

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ БЕТОНОВ С АРМИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В АГРЕССИВНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

Левчук Н.В., Василевская М.В.

Введение. В результате техногенеза во всех природных компонентах происходит увеличение концентраций загрязняющих веществ. В атмосферу ежегодно выбрасывается более 200 млн тонн оксида углерода, почти 146 млн тонн диоксида серы, примерно 53 млн тонн оксидов азота. Атмосферные осадки, содержащие соединения азота и серы способствуют нарушению естественных химических и биологических процессов в почвах, оказывают разрушающее воздействие на хозяйственные (строительные) объекты.

Известно, что значительная часть строительных конструкций эксплуатируется при воздействии агрессивных сред с высокой влажностью, а гидроотехнические сооружения функционируют в жидкой агрессивной среде. В таких условиях к строительным материалам и сооружениям предъявляются более жесткие требования по коррозионной стойкости к воздействию внешней среды. При этом, процессы структурообразования, должны оказывать положительное влияние на, прочность и другие физико-механические и эксплуатационные свойства строительных материалов из которых выполнены конструкции и сооружения

При эксплуатации сооружений из цементных бетонов, подвергающихся постоянному воздействию жидких сред, содержащих вещества, которые способны вступать в химические реакции с цементным камнем, возникает проблема образования легкорастворимых продуктов реакции или веществ образующихся в порах цементного камня и уносимых с водой в виде амфотерных масс. Такие процессы способствуют инициации коррозии бетонов второго вида, а при наличии содержания сульфатов в жидкой среде – сульфатной или сульфалоюминатно-гипсовой коррозии.

При концентрации сульфатов от 250-300 до 1000 мг/л развивается сульфатная коррозия бетонов, при содержании сульфатов более 1000 мг/л – сульфалоюминатно-гипсовая коррозия.

Известно, что основной причиной разрушения бетонных конструкций, подвергающихся действию различных агрессивных сред, является коррозия цементной матрицы бетона. Наибольшее разрушающее действие на цементную матрицу бетона оказывает сульфатная коррозия, вызванная действием сульфатов различной природы и концентрации. Данный вид коррозии включает процессы, при развитии которых происходят образование и накопление кристаллов двуводного гипса и трехсульфатной формы гидросульфалоюмината кальция. Кристаллизация малорастворимых продуктов реакции цементной составляющей бетона с сульфатной средой приводит к разрушению цементной матрицы, а значит и бетонной конструкции, за счет значительного увеличения объема твердой фазы[1].

Основная часть. Основой большинства цементов является портландцементный клинкер. Вводя различные добавки и нормируя минералогический состав, получают различные цементы, необходимые для использования их в различных условиях. Необходимо отметить, что сульфатостойкие цементы выделены в отдельную группу. Такой цемент применяют для особо тяжелых условий при наличии внешнего агрессивного воздействия. В таких условиях, чаще всего используют сульфатостойкий портландцемент, полученный совместным помолом портландцементного клинкера и тонкомолотой минеральной добавки: трепела, опоки, диатомита (5-10%) или доменного гранулированного шлака (10-20%). Добавка связывает выделяющийся при гидратации алюмината гидрат окиси кальция, что способствует повышению сульфатостойкости цемента [2]. Использование добавок такого рода позволяет получать сульфатостойкий портландцемент высоких марок М400 и 500 даже с повышенным содержанием алюминатов. Например, сульфатостойкий шлакопортландцемент (СШПЦ) марки М300 400 получают при содержании алюминатов до 8 %.

Кроме того, на процессы структурообразования цементных композитов и бетонов на их основе оказывают влияние различные модифицирующие добавки. Особое внимание в насто-

ящее время уделяется добавкам из микрофибры. Высокодисперсные волокнистые наполнители, в качестве которых используется в основном полимерная, стальная или базальтовая фибра, в цементных композициях оказывают положительное влияние на процессы структурообразования, прочность наполненных бетонов и другие физико-механические и эксплуатационные свойства бетона.

Микрофибра при участии в процессах гидратации цементного камня имеет способность частично занимать внутриспоровые пространства и тем самым, уменьшая количество отверстий, контролировать перемещение свободной воды в бетоне. Каждое отдельное волокно фибры в процессе созревания бетона «разрастается» в преимущественном направлении расположения конкретного волокна, усиливая эффекты дисперсного армирования. При этом возникновение кристаллического сростка цементного камня в стесненных условиях на границе раздела между матрицей и волокнами может привести также [3] к трансформации конфигурации этого сростка, в том числе к направленной геометрии распределения кристаллов (направленной кристаллизации) в структуре сростка и, как следствие, к возникновению «эффекта самоармирования» бетонной матрицы.

Способность фибры контролировать перемещение свободной воды в бетонной смеси уменьшает возможность сегрегации мелких частиц цементного вяжущего и заполнителя в период затворения, а также обеспечивает более эффективное сцепление цементного раствора тем самым снижая проницаемость бетонов для водорастворимых агрессивных ионов.

С применением фиброармированных смесей на цементном вяжущем повышается трещиностойкость бетонных композитов. Повышенная трещиностойкость связана с поверхностью раздела фаз в структуре композиционных материалов. Установлено, чем меньше диаметр волокон, чем больше их объемное содержание, тем больше поверхность их контакта с бетонной матрицей, что способствует сохранению большей внутренней прочности бетона [4].

Эти положения позволили провести серию экспериментов по изучению свойств цементного камня и бетона, эксплуатируемого в сульфатной и углекислотной средах.

В качестве агрессивной исходной среды использовался раствор сульфата натрия с концентрацией 2000 мг/л.

В лабораторных условиях проводились испытания сульфатостойкости бетонных образцов размерами 5×5×5, с добавкой метакрилатов $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ и гипса приготовленных на основе напрягающего цемента четырех составов:

1) портландцемент марки М500 Д0 (75%), метакрилат (13%), гипс (12%), вода (33,5%). Образцы данного состава пребывали в сульфатной агрессивной среде с концентрацией сульфат-ионов не более 2000 мг/л в течение 24 месяцев;

2) портландцемент марки М500 Д0 (75%), метакрилат (13%), гипс (12%), вода (33,5%); базальтовая фибра из расчета 1,5 кг на 1 м³ бетонной смеси. Образцы данного состава пребывали в сульфатной агрессивной среде с концентрацией сульфат-ионов не более 2000 мг/л в течение 24 месяцев;

3) портландцемент марки М500 Д0 (75%), метакрилат (13%), гипс (12%), коллоидный раствор гидроксида алюминия (33,5%). Образцы данного состава пребывали в сульфатной агрессивной среде с концентрацией сульфат-ионов не более 2000 мг/л в течение 24 месяцев;

4) портландцемент марки М500 Д0 (75%), метакрилат (13%), гипс (12%), коллоидный раствор гидроксида алюминия (33,5%), базальтовая фибра из расчета 1,5 кг на 1 м³ бетонной смеси.

Все образцы в течение двух лет выдерживались в водной сульфатной среде. Учитывая процессы вымывания ионов кальция Ca^{2+} из цементного камня были проведены исследования по содержанию кальция в растворе и исследования микроструктуры образцов. Микроструктура образцов исследовалась после высушивания их в обычных условиях при комнатной температуре до постоянной массы (рисунок 2-5) под микроскопом «Альтами».

Для состава на основе напрягающего цемента (портландцемент марки М500 Д0 (75%), метакрилат (13%), гипс (12%), вода (33,5%)) на рисунке 1 представлена зависимость относительного количества сульфат-ионов в перерасчете на SO_3 , поглощенного бетоном в граммах, от времени.

Исследования проводились согласно Рекомендации по способам защиты бетона в условиях сульфатной коррозии. Данная методика предназначена для ускоренного определения коррозионной стойкости бетона в средах, характеризующихся сульфатной агрессивностью с концентрацией сульфат-ионов не более 2000 мг/л. Метод основан на сравнении скорости поглощения агрессивных ионов (SO_4^{2-}) испытуемым бетоном и особо плотным бетоном повышенной сульфатостойкости, приготовленным из портландцемента по ТУ 21-21-10-80. Испытания образцов проводились в сроки, соответствующие 1, 3, 6, 9, 12 неделям. По окончании испытаний нами строилась кривая поглощения бетоном сульфатных ионов во времени и сравнивалась с эталонной кривой (рис. 1).

Обработка полученных результатов на данном этапе позволила считать исследуемый бетон сульфатостойким и использовать для изготовления конструкций, работающих в сульфатных средах с концентрацией ионов SO_4^{2-} не более 2000 мг/л, поскольку кривая поглощения находится на диаграмме ниже эталонной кривой.

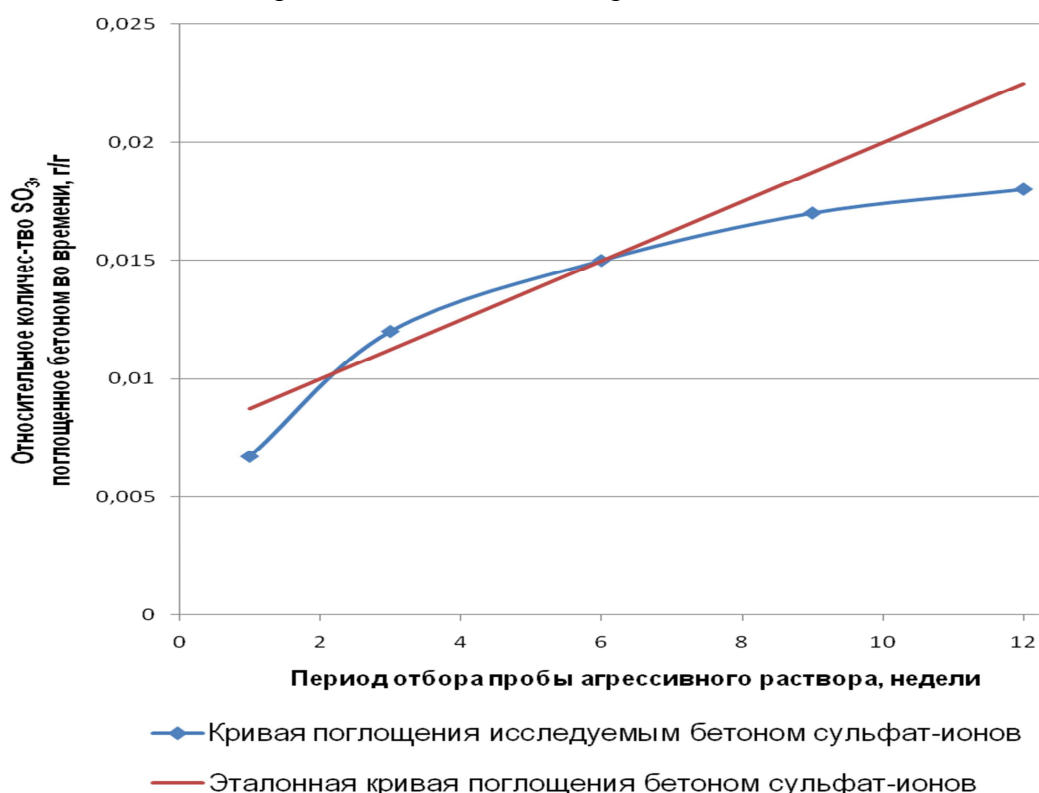


Рисунок 1 – Зависимость относительного количества сульфат-ионов в перерасчете на SO_3 , поглощенного бетоном в граммах, от времени

Выводы. Анализируя полученные результаты исследований, было сформулировано следующее заключение, касательно возможности использования данного состава бетонной смеси для изготовления конструкций, эксплуатируемых в моделируемой выше агрессивной среде:

1. В период с первой по третью неделю выдержки образцов цементного бетона в агрессивной среде происходит интенсивное поглощение сульфатов из исходного раствора, приводящее к превышению значений сульфатостойкости бетона относительно эталонной кривой.

2. В период с шестой по седьмую неделю выдержки образцов процесс поглощения сульфатов замедляется и кривая поглощения сульфатов пересекает эталонную кривую.

3. За следующий период испытаний кривая поглощения сульфатов значительно ниже эталонной, что позволяет использовать данный состав бетона для изготовления сооружений, работающих в сульфатных средах и считать бетон сульфатостойким.

Анализируя полученные результаты исследований, было сформулировано следующее заключение, касательно возможности использования данного состава бетонной смеси для изготовления конструкций, эксплуатируемых в моделируемой выше агрессивной среде:

1. В период с первой по третью неделю выдержки образцов цементного бетона в агрессивной среде происходит интенсивное поглощение сульфатов из исходного раствора, приводящее к превышению значений сульфатостойкости бетона относительно эталонной кривой.

2. В период с шестой по седьмую неделю выдержки образцов процесс поглощения сульфатов замедляется и кривая поглощения сульфатов пересекает эталонную кривую.

3. За следующий период испытаний кривая поглощения сульфатов значительно ниже эталонной, что позволяет использовать данный состав бетона для изготовления сооружений, работающих в сульфатных средах и считать бетон сульфатостойким.

На данном этапе исследований изучается микроструктура поверхностей образцов бетона, длительное время пребывающих в сульфатной среде.

В структуре порового пространства бетона в зависимости от локализации выделяют три вида пор: поры цементного камня, поры заполнителя и контактные поры на поверхности раздела цементного камня и заполнителя. Кроме пор, образующихся при затворении цемента, могут появиться поры из-за вовлечения воздуха при перемешивании смесей и недостаточного уплотнения [1, 2]. Такая структура цементного камня позволила В. Н. Юнгу образно назвать его «микробетоном». По представлениям И. А. Рыбьева [5], подобные структуры являются конгломератными.

Чрезвычайно широк диапазон размеров пор. При этом группы пор различают по состоянию и проведению в них воды.

1. Ультрамикропоры с радиусом меньше 50 ангстрем (Å). В таких порах вода находится под действием молекулярных поверхностных сил твердой фазы.

2. Переходные - микропоры с радиусом 50-1000 Å . Проницаемость порового пространства при различных физико-химических воздействиях зависит от количества воды в порах. Объем воды, содержащейся за счет поверхностных сил твердой фазы, соизмерим с объемом воды, заполняющей поры.

3. Микропоры с радиусом более 0,1 мкм, в которых основное количество воды, за исключением адсорбционного слоя, свободно. Такие поры являются основными путями перемещения жидкой и газообразной фаз в бетоне [6].

В бетоне необходимо учитывать распределение пор не только по размерам, но и по характеру пористости: замкнутая, капиллярная, сквозная.

Имеющиеся многочисленные результаты исследований по взаимосвязи прочность – пористость по-разному классифицируют ранги пор. Для оценки отдельных рангов пор в формировании свойств цементного камня принята классификация, предложенная В.С.Данюшевским и К.А. Джабаровым, с дополнением по А.В. Лыкову и М.М. Дубинину – делением рангов капиллярных пор на микрокапиллярные с радиусом до 100 нм (0,1 мкм) и макрокапиллярные с радиусом больше 100 нм [5].

Диффузионные явления играют важную роль в процессах коррозионного разрушения бетона и железобетона, омываемых грунтовыми или поверхностными природными водами, или при насыщении водой. Суммарный процесс проникновения агрессивных ионов внутрь цементного камня и скорость накопления в них соединений цементных минералов с этими ионами будет зависеть от процессов внешней диффузии – подвод и отвод к поверхности агрессивной среды, и внутренней диффузии ионов электролита в порах цементного камня. Как правило, определяющим фактором скорости коррозионных процессов в бетоне является скорость внутренней диффузии.

Исследования, проводимые многими учеными в различных странах, убедительно доказывают, что, во-первых, бетоны, армированные волокнами различного происхождения, имеют более высокие физико-механические характеристики; во-вторых, способность фибры контролировать перемещение свободной воды в бетонной смеси положительно влияет на процессы структурообразования.

Учитывая все аспекты формирования структуры бетонов, учитывая введение модифицирующих добавок, для оценки полученных микроскопических исследований необходима дополнительная теоретическая информация.

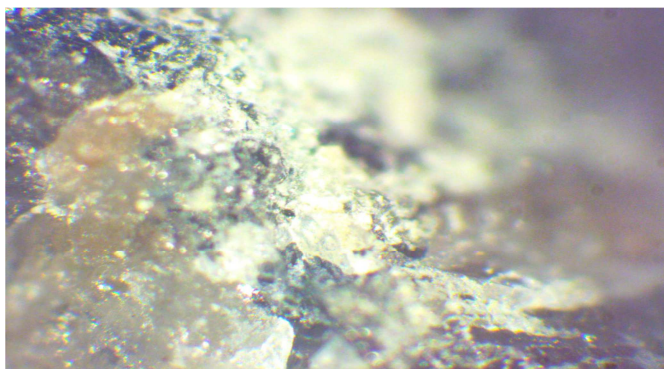


Рисунок 2 – Микроструктура образца четвертого состава (М 1:500)

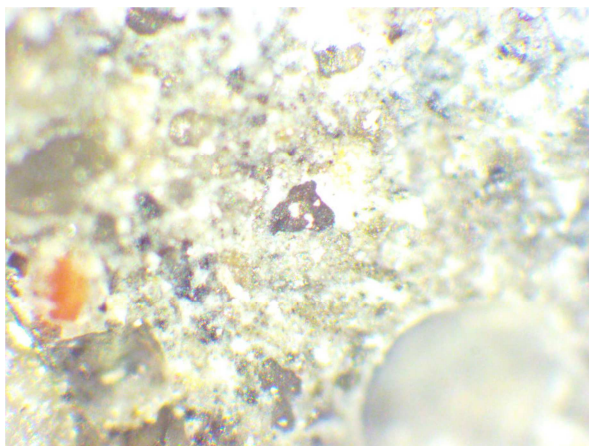


Рисунок 3 – Микроструктура образца второго состава (М 1:500)

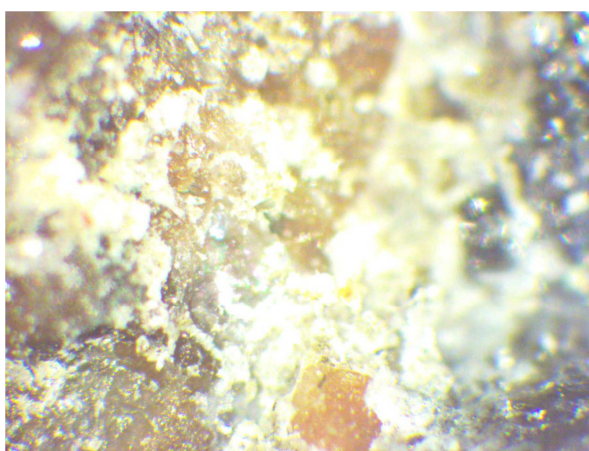


Рисунок 4 – Микроструктура образца третьего состава (М 1:500)

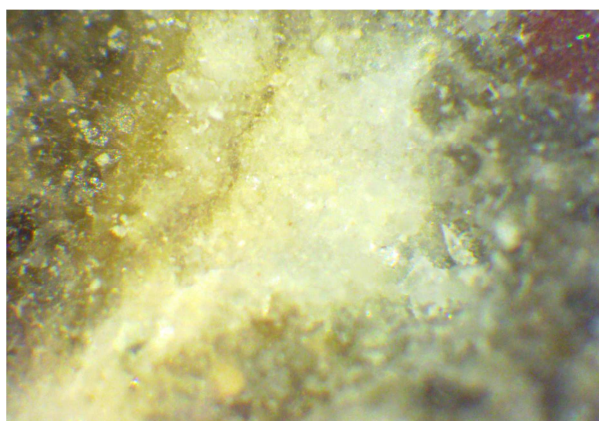


Рисунок 5 – Микроструктура образца первого состава (М 1:500)

Исследования показали, что при определении содержания кальция Ca^{2+} в растворах, в которых выдерживались образцы с фиброй меньше, чем в растворах, в которых выдерживались образцы без фибры (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты определения содержания ионов кальция

Состав бетонного образца	Содержание ионов кальция Ca^{2+} , мгэкв/л
Первый состав	1,82
Второй состав	0,95
Третий состав	0,82
Четвертый состав	0,3

Анализируя полученные результаты можно сделать следующие выводы:

1. Введение в бетоны добавки микрофибры оказывает положительное влияние на структуру бетона, снижает скорость вымывания ионов кальция Ca^{2+} , тем самым замедляет процессы коррозии.

2. Затворение бетонных образцов коллоидным раствором гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ также замедляется процесс вымывания ионов кальция, накопления крупных кристаллов гидроксида кальция, гипса и некоторых других новообразований.

Полученные экспериментальные данные дают возможность предположить использование волокон фибры в качестве сорбента других водорастворимых ионов, что, в свою очередь, позволит оценить коррозионную стойкость бетонных конструкций при строительстве подземных очистных сооружений в условиях воздействия химически агрессивных жидких сред. В волокнистой, поровой структуре волокон фибры накапливаются водорастворимые ионы, которые при химическом взаимодействии с минералами цементного клинкера, составом самой фибры и различными добавками в бетоне, создают условия для формирования новых кристаллических структур, обуславливающих прочность бетонов.

Список источников

1. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1980. – 536с.

2. Баженов, Ю.М. Технология бетона: учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд. АСВ, 2003. – 500 с.

3. Технология дисперсного армирования дисперсных композитов [Электронный ресурс] // URL: <http://www.volokno.su/department/technology-reinforcing/?template=85> (дата обращения 12.12.2015).

4. Сахибгореев, Р.Р. Управление процессами структурообразования модифицированных цементных бетонов [Электронный ресурс] // URL: <http://tekhnosfera.com/view/338475/a?#?page=5> (дата обращения 09.01.2018).

5. 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.

6. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 463с.