

## **Влияние минерально-химических добавок на коррозионностойкость цементных бетонов с применением промышленных отходов**

**Д.Х. Саидов, У.Х. Умаров**

При эксплуатации бетонных и других цементосодержащих изделий в агрессивных средах они чаще всего подвергаются влиянию мягких (дождевой или талевой) и минерализованных (грунтовых) вод, а также таких сильных агрессивных ионов, как  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  и т.д. [1-3, 5, 7]. При влиянии этих агрессивных веществ и ионов, протекают коррозия выщелачивания извести из структуры бетона и магнезиально-сульфатная коррозия цементного камня, которые являются наиболее сильными и разрушительными видами коррозии бетона [4, 6, 8-10]. Исходя из этого, в наших исследованиях в качестве агрессивных сред приняты: дистиллированная вода, минерализованная вода, растворы 6%-ного  $MgSO_4$  и 0,5н  $H_2SO_4$ . Минерализованная вода характеризовалась содержанием ионов, мг-ион/л:  $HCO_3^-$  – 305;  $Ca^{2+}$  – 265,2;  $Mg^{2+}$  – 132,4;  $Cl^-$  – 1645;  $SO_4^{2-}$  – 1382;  $Na^+$  – 1318,3 при суммарном их количестве 5098,3 мг-ион/л.

Минерально-химическую добавку в состав цементосодержащих композиций вводили следующим образом: часть цемента заменили на минеральную добавку, а химическую добавку вводили в состав полученного смешанного цемента, ее количество дозировали в зависимости от массы вяжущего.

Коррозионностойкость композиций изучали путем хранения образцов, твердевших 28 сут в нормальных условиях, в сосудах с агрессивными растворами в течении 360 сут с обновлением отработанного раствора через каждые 20 сут. Следует отметить, что применяемые вещества создают сильноагрессивную среду для изучения коррозионностойкости бетона. За 360 сут нахождения образцов в этих средах при замене отработанных растворов на свежие через каждые 20 сут. удельные расходы агрессивных веществ на 1 г цемента состава вяжущего характеризуются данными табл. 1, откуда видно, что при замене 10-20% на минеральную добавку расход агрессивного раствора

возрастает в 1,1-1,26 раз, т.е. во столько раз увеличивается сила разрушительного влияния агрессивных ионов на цементный камень бетона с добавками, следовательно, образцы бетона с добавками в условиях возникновения коррозии цементного камня находятся в более жестких условиях, чем образцы без них.

Таблица 1

Удельные расходы агрессивных растворов на 1 г цемента за 360 сут нахождения образцов в них, г/(л·г)

Состав вяжущего, масс. %		Соли минерализованной воды	6% MgSO <sub>4</sub>	0,5н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Цемент	Минеральная добавка			
100	–	0,086	1,02	1,24
900	10	0,096	1,14	1,38
85	15	0,101	1,20	1,47
80	20	0,108	1,276	1,55

На рис. 1 представлено сравнение зависимости прочности бетона, твердевшего в различных условиях 360 сут, от содержания ОПФ и ЩЭСХ в составе вяжущего. Как видно, наименьшую прочность во всех средах твердения имеет бетон на цементе без и с названными добавками при их отдельном использовании, с увеличением расхода ОПФ и ЩЭСХ, как при их раздельном, так и при совместном применении, возрастает прочность бетона и его стойкость в агрессивной среде. Необходимо отметить, что если при увеличении содержания ЩЭСХ с 0,05 до 0,2% от массы вяжущего, значение прочности бетона имеет тенденцию возрастания, но при этом при увеличении содержания ОПФ с 15 до 20% прочность образцов незначительно снижается практически во всех случаях. Следовательно, при использовании смешанных добавок нецелесообразно увеличение содержания ОПФ больше 20%.

Коррозионностойкость бетона в агрессивных средах оценена по значению коэффициента его стойкости, вычисленного как отношение прочности образца, твердевшего в агрессивной среде, к прочности эквивалентного образца нормального твердения. В табл. 2 приведены значения коэффициента стойкости бетона в агрессивных средах в зависимости от расхода добавок.

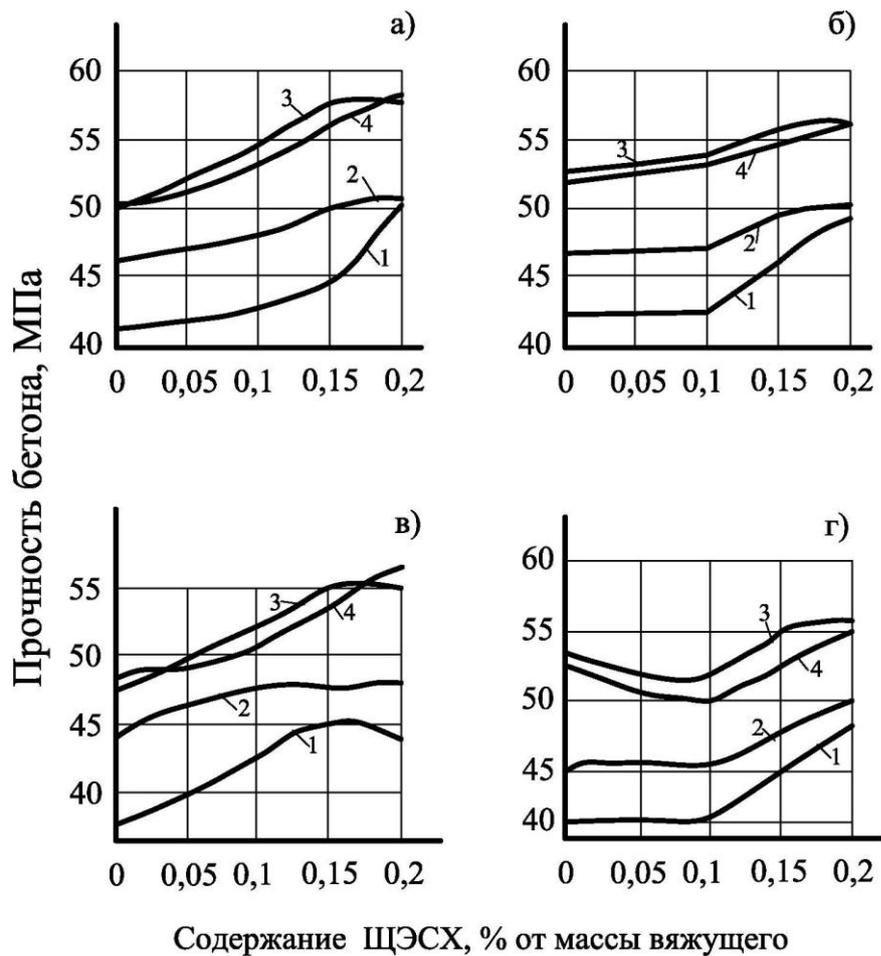


Рис. 1. - Зависимость прочности бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от содержания добавок при твердении образцов 360 сут в нормальных условиях (а), дистиллированной (б) и минерализованной (в) воде, растворе 6%  $MgSO_4$  (г) для вяжущего, масс. % (цемент:ОПФ): 1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 85:15; 4 – 80:20.

Таблица 2

Коэффициент стойкости бетона

Состав вяжущего, масс. %		Расход ЦЭСХ, % от массы вяжущего	Агрессивная среда		
Цемент	ОПФ		Дистиллированная вода	Минерализованная вода	6% $MgSO_4$
100	-	0,10	1,00	0,98	0,99
		0,15	1,05	1,00	1,01
		0,20	0,98	0,96	0,85
90	10	0,10	0,98	0,94	0,98
		0,15	1,00	0,96	0,94
		0,20	0,97	0,98	0,94
85	15	0,10	0,99	0,94	0,95
		0,15	0,97	0,96	0,95
		0,20	0,97	0,96	0,95
80	20	0,10	0,99	0,94	0,95
		0,15	0,97	0,92	0,98
		0,20	0,97	0,94	0,98

Из данных табл. 2 следует, что коэффициент стойкости бетона в дистиллированной воде изменяется в пределах 0,97-1,05, в минерализованной воде от 0,92 до 1,0, а в растворе 6%  $MgSO_4$  от 0,85 до 1,01. Это говорит об упрочняющем влиянии минерально-химических добавок из ОПФ и ЩЭСХ на структуру бетона, что она становится непроницаемой для влияния агрессивных ионов. В этих средах коэффициент стойкости бетона больше 0,85, что свидетельствует об устойчивости образцов, хотя сила разрушительного влияния агрессивных ионов на бетоны, содержащие ОПФ и ЩЭСХ, была больше, чем на бетон без ОПФ.

Поскольку агрессивные растворы минерализованной воды и  $MgSO_4$  не разрушили структуры бетонов с минерально-химическими добавками, то с целью сокращения объемов экспериментов, для некоторых составов вяжущих и композиций изучение коррозионностойкости проводили при длительном воздействии дистиллированной воды на них.

На рис. 2 приведены кинетические зависимости прочности и коэффициент стойкости бетона от содержания добавок при нахождении образцов в дистиллированной воде в течении 360 сут. С увеличением срока твердения цементного камня его прочность возрастает. Значение коэффициента стойкости образцов при разных содержаниях минерально-химических добавок не снижается ниже 0,94. При оптимальных количествах добавок коэффициент стойкости бетона увеличивается до 1,1. Возрастание прочности образцов с минерально-химическими добавками по сравнению с прочностью бетона без добавок при твердении 360 сут в воде при разных содержаниях добавок изменяется от 22 до 58%.

Увеличение прочности и коррозионностойкости бетона происходит благодаря повышению плотности и непроницаемости структуры цементного камня. При действии дистиллированной воды из состава образцов с минерально-химическими добавками меньше выделяется  $Ca(OH)_2$ , чем из состава цементного камня без добавок и с добавкой какой-нибудь одной добавки.

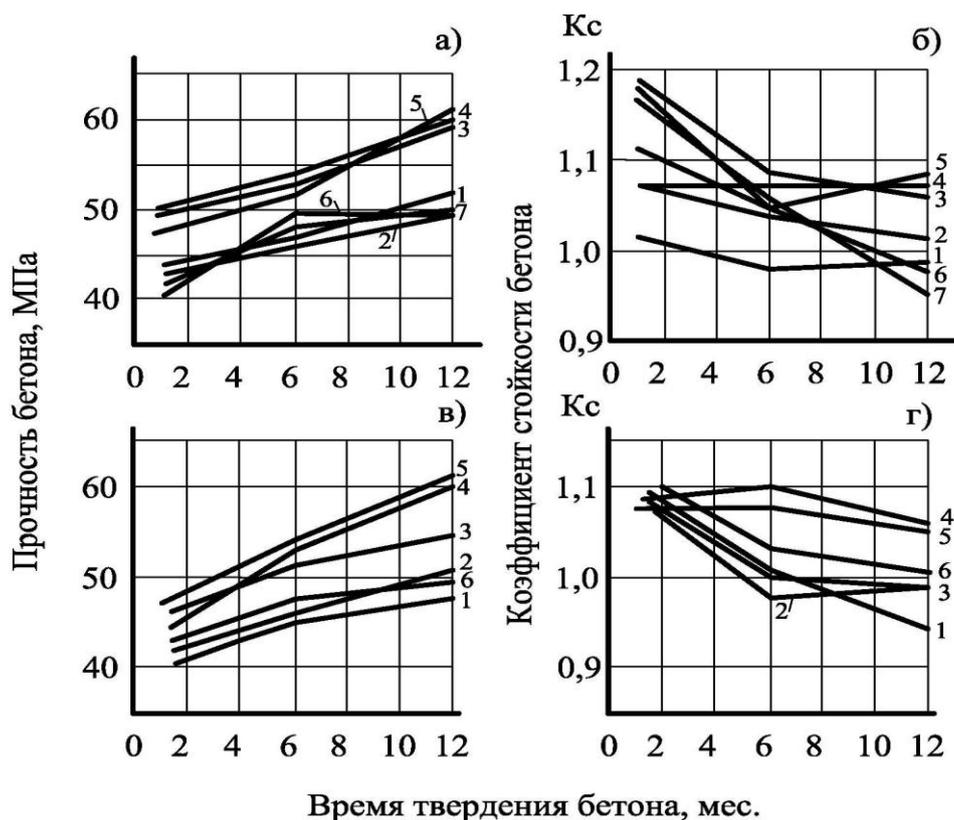


Рис. 2. - Кинетика изменения прочности (а, в) и коэффициента стойкости (б, г) бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от содержания минерально-химических добавок и времени твердения образцов в дистиллированной воде при использовании вяжущего, масс. %:  
а, б) - (цемент:ОПФ:декстрин): 1 - 90:10:0,025; 2 - 90:10:0,05; 3 - 85:15:0,025;  
4 - 80:20:0,01; 5 - 80:20:0,05; 6 - 75:25:0,05;  
в, г) - (цемент:керамзит:ЩЭСХ): 1 - 90:10:0,1; 2 - 90:10:0,2; 3 - 85:15:0,2;  
4 - 80:20:0,1; 5 - 80:20:0,2; 6 - 75:25:0,1; 7 - 75:25:0,2.

В табл. 3 приведены данные по количеству выщелачиваемой извести за 360 сут нахождения образцов в дистиллированной воде.

Таблица 3

Составы цементсодержащих вяжущих и количество выщелачиваемой извести

Состав вяжущего, масс. %		Количество выщелачиваемой извести (мг/см <sup>2</sup> ) за 360 сут. нахождения образцов в дистиллированной воде от содержания добавок, %							
Цемент	Минеральная добавка	ОПФ				Керамзит			
		декстрин				ЩЭСХ			
		–	0,01	0,025	0,05	–	0,1	0,15	0,2
100	–	55,8	31,0	23,4	20,9	55,8	34,7	32,7	35,7
90	10	35,5	26,7	16,7	15,7	36,7	27,3	29,6	28,1
85	15	31,7	24,1	21,5	14,7	32,1	23,4	24,5	24,7
80	20	26,9	18,7	18,1	12,7	30,7	20,3	20,1	18,2

Анализ данных табл. 3 показывает, что если из состава образца на цементе без добавок за 360 сут выделяется  $55,8 \text{ мг/см}^2 \text{ Ca(OH)}_2$ , то введение и химических добавок, и минеральных добавок, как при их отдельном, так и при их совместном применении, приводит к резкому снижению количества выщелачиваемой извести. При этом скорость выделения  $\text{Ca(OH)}_2$  снижается до 4-4,5 раза.

Разрушение образцов цементосодержащих композиций происходит в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хотя влияние агрессивных ионов проявляется меньше на образцах с добавками, чем на образцах без добавок. На рис. 3 приведены зависимости прочности и коэффициента стойкости образцов от времени твердения в агрессивной среде раствора  $0,5 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$ .

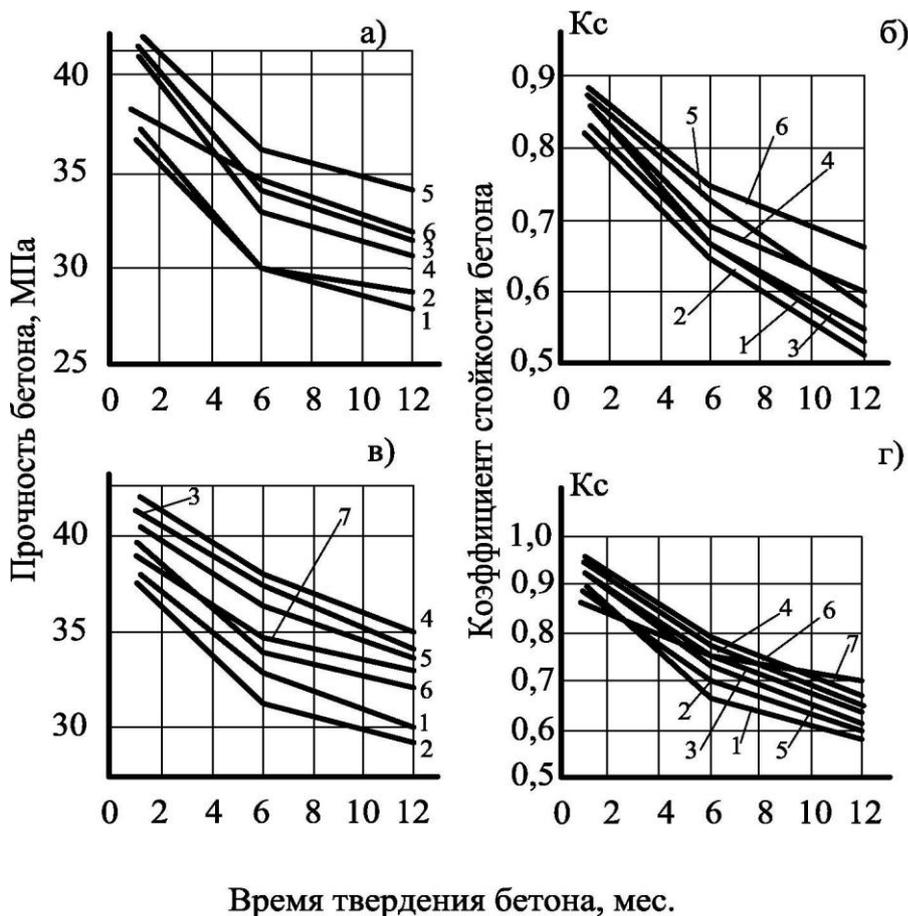


Рис. 3. - Кинетика изменения прочности (а, в) и коэффициента стойкости (б, г) бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от времени нахождения образцов в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при использовании вяжущего, масс. %: а, б) – (цемент :ОПФ:декстрин): 1 – 90:10:0,025; 2 – 90:10:0,05; 3 – 85:15:0,025; 4 – 80:20:0,01; 5 – 80:20:0,025; 6 – 75:25:0,05; в, г) – (цемент:керамзит:ЩЭСХ): 1 – 90:10:0,1; 2 – 90:10:0,2; 3 – 85:15:0,1; 4 – 85:15:0,2; 5 – 80:20:0,1; 6 – 80:20:0,2.

Все образцы имеют тенденцию снижения прочности и стойкости с увеличением времени влияния агрессивных ионов, причем в перерыве 6 месяцев потери прочности и стойкости бетона сравнительно больше, чем в остальные 6 месяцев нахождения образцов в растворе кислоты.

При нахождении образцов в растворе  $H_2SO_4$  происходит противоречивое изменение массы бетона. Определение массы образцов, находившихся в растворе  $H_2SO_4$ , показывает, что после 30 сут. происходят незначительные потери массы, затем в течении 60-90 сут. масса образцов возрастает, при дальнейшем нахождении образцов в агрессивной среде они вновь теряют свою массу. Визуально наблюдается поверхностное разрушение образцов.

На рис. 4 показана динамика изменения массы образца для состава вяжущего, содержащего 85% цемента, 15% ОПФ и 0,025% декстрина. Надо отметить, что другие составы так же имеют аналогичный характер изменения массы, но при других количественных показателях.

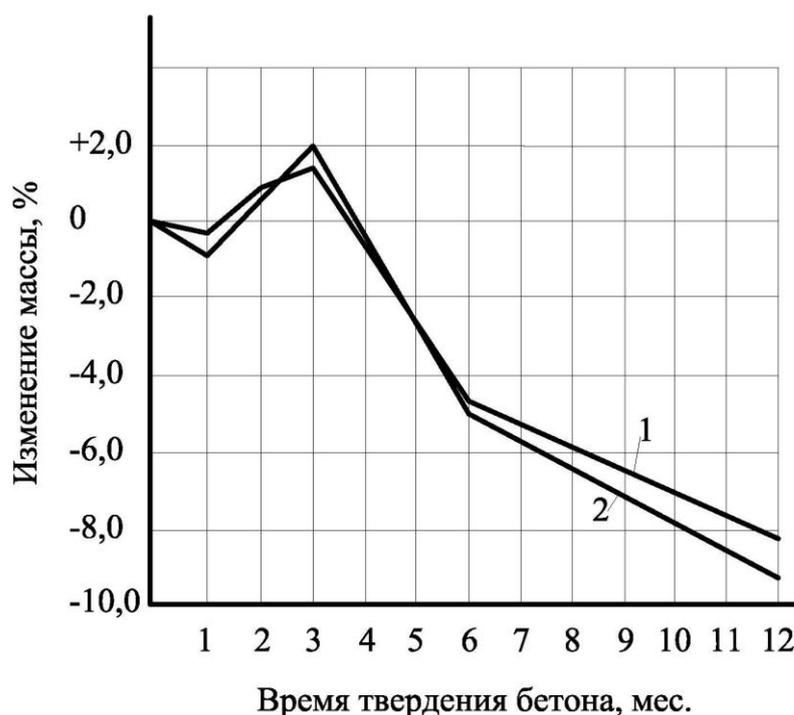


Рис. 4. - Динамика изменения массы образца для состава вяжущего, содержащего 85% цемента, 15% ОПФ (1) и 0,025% декстрина (2).

Через 30 сут образец теряет 0,4% массы, через 60 сут прибавляет 0,85% и через 90 сут – 1,45%, затем через 180 и 360 сут соответственно теряет 4,2% и

8,2% своей массы. Такое изменение массы образцов под влиянием агрессивной среды соответствует следующему механизму коррозии цементсодержащих композиций: в начальный период нахождения образцов в растворах агрессивного вещества происходит только поверхностное влияние ионов кислоты на компоненты цементного камня и растворение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в результате масса образца снижается на величину растворенной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с поверхности. При дальнейшем твердении, в результате проникновения ионов кислоты в приповерхностные поры цементного камня  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  взаимодействует с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по реакции:



Гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  накапливается в порах, при увеличении его количества происходит образование  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot (10-12)\text{H}_2\text{O}$  - моногидросульфата алюминия и затем этtringита  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (31-32)\text{H}_2\text{O}$ , которые первоначально накапливаются в порах и уплотняют структуру цементного камня, при этом происходит увеличение массы образцов. С увеличением времени твердения образцов в растворах кислоты возрастает количество образующихся гипса и этtringита в поверхностных порах. Это приводит к послойному разрушению образца, которое наблюдается через 4-6 месяцев нахождения в агрессивной среде.

В то же время не только снижается масса, но и прочность образца. Таким образом, разрушение бетона в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  начинается через определенный период влияния ионов кислоты на компоненты цементного камня. Продолжительность этого периода зависит от состава вяжущего. Результаты опытов показывают, что начало разрушения в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит позже для образцов, изготовленных из вяжущих с минерально-химическими добавками, чем для образцов, не содержащих химических добавок. В то же время, для образцов, содержащих только химическую или минеральную добавку в отдельности, этот период наступает позже, чем для образцов, изготовленных на цементе без добавок.

В табл. 4 приведены результаты анализов химического состава цементного камня, содержащего минерально-химические добавки, при твердении образцов в нормальных условиях, в дистиллированной воде и в растворе  $H_2SO_4$ . Поскольку в растворах  $H_2SO_4$  образцы разрушаются, то анализы цементного камня для них проводили на пробах, взятых с их поверхности и с их внутренних слоев на расстоянии 30-35 мм от внешней поверхности.

Сравнение содержания компонентов для различных проб показывает, что при твердении образцов в нормальных условиях и в дистиллированной воде, химический состав цементного камня достаточно стабильный, в воде происходит лишь снижение содержания щелочных окислов  $K_2O+Na_2O$  вследствие их выщелачивания. В то же время изменение химического состава цементного камня в основном происходит для внешних слоев образцов, хранившихся в растворе  $H_2SO_4$ .

На поверхности образцов происходит диффузия раствора  $H_2SO_4$ . При этом содержание серного ангидрида  $SO_3$  значительно возрастает вследствие образования гипса, этtringита и других серосодержащих соединений. Однако внутренние слои цементного камня мало содержат  $SO_3$  (всего 3,21-3,62%). Градиент изменения содержания  $SO_3$  по толщине образца очень большой, т.е. на очень незначительном расстоянии количество  $SO_3$  изменяется от 28,65% до 3,21%, что свидетельствует о малой диффузии ионов кислоты в поры цементного камня.

Близость химического состава проб цементного камня внутренних слоев образцов, находившихся в растворе  $H_2SO_4$ , к составу цементного камня нормального твердения или находившихся в дистиллированной воде, подтверждает механизм послойного поверхностного разрушения бетона под влиянием ионов кислоты. При таком механизме разрушения цементного камня уплотнение его структуры введением минерально-химических добавок в состав цемента является наиболее эффективным способом повышения стойкости цементсодержащих композиций в агрессивных средах.



Таблица 4

Химический состав цементного камня со смешанными добавками при твердении в различных условиях

Состав вяжущего	Цемент	80	80	Среды твердения – дистиллированная вода	80	80	Среды твердения – раствор 0,5 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	80	80	80
	ОПФ	20	20		20	20		20	20	20	20
Глубина слоя, мм	Декстрин	0,05	-	Среды твердения – нормальные условия <td>-</td> <td>0,05</td> <td rowspan="2">Среды твердения – раствор 0,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <td>0,01</td> <td>0,01</td> <td>-</td> <td>-</td> </td>	-	0,05	Среды твердения – раствор 0,5 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <td>0,01</td> <td>0,01</td> <td>-</td> <td>-</td>	0,01	0,01	-	-
	ЩЭСХ	-	0,2		0,2	-		-	-	-	0,1
Содержание компонентов, масс. %	SiO <sub>2</sub>	-	-	Среды твердения – нормальные условия <td>-</td> <td>-</td> <td rowspan="12">Среды твердения – раствор 0,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <td>-</td> <td>30</td> <td>-</td> <td>30</td> </td>	-	-	Среды твердения – раствор 0,5 моль/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <td>-</td> <td>30</td> <td>-</td> <td>30</td>	-	30	-	30
	TiO <sub>2</sub>	35,02	35,36		33,14	33,14		27,0	33,3	26,58	33,28
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,30		0,31	0,31		0,33	0,32	0,26	0,35
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	7,89	7,70		6,33	6,29		3,85	6,37	3,71	6,48
	MnO	3,89	3,95		3,69	3,73		2,17	3,81	1,74	3,88
	MgO	0,12	0,09		0,07	0,08		0,03	0,08	0,03	0,08
	CaO	1,56	1,81		1,86	1,89		0,46	1,55	0,46	1,48
	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	30,1	30,24		31,64	31,38		26,04	30,8	25,06	30,64
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,6	3,4		1,7	1,9		1,5	2,0	1,3	2,25
	SO <sub>3</sub>	0,09	0,13		0,12	0,13		0,04	0,08	0,06	0,11
	ппп	0,9	1,0		1,45	1,39		27,21	3,21	28,65	3,62
	Сумма	16,1	15,72		19,21	19,39		11,77	18,28	12,4	17,48
	99,63	99,7	99,52	99,8	100,2	99,8	100,2	99,6			

Анализ рентгенограммы цементного камня образцов, находившихся 30 сут в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, показывает на тот факт, что в наружных слоях образцов всех составов содержание Ca(OH)<sub>2</sub> значительно меньше, чем во внутренних слоях, гидроксид кальция превращается в гипс CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Во внутренних слоях образцов, хранившихся в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, обнаруживаются также линии этtringита 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O, который выявлен даже во внутренних слоях цементного камня.

Таким образом, рентгенофазовый анализ подтверждает ранее приведенные результаты физико-химических испытаний образцов, в частности данные о том, что композиции с минерально-химическими добавками являются более стойкими в условиях воздействия сильноагрессивных сред.

Поскольку в составах с минерально-химическими добавками количество образующегося  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидратированных цементных минералов всегда меньше, чем в цементном камне без добавок, то процессы коррозии с образованием гипса и разложением цементного камня под влиянием кислоты имеют замедленную скорость. Поэтому такие композиции являются более стойкими в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и других агрессивных веществах, вызывающих коррозии цементного камня.

### Литература:

1. **Баженов Ю.М.** Технология бетона [Текст] – М.: Высшая школа, 1978 – 455 с.
2. **Bansal T.K., Sigh Mohinder, Bed:R.V.L** / Effest of concrete // Itrans. SAEST – 1988.23. - №2-3. –р.279-280.
3. **ГОСТ 24211-80.** Добавки к бетонам. Классификация. -М.: Из-во стандартов, 1980.
4. **Дусмуродов Т., Шарифов А., Голубев М.Н.** Свойства бетона с добавками модифицированных лигносульфонатов // Бетон и железобетон.-1989. -№3. -С.3-4.
5. Etude sur l' utilization de badase de canne a sure et de sciure de bois en briqueterie // L' industrie ceramique. –1984. –№783(5) –334-335.
6. **Кобулиев, З.В.** Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе минерального и растительного сырья [Текст]: Монография / З.В. Кобулиев, С.Э. Якубов / Под ред. А. Шарифова. – Душанбе: Ирфон, 2006. -206 с.
7. **М.Д. Бутакова, Ф.А. Зырянов.** Исследование свойств бетонных смесей и бетонов на основе мелкозернистых минеральных отходов горного производства [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №3. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/983> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
8. **Несветаев Г.В., Давидюк А.Н.** Влияние некоторых гиперпластификаторов на пористость, влажностные деформации и морозостойкость цементного камня // Строительные материалы. – 2010. - №1. – С. 44
9. **П.Н. Курочка, А.В. Гаврилов.** Бетоны на комплексном вяжущем и мелком песке. [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2013, №1. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1562> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
10. **Саидов, Д.Х.** Повышение коррозионной стойкости портландцемента смешанными минерально-химическими добавками [Текст]: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.04 : защищена 13.10.1999 : утв. 10.12.1999 / Саидов Джамшед Хамрокулович – Душанбе, 1999. – 24 с.