых водах 5000 и более мг/л; в морской воде – около 2700 мг/л, а в производственных водах иногда более 10000 мг/л. Установлено, что при концентрации сульфат-иона в растворе, соприкасающимся с бетоном, начиная с 250 мг/л происходит взаимодействие с составляющими цементного камня, что обуславливает образование микродефектов и микротрещин бетонной матрицы [1].

При соприкосновении сульфат-ионов с бетоном повышается растворимость составляющих цементного камня, и происходят обменные процессы, сопровождающиеся кристаллизацией продуктов новообразований в порах бетонной матрицы. При этом происходит накопление малорастворимых продуктов реакции или веществ, способных при фазовых переходах к полимеризации с увеличением удельного объема твердой фазы [5]. Эти процессы, в свою очередь, приводят к расширению бетона и появлению трещин. Например, при воздействии раствора сульфата кальция алюминат кальция взаимодействует с CaSO₄ с образованием объемных кристаллов гидросульфоалюмината кальция (этtringита, «цементной бациллы»):



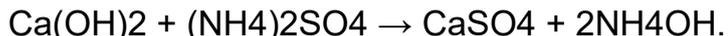
Это приводит к возникновению внутренних напряжений, которые могут превысить предел прочности при растяжении и тем самым вызвать трещины и последующее разрушение.

Если в растворе присутствует сульфат натрия, то вначале с Na₂SO₄ реагирует гидроксид кальция по схеме:



Затем образуется этtringит из CaSO₄ по приведенной выше схеме.

Особый интерес представляет сульфат аммония. Взаимодействие его с Ca(OH)₂ протекает по схеме:



Образующийся аммиак частично растворим в воде, а часть его выделяется в виде газа, вследствие чего коррозия ускоряется. При высокой концентрации этого соединения идет не только сульфатная коррозия, но и растворение цементного камня в результате обменных реакций.

Таким образом, для обеспечения сульфатостойкости бетона неважно, с каким катионом связан в агрессивном растворе сульфат-ион. Сравнительная агрессивность сульфатов с различными катионами позволила все основные сульфаты, связанные с различными катионами, по степени агрессивности распределить на следующие три группы [1]:

- Слабоагрессивные (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+});
- Умеренноагрессивные (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+});
- Сильноагрессивные (NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{3+}).

Первостепенное значение имеет время действия агрессивного раствора и концентрации агрессивных ионов для расчета сроков службы конструкций из бетона и железобетона в жидких агрессивных средах.

Следует отметить, что, несмотря на огромные исследования коррозионных процессов как в нашей стране, так и за рубежом, вопрос о повышении стойкости бетонных и железобетонных конструкций остается актуальным. Поэтому исследования по изучению состояния цементного камня в условиях формирования карбонатной коррозии являются важной задачей при получении материалов устойчивых к воздействию агрессивной сульфатной среды.

Методика экспериментальных исследований

Исследования проводились на бетонных образцах кубах размером $2 \times 2 \times 2$ см, выполненных из цементного камня на основе портландцемента, затворенного коллоидным раствором гидроксида алюминия, полученного электрохимическим способом. Контрольные образцы затворялись водой. Размеры образцов приняты из соображений возможности в короткие сроки получить исследуемые зависимости. После этого образцы твердели в условиях недоступных для влаги при температуре $18^\circ C$ в течение 7 суток. Затем образцы погружались в водопроводную воду ($pH=6-7$), в которую из аппарата Киппа поступал углекислый газ до изменения значения pH до 5,5. Через 3 суток после выдержки образцов в воде, содержащей CO_2 , измеряли значение pH на pH -метре HANNA и определяли содержание ионов Ca^{2+} .

Количественное определение водорастворимых ионов кальция проводили методом комплексометрического титрования с трилоном Б в присутствии индикатора мурексида. Для этого приготовили 0,5 л 0,05 М раствора трилона Б по фиксаналу. Индикатор использовали в твердом виде. Аликвоту 10 мл приготовленного раствора переносили в колбу на 250 мл, затем добавили 5 мл 20 %-ного раствора $NaOH$, 85 мл дистиллированной воды и на кончике шпателя 30-40 мг мурексида. Титровали 0,05 М раствором трилона Б до перехода окраски с красной в фиолетовую. Для каждой пробы проводили не менее 3 титрований и по среднему объему трилона Б рассчитывали нормальность ионов кальция в пробе из вытяжки каждого образца.

Химический состав раствора затворения при водоцементном соотношении 0,4 представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Процентный состав раствора затворения образцов цементного камня

№ образца	Образец раствора затворения	Процентный состав раствора затворения
1	Контрольный образец	100 % вода
2	Раствор затворения 1	75% вода / 25 % колл. $Al(OH)_3$
3	Раствор затворения 2	50% вода / 50 % колл. $Al(OH)_3$
4	Раствор затворения 3	25% вода / 75 % колл. $Al(OH)_3$
5	Раствор затворения 4	100 % колл. $Al(OH)_3$

Результаты экспериментальных данных по содержанию ионов Ca^{2+} в растворе затворения и изменение pH при пропускании углекислого газа представлены в таблице 2.

Результаты полученных исследований показывают, что при увеличении концентрации углекислого газа во влажной среде и уменьшении pH , увеличивается содержание ионов кальция в вытяжках контрольных образцов с 4,3 до 4,8 мг-экв/л. Причем при увеличении концентрации коллоидного гидроксида алюминия снижается концентрация ионов кальция в воде без CO_2 с 4,3 до 4,1 мг-экв/л, а в присутствии CO_2 - с 4,8 до 4,55 мг-экв/л.

Таблица 2 – Изменение содержания ионов Ca²⁺ и pH в воде после выдержки образцов в течение 3 суток

№ образца	Содержание ионов Ca ²⁺ без CO ₂ , мг-экв/л	pH раствора без CO ₂	Содержание ионов Ca ²⁺ после пропускания CO ₂ , мг-экв/л	pH раствора после пропускания CO ₂
1	4,3	6,6	4,8	5,8
2	4,2	6,7	4,75	5,6
3	4,2	6,6	4,71	5,5
4	4,2	6,7	4,70	5,5
5	4,1	6,7	4,55	5,5

Уменьшение содержания ионов Ca²⁺ в водных вытяжках указывает, во-первых, на связывание ионов кальция в труднорастворимые соединения, что подтверждается более высокими значениями pH. Во-вторых, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что образующийся в результате гидратации минералов портландцементного клинкера гидроксид кальция в поровых пространствах цементного камня при достаточных количествах CO₂ и воды способен реагировать с образованием нерастворимого карбоната кальция, переходящего в растворимый гидрокарбонат кальция, способствуя коррозионным процессам «выщелачивания извести». Увеличение содержания алюминатов при гидратации минералов портландцемента, по результатам эксперимента, позволяет снизить содержание ионов кальция в воде, однако при увеличении концентрации CO₂ процесс образования гидрокарбонатов происходит интенсивнее.

Заключение

В заключении отметим, что коррозионные процессы, которые могут протекать при взаимодействии внешней среды с бетоном и железобетоном, весьма разнообразны. Существенное действие на строительные конструкции оказывают такие агрессивные ионы, как карбонат-, гидрокарбонат-ионы, а также сульфат-ионы. Совместное влияние карбонатов и сульфатов оказывает потенцирующее действие на процессы коррозии бетонов. Кроме того, совместное присутствие сульфат- и карбонат-ионов в окружающей среде способствует образованию таумасита в цементном камне, формирующемся и накапливающимся на протяжении существования сооружения. Использование модифицирующих добавок, как показали результаты исследований, способствует снижению содержания ионов кальция в водных вытяжках и, как следствие, замедлению процессов коррозии.

Такие выводы в дальнейшем будут учитываться и при исследовании сульфатной коррозии бетонных образцов на основе напрягающих цементов, проводимых на кафедре технологии бетона и строительных материалов Брестского государственного технического университета.

Список литературы

1. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М.: Стройиздат, 1980. – 536с.
2. Левчук, Н.В. Влияние внешних экологических факторов на бетонные конструкции / материалы Международн. науч.-практ. конф., Брест, 18-20 апр. 2012 г. // УО «Брестск. гос. техн. ун-т»; под ред. А.А. Волчека [и др.]. – Брест, 2012. – 208 с.
3. Материаловедение в строительстве: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / И.А. Рыбьев [и др.]. – 2-е изд. испр. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 528с.
4. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона. / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – М.: Изд. АСВ, 2003. – 192 с.
5. Рояк, Г.С. Рекомендации по способам защиты бетона в условиях сульфатной агрессии / Г.С. Рояк, И.В. Грановская, Т.Л. Трактирниковая. – М.: Стройиздат, 1984. – 279 с.