УДК 666.973.6/666.972.16

Александр Анатольевич МЕЧАЙ, киндидат технических наук, заведующий кафедрой "Химическая технология вяжущих материалов" Белорусского государственного технологического университета

Екатерина Ивановна БАРАНОВСКАЯ, младший научный сотрудник кафедры "Химическая технология вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

STRUCTURE AND PROPERTIES
OF MODIFIED POROUS CONCRETE BASED
ON ELECTRIC STEEL MELTING SLAG

В статье приведены результаты исследований по модифицированию ячеистобетонных смесей сульфонлюмоферритными добавками при использовании в качестве сырьевого компонента очищенного от металлических включений электросталеплавильного шлака. Это позволило обеспечить формирование хорошо закристаллизованной структуры продуктов гидросиликатного твердения, представленных алюминий- и железозамещенными гидросиликатами кальция различной основности и эттрингитоподобными соединениями.

This article presents the results of the study on modification of porous concrete mixes by sulphoaluminoferrite additives using electric steel melting slag, refined from metal inclusions, as a raw material component. This made it possible to form a well-crystallized structure of the products of hydrosilicate hardening, which are represented by aluminium- and iron-substituted calcium hydrosilicates of different basicity and ettringite-like compounds.

ВВЕДЕНИЕ

Ячеистый бетон автоклавного твердения в настоящее время является одним из наиболее востребованных строительных материалов в Республике Беларусь. Однако, несмотря на свои многочисленные достоинства, он имеет ряд таких существенных недостатков, как гигроскопичность, усадка, недостаточное по современным строительным нормам термосопротивление материала с маркой по плотности D500, а также невысокие прочностные показатели бетона с марками по плотности D300-D400. В связи с этим, важной задачей является улучшение его физико-механических и теплофизических свойств. Актуальность исследований в данном направлении связана также с обеспечением новых требований к нормативному сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций, заложенных в изменении № 1 к ТКП 45-2.04-43 [1], — не менее 3,2 м² °C/Вт. Для получения требуемых теплофизических характеристик необходим материал со средней плотностью 300-400 кг/м³, обладающий классом по прочности на сжатие не менее В1.

В [2, 3] имеются данные об использовании в составе ячеистобетонных смесей модифицирующих добавок, способных интенсифицировать процессы твердения бетона, изменять состав и структуру цементирующего вещества межпоровых перегородок, что приводит к улучшению физико-механических характеристик материала. В этом же направлении авторами статьи были проведены исследования на кафедре "Химическая технология вяжущих материалов" Белорусского государственного технологического университета (БГТУ) [4, 5].

В качестве модифицирующей добавки на начальном этапе авторами использовался сульфоалюминатный модификатор, полученный в соотпетствии с СТБ 2092 [6], используемый для получения цементных бетонов и растворов с компенсированной усадкой и самонапряжением [7]. Предварительные исследования показали возможность использования данной добавки также для модифицирования структуры ячеистого бетона автоклавного твердения с целью интенсификации взаимодействия между SiO₂ и Ca(OH)₂, кристаллизации гидратных соединений бетона и изменения за счет этого состава и микроструктуры продуктов твердения.

Тем не менее, несмотря на родственность указанных вяжущих систем и учитывая особенности химических процессов, протекающих при гидротермальном твердении ячеистого бетона, не исключалась необходимость корректировки состава указанной добавки. Для того чтобы определить, какие из минеральных составляющих РСАМ оказывают наиболее эффективное воздействие на процессы гидросиликатного твердения, были отдельно синтезированы активные действующие вещества, входящие в его состав: сульфоалюминат кальция 3(CaO Al₂O₃) CaSO₄, сульфоферрит кальция 2CaO Fe₂O₂ CaSO₄, сульфоалюмоферрит кальция 3CaO-3(0,25Al₂O₃0,75Fe₂O₃) CaSO₄ и сульфосиликат кальция 2(2CaO SiO₂) CaSO₄. При их введении в ячеистобетонную смесь установлено, что сульфоалюмоферрит кальция оказывает наибольшее активирующее действие на процессы формирования гидросиликатной матрицы при гидротермальной обработке, обеспечивает высокую степень закристаллизованности межпоровых перегородок и тем самым способствует уплотнению и упрочнению их структуры за счет химического микроармирования, в том числе

и кристаллами эттрингитоподобных соединений. В связи с этим, была разработана добавка — сульфоалюмоферритный аналог РСАМ (далее — сульфоалюмоферритная добавка (САФД)).

В качестве одного из сырьевых компонентов ячеистобетонной смеси использовали молотый электросталеплавильный шлак Белорусского металлургического завода (г. Жлобин). Принципиальным отличием в использовании данного шлака от известных исследований является его предварительная очистка от металлических включений ("корольков") по технологии, которая предусматривает применение валкового пресса с воздушной сепарацией [8], а также автоклавная обработка бетона в комплексе с химической активацией шлака сульфоминеральными добавками, обеспечивающие необходимую полноту гидратации белитовой фазы. Это предотвращает в последующем силикатный распад за счет модификационного перехода β -2CaO SiO₂ \rightarrow γ -2CaO SiO₂ и разупрочнение структуры бетона, а также способствует гидратации других фаз шлака, являющихся инертными либо малоактивными в обычных условиях твердения. Предварительная стоимость очищенного молотого шлака составляет 4-5 у. е. за одну тонну.

Использование шлака в составе ячеистобетонной смеси позволяет также значительно снизить водотвердое отношение (B/T), что в конечном итоге приводит к пропорциональному уменьшению расхода пара и средней влажности бетона после автоклавной обработки.

Модифицирование ячеистобетонной смеси приводит к существенному повышению прочности бетона, не являющейся определяющим фактором, по которому можно судить о других качественных характеристиках материала. В связи с этим, целью исследований являлось комплексное изучение основных физико-механических и теплофизических свойств модифицированного ячеистого бетона во взаимосвязи с его структурой.

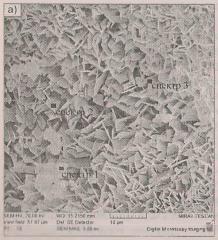
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

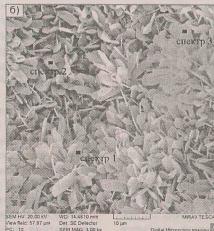
В качестве основных сырьевых компонентов для получения ячеистого бетона автоклавного твердения с марками по плотности D300-D500 использовались:

портландцемент марки M500 без активных минертлиных добавок, известь негашеная кальциевая третьего сорта с содержанием активных CaO и MgO 72 %–73 % (ОАО "Красносельскстройматериалы"), песок кварцевый с содержанием общего ${\rm SiO_2}$ не менее 85 %, алюминиевая пудра марки ПАП-1 (в соответствии с CTБ 1570 [9]).

САФД синтезировали путем обжига при температуре $1000~^{\circ}$ С в течение 20~ мин смеси, включающей: железистый кек OOO "Николаевский глиноземный завод" (Украина) (мас. %: $Fe_2O_3 - 55,81;$ $Al_2O_3 - 11,94;$ $SiO_2 - 7,44;$ CaO -6,32; $Na_2O - 4,65;$ $TiO_2 - 3,68;$ $SO_3 - 0,91;$ ппп -9,25), мел месторождения "Колядичи", отвальный фосфогипс OAO "Гомельский химический завод" с последующим помолом спека до удельной поверхности 450-500~ м²/кг. Состав смеси был рассчитан с учетом стехиометрии сульфоалюмоферрита кальция состава $3CaO\cdot3(0,25Al_2O_3\cdot0,75Fe_2O_3)\cdot CaSO_4.$ Оптимальная дозировка САФД в ячеистобетонной смеси составляла 1,5~% от массы сухих компонентов.

Предпосылкой для выбора электросталеплавильного шлака Белорусского металлургического завода (БМЗ) в качестве одного из компонентов сырьевой смеси бетона являлся анализ его усредненного химического состава (мас. %: CaO - 48,04; SiO $_2$ - 23,34; (FeO + Fe₂O₃) - 12,13; Al₂O₃ - 9,00; MgO - 4,52;MnO — 2,98), который позволил предположить присутствие минералов, обладающих повышенными вяжущими свойствами в условиях автоклавной обработки. Исходя из результатов рентгенофазового анализа установлено, что минералогический состав используемого в работе шлака характеризуется наличием ларнита β-2CaO·SiO₂, шеннонита γ-2CaO SiO₂, мервинита 3CaO·MgO·2SiO₂, монтичеллита MgO CaO SiO₂, ранкинита 3CaO·2SiO₂, а также железосодержащей фазы — 3CaO-Fe₂O₃·3SiO₂. Установлено, что объемная доля стеклофазы в шлаке на поверхности и внутри массива вследствие медленного естественного охлаждения в производственных условиях колеблется в пределах 0,20-0,25, кристаллической фазы — 0,75-0,80. Высокое содержание кристаллической фазы в шлаке предопределяет его пониженную гидратационную активность в обычных условиях твердения. Из указанных минералов наибольшей вяжущей способностью обладает ларнит, однако при гидротермальной обработке возможно проявление вяжущих свойств в различной степени и другими соединениями.





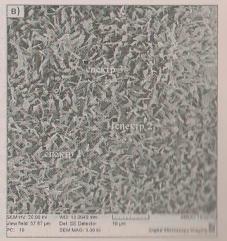


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона: а — контрольный образец; б — образец с САФД; в — образец с САФД и шельом БМ г

Шлак вводился в состав ячеистобетонной смеси взамен 30 мас. % кварцевого песка при одновременной замене 20 мас. % извести и 50 мас. % цемента по сравнению с контрольными (бездобавочными) образцами.

Образцы ячеистого бетона подвергались гидротермальной обработке в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа по режиму: подъем температуры и давления — 1 ч 30 мин, изотермическая выдержка — 6 ч, снижение давления и температуры, выпуск пара — 40 мин.

Результаты электронной микроскопии наиболее характерных участков поверхности скола бетона показали, что при модифицировании САФД традиционной смеси и сырьевой смеси, включающей шлак, существенно изменяются состав и стуктура продуктов твердения по сравнению с контрольным образцом (рис. 1, таблица 1). Это связано с формированием алюминийи железозамещенного тоберморита, при этом с увеличением содержания алюминия и железа в составе кристал-

лов происходит видимое изменение их формы и размеров, о чем свидетельствуют результаты рентгеноспектрального анализа.

В контрольном образце при содержании алюминия 0,18 мас. % и отсутствии железа в составе тоберморита формируются кристаллы длиной до 4-6 мкм в виде тонких удлиненных пластинок и узких табличек, а также отмечается наличие гелеобразных скоплений тоберморитовой фазы того же элементного соства. Образец, модифицированный САФД, отличается повышенным, по сравнению с контрольным, содержанием в составе тоберморита алюминия (2,38 мас. %) и железа (0,85 мас. %), что приводит к увеличению длины кристаллов (5-10 мкм) и их количеству, а также к большей степени закристаллизованности. В образце на основе шлака и САФД формируются кристаллы алюминий- и железозамещенного тоберморита (содержание алюминия 2,55 мас. %, железа — 2,28 мас. %) преимущественно в виде пластин длиной 5-8 мкм и 0,4-0,9 мкм в поперечни-

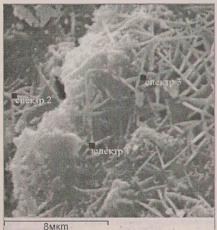


Рис. 2. Микроструктура эттрингитоподобных соединений

ке, обеспечивающие дополнительное микроармирование бетона. Видимое изменение морфологии кристаллов тоберморита от иголок к пластинкам может быть также связано с внедрением в его структуру ионов магния (0,41 мас. %), который вносится в систему со шлаком.

Таблица 1. Элементный состав кристаллов тоберморита (5CaO-6SiO₂-5H₂O)

	Содержание, мас. %					
Наименование элемента	Ha (cpe,	Расчетное				
	Контрольный образец	С САФД	С САФД и шла- ком БМЗ	значение		
Ca	29,40	29,90	30,63	27,80		
Si	25,08	24,33	21,91	23,30		
Al	0,18	2,38	2,55			
Fe		0,85	2,28	_		
Mg		_	0,41			
0	45,16	42,54	42,21	48,90		

Таблица 2. Элементный состав эттрингитоподобных соединений в модифицированном бетоне на осново шлака и САФД

Наимено- вание элемента	Содержание, мас. %					
	Найденное значение (среднее по спектрам 1–3)	Расчетное значение				
		3CaO Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	3CaO Fe ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O			
Ca	24,04	20,17	19,23			
Si	3,34					
Al	2,27	4,03				
Fe	4,78	trot	8,97			
S	6,90	8,06	7,70			
0	58,67	67,74	64,10			

Образование алюминийзамещенных гидросиликатов кальция происходит за счет того, что часть гидроксида алюминия, образовавшегося при гидролизе сульфоалюмината кальция и твердых растворов на его основе, в щелочной среде может переходить в жидкую фазу в виде аниона AI(OH)-4 и участвовать в реакциях поликонденсации с силикат-анионами. Это приводит к образованию алюминийсодержащей СSH-фазы, которая в условиях автоклавной обработки переходит в алюминийзамещенный тоберморит. Наличие AI³⁺ в CSH-фазе ускоряет образование тоберморита и повышает его стабильность в условиях автоклавной обработки, что приводит к увеличению прочности продуктов твердения модифицированной вяжущей системы [10].

По мнению авторов, аналогичный механизм лежит в основе формирования железозамещенного тоберморита при появлении в щелочной среде аниона $Fe(OH)_3$ за счет образования $Fe(OH)_3$ при гидролизе сульфоалюмоферрита кальция. Предположительно, железозамещенные тобермориты, в структуре которых присутствует некоторая доля алюминия, будут обладать лучшими прочностными показателями и устойчивостью к воздействию различных видов коррозии в силу большей прочности связи (-AI-O-Fe-) по сравнению с (-AI-O-AI-) [10].

Как видно из приведенных данных, с увеличением степени замещения в структуре тоберморита наблюдается повышение степени закристаллизованности, что обеспечивает формирование прочной структуры межпоровых перегородок. Аналогичная тенденция повышения степени закристаллизованности обнаружена и для высокоосновных гидросиликатов кальция, в частности α -гидрата двухкальциевого силиката.

Второй особенностью структуры модифицированного бетона является наличие эттрингитоподобных соединений. Установлено, что их фактический элементный состав (рис. 2, таблица 2) близок к эттринги-

Таблица 3. Физико-механические свойства ячеистого бетона

Образец	Марка по плотности	Предел прочности на сжатие, МПа	Коэффициент конструктивного качества [13]	Морозостойкость, циклы, не менее	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м°С)
Контрольный	D300	0,52	57,8	F15	0,090
	D400	0,78	48,8	F15	0,101
	D500	2,02	80,8	F25	0,125
ССАФД	D300	1,37	152,2	F15	0,078
	D400	1,46	91,3	F25	0,090
	D500	4,02	160,8	F35	0,112
С САФД и шлаком БМЗ	D300	0,93	103,3	F25	0,072
	D400	1,62	101,3	F35	0,085
	D500	3,85	154,0	F50	0,107



а — контрольный образец; б — образец с САФД;
 в — образец с САФД и шлаком БМЗ

Рис. 3. Зависимость сорбционной влажности бетона от относительной влажности воздуха

ту $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и гидросульфоферриту кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и соответствует твердому раствору переменного состава на основе эттрингита, в котором часть ионов Al^{3*} замещена ионами Fe^{3*} . Наличие в составе указанных соединений кремния и повышенное по сравнению с расчетным содержание кальция объясняются влиянием общего фона образца, а именно гелеобразных наслоений гидросиликатов кальция, адгезия которых обусловлена формированием и ростом игольчатых кристаллов в среде цементирующего вещества при химическом армировании.

Указанные соединения отсутствуют в контрольном образце и обеспечивают дополнительное микроармирование структуры модифицированного бетона игольчатыми кристаллами. При этом можно предположить, что замещение ионов Al³+ ионами Fe³+ приводит к повышению их устойчивости в условиях автоклавной обработки.

Модифицирование структуры ячеистого бетона привело к значительному улучшению его основных свойств, представленных в таблице 3. Для определения морозостойкости были изготовлены образцыкубы размером 100х100х100 мм в индивидуальных формах, испытания проводились в соответсвии с ГОСТ 31359 [11]. Коэффициент теплопроводности определялся в соответствии с СТБ 1618 [12] в условиях стационарного теплового режима.

Из таблицы 3 видно, что прочность модифицированного бетона повышается по сравнению с контрольными образцами в 1,8–2,6 раза в зависимости от состава для марки по плотности D300, в 1,9–2,1 раза — для марки D400 и в 1,9–2,0 раза — для марки D500.

Макро- и микроструктура бетона, которая изменяется при использовании добавок, оказывает значитольное влияние на морозостойкость, являющуюся важным нормируемым показателем долговечности ячеистого бетона автоклавного твердения. Высокую морозостойкость модифицированного ячеистого бетона, в частности на основе шлака, обеспечивает наличие в его структуре повышенного, по сравнению с контрольным образцом, количества кристаллических ксонотлита и α -гидрата двухкальциевого силиката, а также плотные межпоровые перегородки с меньшей степенью дефектности, содержащие замкнутые (резервные) поры.

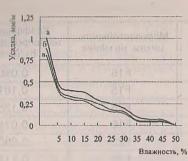
Оптимальная микро- и макроструктура модифицированных образцов обусловливает значительное снижение влажности после автоклавной обработки, значение которой для контрольных образцов с марками по плотности D300-D500 составляет 23 %-24 %, образцов, модифицированных САФД, — 19 %-20 %, образцов на основе шлака БМЗ с САФД — 15 %-16 %. Кроме того, использование указанных добавок позволяет снизить гигроскопичность (сорбционную влажность), которая является важным свойством бетона, оказывающим влияние на его теплофизические свойства (рис. 3).

При среднегодовой относительной влажности воздуха в Беларуси 79,0 % сорбционная влажность контрольного образца бетона составила 7,0 %, модифицированного САФД — 5,8 %, на основе шлака БМЗ и САФД — 5,0 %. Модифицирование структуры ячеистого бетона приводит к снижению этого показателя за счет формирования структуры межпоровых перегородок с невысоким содержанием гелевой фазы и повышенной по сравнению с бездобавочным бетоном степенью закристаллизованности гидросиликатов кальция различной основности.

Снижение коэффициента теплопроводности для модифицированного бетона составило 10 %—30 % для марки по плотности D300, 10 %—20 % — для марки D400, 10 %—30 % — для марки D500 в зависимости от его состава. Снижение теплопроводности достигается за счет изменения состава продуктов твердения бетона, а именно, меньшего содержания гелевой фазы, включающей межслоевую физико-химическую воду.

В ячеистобетонных изделиях в процессе эксплуатации наблюдаются усадочные деформации, которые могут вызывать различные негативные явления. Усадка ботона при высыхании определялась по СТБ 1570 [9] по образцах размером 40х40х140 мм при изменения ото влажности с 35 % до 5 % по массе. На рис. 4 продставлены зависимости усадки бетона с маркои по плотности D400 от влажности.

Усадка модифицированных образцов ститичносто сравнению с контрольным на 8 % 10 % и составили



а — контрольный образец; б — образец с САФД;
 в — образец с САФД и шлаком БМЗ

Рис. 4. Усадка образцов бетона при высыхании

для образца, модифицированного САФД, — 0,34 мм/м, для состава на основе шлака БМЗ и САФД — 0,33 мм/м. Влажностная усадка обусловливается, как известно, действием капиллярных сил и десорбцией воды из межкристаллических слоев при испарении воды в процессе сушки материала и зависит от содержания, состава и структуры гидросиликатов кальция. Снижение влажностной усадки по сравнению с контрольным образцом вызвано тем, что цементирующее вещество модифицированного бетона представлено в основном хорошо закристаллизованными алюминийи железозамещенными гидросиликатами кальция различной основности, а также эттрингитоподобными соединениями.

На основании приведенных результатов можно утверждать, что целенаправленное воздействие на состав и структуру продуктов автоклавного твердения ячеистого бетона позволило существенно улучшить его физико-механические и теплофизические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Модифицирование ячеистобетонных смесей сульфоалюмоферритными добавками и использование в качестве сырьевого компонента очищенного от металлических включений тонкомолотого электросталеплавильного шлака позволят обеспечить формирование хорошо закристаллизованной структуры продуктов гидросиликатного твердения, представленных алюминий- и железозамещенными гидросиликатами кальция различной основности и эттрингитоподобными соединениями, что обеспечивает химическое армирование цементирующего вещества межпоровых перегородок. Указанные изменения состава и структуры бетона являются предпосылкой для значительного повышения прочности, морозостойкости, снижения гигроскопичности, усадочных деформаций, теплопроводности.
- 2 Автоклавная обработка обеспечивает максимально полную гидратацию белитовой фазы шлака в условиях дополнительной химической активации сульфоалюмоферритной добавкой, что предотвращает возможность силикатного распада и разупрочнение структуры при последующей эксплуатации изделий. Введение в ячеистобетонную смесь шлака позволяет экономить дорогостоящие сырьевые компоненты известь (до 20 мас. %) и цемент (до 50 мас. %). Таким образом, на основании результатов исследования можно прогнозировать реальные перспективы выпуска ячеистого бетона с марками по плотности D300-D400 с высокими физико-механическими и теплофизическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования: ТКП 45-2.04-43-2006. Введ. 01.07.2009.
- 2. Безрукова, Т. Ф. Добавки в ячеистый бетон / Т. Ф. Безрукова. М.: ВНИИЭСМ, 1990. 37 с.
- 3. Сердюк, В. Р. Интенсификация структурообразования и твердения ячеистых бетонов / В. Р. Сердюк, С. Г. Вахитов // Промышленность строительных материалов. Серия 8. Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих. 1983. Вып. 11. С. 13–15.
- 4. Барановская, Е. И. Получение автоклавного газобетона с улучшенными физико-механическими свойствами / Е. И. Барановская, А. А. Мечай // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорганических веществ. 2009. Вып. XVII. С. 40–44.
- Мечай, А. А. Формирование состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии сульфоминеральных добавок / А. А. Мечай, Е. И. Барановская // Цемент и его применение. — 2010. — № 5. — С. 128–133.
- 6. Добавка РСАМ для бетонов и строительных растворов: СТБ 2092-2010.
- 7. Протько, Н. С. Расширяющий сульфоалюминатный модификатор для компенсации усадочных деформаций бетонов и растворов / Н. С. Протько, А. А. Мечай // Проблемы современного бетона и железобетона: Междунар. симпозиум, ч. 2. Минск, 2007. С. 255–271.
- 8. Способ переработки отвального шлака: пат. 2358027 Россия / С. В. Ласанкин. № 2007133458; заявл.06.09.2007; опубл. 10.06.2009.
- 9. Бетоны ячеистые. Технические условия: СТБ 1570-2005. Введ. 01.07.2006.
- 10. Козлова, В. К. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих: монография / В. К. Козлова, Ю. В. Карпова, А. М. Маноха. Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова, 2008. 302 с.
- 11. Бетоны ячеистые автоклавного твердения. Технические условия: ГОСТ 31359-2007. Введ. 01.01.2009.
- 12 Маториалы и изделия строительные. Методы определения теплопроводности при стационарном тепловом режиме: СТБ 1618-2006. Введ. 01.07.2006.
- 13. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов: справочник / В. В. Шарков [и др.]. Диопропетровск: ПГАСА, 2009. 192 с.

Статья поступила в родакцию 27.09.2011.

Масуд ГОЛШАНИ, аспирант

аспирант Белорусского национального технического университета

Вячеслав Вацлавович БАБИЦКИЙ, доктор технических наук, профессор кафедры "Технология бетона и строительные материалы" Белорусского национального технического университета

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКАМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ СТАЛИ

STRUCTURE FORMATION OF THE CEMENT STONE WITH ADDITIVES INHIBITORS OF STEEL CORROSION

Исследовано влияние вида и содержания добавок ингибиторов коррозии стали на защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре и на процессы структурообразования цементного камня.

The effects of the type and content of the additives inhibitors of steel corrosion on the protective properties of concrete in relation to steel reinforcement and on the process of structure formation of the cement stone have been analyzed.

ВВЕДЕНИЕ

Стальная арматура железобетонных конструкций в силу высокой щелочности поровой жидкости находится в устойчивом пассивном состоянии [1]. Однако в результате накопления хлор-ионов в приарматурной зоне бетона сверх критического количества, равного 0,4 % от массы цемента (при введении в бетонную смесь добавок, содержащих разнообразные хлориды, или в процессе эксплуатации, например, дорожных и мостовых железобетонных конструкций), сталь может корродировать. Для исключения этого явления строители обычно идут по пути организации вторичной защиты, зачастую весьма дорогостоящей и малоэффективной. Иногда же целесообразнее реализовать первичную защиту, одно из направлений которой — введение в бето⊮ ингибиторов коррозии стали, повышающих пороговое количество хлор-ионов. Однако добавки-ингибиторы, как и любые иные добавки, оказывают воздействие и на структурообразование цементного камня и бетона, что необходимо учитывать при проектировании составов бетона и режимов его твердения.

КОРРОЗИОННОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ С ДОБАВКАМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Авторами было рассмотрено влияние некоторых химических добавок (хлорида кальция ХК, нитрита натрия НН, тетрабората натрия ТБН и тринатрийфосфата ТНФ) на коррозионное состояние стальной арматуры железобетонных образцов. Добавка тринатрийфосфата ТНФ была включена в гамму исследуемых ингибиторов, поскольку, несмотря на то, что в соответствии с П1-99 к СНиП 3.09.01 [2] ТНФ и не входит в перечень добавок, повышающих защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре, но, согласно [3], фосфаты являются достаточно эффективными ингибиторами коррозии стали. Эксперименты проводили в соответствии с методикой, приведенной в СТБ 1168 [4]: снимали анодные поляризационные кривые после изготовления образцов через 10 и 20 циклов насыщения в воде и высушивания и оценивали коррозионное состояния арматурных стержней. Критерий — если при потенциале (+300) мВ плотность поляризующего тока не превышает 10 мкА/см², то сталь находится в пассивном состоянии. Расход цемента (в этих других опытах портландцемент ОАО "Красносельскстройматериалы", марка 500, нормальная густота

 $26\,\%$) составлял $300\,$ кг на $1\,$ м 3 бетона, доля песка в смеси заполнителей — 0,4, а марка бетонной смеси по удобоукладываемости — $\Pi1$. Добавки вводили в количестве $1\,\%$ и $2\,\%$ от массы цемента. Режим твердения армированных образцов — $28\,$ суток в нормальных условиях.

На рис. 1 представлены некоторые результаты (после 20 циклов насыщения в воде и высушивания) проведенных исследований, достаточно ярко характеризующие ингибирующий эффект. Как и ожидалось, наибольшие защитные свойства по отношению к стальной арматуре характерны для бетона без добавок. При введении добавки хлорида кальция ХК в количестве 2 % (содержание хлор-ионов составляет около 1,3 % от массы цемента) плотность тока при потенциале (+300) мВ достигала 15 мкА/см², то есть стальная арматура переходила в область неустойчивого пассивного состояния — коррозия стали возможна. Введение же добавок НН, ТНФ и ТБН позволило нейтрализовать активирующее действие хлор-ионов и перевести сталь из неустойчивого пассивного состояния в пассивное. Эффективность ингибирующего действия добавок может быть выстроена в ряд: HH > THФ > ТБН и возрастает с увеличением их дозировки. Следует констатировать, что при введении добавки ТБН в количестве 1 % сталь находится на границе пассивного состояния.

Таким образом, введение исследованных добавок в бетонную смесь позволяет повысить критическое количество хлор-ионов, вызывающих активацию стали, по меньшей мере, в 2-3 раза. И это согласуется с имеющимися в литературе данными. Так, например, в соответствии с [5] критическое количество хлор-ионов в присутствии ингибиторов может быть повышено в 4-5 раз, в соответствии с [6] — в 2-3 раза и [7] — в 5-6 раз.

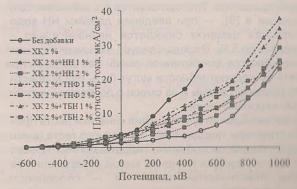


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стальной арматуры в ботоно