

УДК 691.33

Шелихов Николай Сергеевич

кандидат технических наук, доцент

E-mail: shelihov@kgasu.ru**Сагдиев Руслан Рустемович**

кандидат технических наук, доцент

E-mail: ruslan-kgasu@yandex.ru**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Тимиргалеев Марат Марсович

инженер

marat14041994@mail.ru**ООО «ДД-Арт» Мастери СМР**

Адрес организации: 420075, Россия, г. Казань, ул. Липатова, д. 7

Разработка метода оценки долговечности строительных материалов в агрессивных средах

Аннотация

Постановка задачи. Целью настоящей работы является создание метода оценки долговечности бетонов в агрессивной среде, и повышение срока службы за счет использования гидравлических добавок в виде термоактивированных глин.

Результаты. Установлено, что используя добавки термоактивированной глины, можно в определенных пределах повышать прочность цемента. Сделанное предположение, что термоактивированная глина способна повысить сопротивление бетонов в сульфатной среде, было подтверждено.

Результаты исследований позволили предложить метод расчета долговечности бетонов, эксплуатирующихся в сульфатной среде.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что анализ полученных результатов дает возможность предложить алгоритм оценки долговечности бетонов в сульфатной среде, дополняющий существующие методы.

Ключевые слова: добавки, прочность и стойкость бетонов к агрессии, термоактивированные глины.

Введение

Применение искусственных сырьевых смесей для получения вяжущих, позволяет использовать сырье практически любого состава. На основе расчета и составления сырьевой смеси можно нивелировать непостоянство химического состава сырья. Многие исследования по модификации вяжущих веществ в настоящее время [1-6] использовали в качестве предмета исследования искусственные смеси.

Глинистое сырье для получения гидравлических вяжущих в научной и технической литературе не выделяется и требования к нему отсутствуют. На определенном этапе исследований можно использовать требования к химическому составу глинистых пород для производства портландцемента с учетом поправок в дальнейшем [7]. Состав глин, используемых в работе, представлен в табл. 1.

Активирование глины

Для выявления влияния на процесс коррозии активирующих веществ в качестве активирующей добавки выбрана глина Сарай-чекурчинского месторождения РТ, табл. 1.

Таблица 1

	Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	сумма
1	Сарай-чекурчинская	68,52	13,42	6,18	1,33	3,41	99,8

Ранее было установлено [4], что введение в цемент термоактивированной глины этого месторождения способствует повышению стойкости цемента и цементного бетона к сульфатной коррозии

Термически активированные глины по европейскому стандарту EN-197-1-2000 классифицируются как искусственные пуццоланы.

Приготовление вяжущего

Для определения степени активности обожженных глин в качестве индикатора прочности и стойкости к сульфатной коррозии использовался портландцемент мордовского завода ЦЕМ I 32,5 Н (ПЦ400 Д-0-Н). Химический состав цемента: масс, %: СаО – 63,0; SiO₂ – 20,5; Al₂O₃ – 4,5; Fe₂O₃ – 4,5; SO₃ – 3,0. Минералогический состав цемента: %: C₃S – 67,0; C₂S – 11,0; C₃A – 4,0; C₄AF – 15,0.

Для исследования были приняты следующие составы:

Цемент М400, В/Ц=0,4, добавка 0 %, НГ=26 % № 1;

Цемент М400, В/Ц=0,4, добавка 5 %, НГ=27 % № 2;

Цемент М400, В/Ц=0,4, добавка 10 %, НГ=28 % № 3;

Цемент М400, В/Ц=0,4, добавка 15 %, НГ=28 % № 4;

Цемент М400, В/Ц=0,4, добавка 20 %, НГ=29 % № 5.

Из приведенных составов формовались образцы 2×2×2 см³.

Образцы сутки выдерживались в формах, после чего подвергались температурно-влажностной обработке (пропариванию) по режиму: 4 часа подогрев, 6 часов пропаривание при T=85 °С, 4 часа остывание.

Процесс осуществлялся в пропарочной камере.

Прочностные испытания

Влияние активированных глин на прочность цемента определялось по результатам испытаний образцов с разным содержанием добавки на сжатие.

Составы с содержанием активированной глины 0 %, 5 %, 10 % и 20 % формовались при одинаковой подвижности на вибростоле. Испытание на сжатие проводилось на маятниковом прессе в возрасте 28 суток нормального твердения. Определено влияние активированной глины на прочность цементного камня. Как следует из графика (рис. 1а) в интервале добавок 5-10 % прочность цементного камня максимальная.

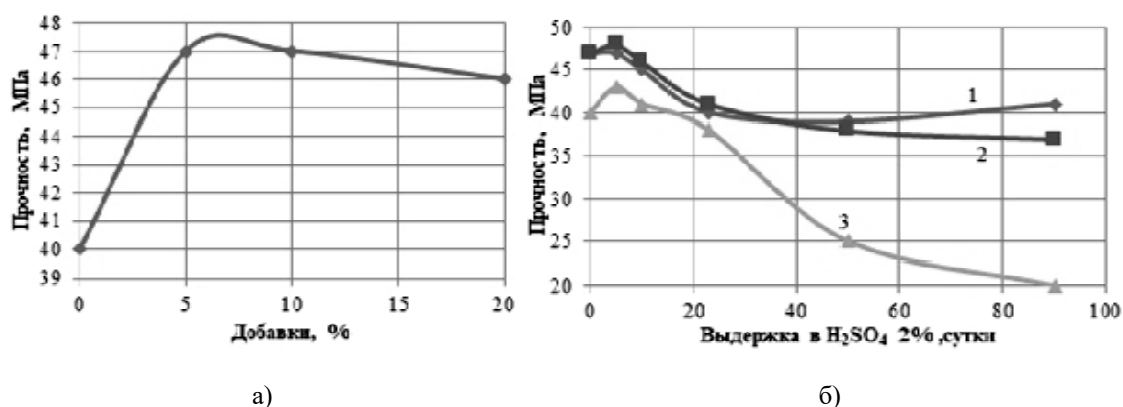


Рис. 1. Влияние добавок активированных глин на прочность цемента (иллюстрация авторов): 1-10 % добавки; 2-5 % добавки; 3-0 % добавки

По сравнению с марочной прочностью при введении добавок она (прочность) увеличилась на 17,5 %. Рост прочности, очевидно, произошел в результате вторичных пуццоланических реакций добавки – известь.

Коррозионные испытания

Образцы из портландцемента мордовского завода с содержанием C₃A 6 % испытывались в растворе серной кислоты с концентрацией иона SO₄²⁻ 2000 мг/л и 10000 мг/л; образцы выдерживались в эксикаторе, среда менялась 1 раз в неделю [8].

Образцы изготавливались из теста нормальной густоты (в состав теста входила молотая добавка). Для бездобавочного цемента нормальная густота составила 26 %, с 5 % добавкой – 27 %, с 10 % добавкой – 28 %, с 20 % добавок – 30 %. Добавки водились в портландцемент в количестве 5, 10, 15 и 20 %.

На рис. 1б проведены результаты исследования долговечности цементного камня в жидкой сульфатной среде с содержанием ионов SO_4^{2-} до 2000 мг/л. Для выявления влияния на процесс коррозии активирующих веществ в качестве активированной добавки выбрана термообработанная глина, табл. 1.

На рис. 2 представлены зависимости прочности цементного камня от времени нахождения в сульфатной среде.

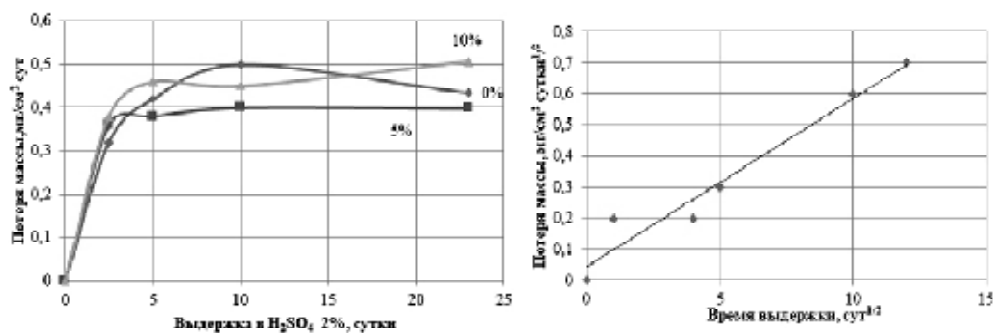


Рис. 2. Потеря массы цементного камня (иллюстрация авторов)

Образцы в сульфатной коррозионной среде выдерживались 90 суток. В процессе определялась прочность, потеря массы, состав продуктов коррозии. Проведенные исследования показали, что под действием 5 %-го раствора H_2SO_4 и 10 % раствора H_2SO_4 в начальные сроки экспонирования для всех исследуемых составов наблюдается повышение прочности. Причем время, при котором фиксировалось наибольшее значение прочностных характеристик в зависимости от степени наполнения, практически не меняется.

Повышение прочности в начальный период свидетельствует о высокой скорости коррозии. Начиная с 20-х суток прочность снижается, а при отсутствии активированной глины при нахождении в коррозионной среде (2 %-м растворе H_2SO_4) это снижение к 90 суткам, относительно первоначальной прочности, значительно. Это свидетельствует о влиянии активированной глины на процесс коррозии.

Все коррозионные кривые однотипные. С максимумом в районе времени выдержки 5 суток и с дальнейшим монотонным снижением прочности.

Падение прочности может стабилизироваться, а при содержании более 5 % добавки активированной глины – прочность даже растет (кривая 1).

Похожие формы кривых говорят о едином механизме коррозии цементного камня в сульфатной среде. На первом этапе повышение прочности; на втором – стабилизация и на третьем – монотонное снижение. Все этапы согласуются и с потерей массы образцов цементного камня (рис. 2) при соответствующих выдержках в сульфатной среде.

По мнению авторов, первоначальное повышение прочности связано с уплотнением поровой структуры цементного камня продуктами реакции, то есть своеобразная кольматация. Кольматирующий эффект проявляется и при вторичных пуццоланических реакциях между активированной глиной и продуктами гидратации клинкерных минералов.

Для определения характеристик коррозионного сульфатного процесса был проведен рентгеноструктурный анализ продуктов коррозионного разрушения.

Анализ образца цементного камня с 10 % минеральной добавкой на основе термоактивированной глины, выдержанного в течение 28 суток в 2 % растворе серной кислоты, показал, что большая часть дифракционных максимумов с наибольшей интенсивностью относится к сульфатам кальция. Образуются и карбонаты. Имеет место переход образовавшегося гидромносульфоалюмината кальция ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{CaSO}_4(11-12)\text{H}_2\text{O}$) на поверхности частиц извести в гидромнокарбоалюминаты кальция ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{CaCO}_3(11-12)\text{H}_2\text{O}$), которые характеризуются дифракционными максимумами с межплоскостными тониями $d=(4,267; 4,167; 3,661; 3,521; 3,117; 2,653)\cdot\text{Å}$ [9].

Количество извести достаточно, чтобы весь гидроалюминат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) превратился в гидромонакарбоалюминат кальция, тем самым замедлив процесс коррозии. В составе цементного камня наблюдается этtringита. Дифракционные максимумы (0), (1) с межплоскостными расстояниями соответствуют гидроалюмосиликатам кальция, содержание которых меньше, чем в контрольном образце, что говорит о замедлении коррозии. Определенное количество клинкерных минералов, как в составе контрольного образца, остается негидратированными, о чем свидетельствуют дифракционные максимумы.

Ввиду неравномерности коррозии по глубине и по площади поражения не плохой оценкой коррозии III вида является потеря массы. На рис. 2 представлены результаты реализации коррозионного процесса на первых этапах.

До 10 суток процесс потери массы идет довольно интенсивно, а в дальнейшем стабилизируется. Наблюдается как бы латентный период. Такая картина соответствует послыонному разрушению, показанному выше.

Поменяв координаты, зависимость потери массы от времени нахождения в коррозионной среде можно представить в виде прямой линии, что удобно для прогнозирования.

Долговечность по потере массы

Скорость сульфатной коррозии различна для отдельных периодов коррозии. Начальный период коррозии, протекающий за счет диффузии агрессивных веществ к фронту коррозии, называется диффузионный период. Диффузионный период, период с наибольшим переносом массы корродирующих веществ.

Для прогнозирования степени разрушения бетона в диффузионный период, чаще всего используется зависимость, разработанная для коррозии первого и второго видов. Рядом работ установлено, что диффузионный период присутствует [9] и в коррозионном процессе III вида. Отличие только в скорости. Зависимость имеет вид:

$$h_t = (k\sqrt{t} - a) / \text{Ц} X_{\text{CaO}}, \quad (1)$$

где k – тангенс угла наклона кривых коррозии в диффузионный период к горизонтальной оси, рассчитывается при построении кривых; t – время, прогноза глубины разрушения, суток; a – коэффициент; Ц – расход цемента в бетоне, $\text{кг}/\text{м}^3$; X_{CaO} – содержание CaO в цементе (по результатам химического анализа), %;

$$a = k\sqrt{t} - X_{\text{CaO}}. \quad (2)$$

Приведем расчет долговечности бетона в условиях сульфатной коррозии.

1) Для ускорения процесса прогнозирования долговечности можно предложить метод высокой концентрации. Суть метода – это испытания бетона в лабораторной среде с более интенсивным процессом коррозионного взаимодействия между средой и бетоном. По ускоренным испытаниям в сульфатной среде высокой концентрации можно прогнозировать долговечность по деградации бетона в реальном и лабораторном процессах.

2) По ускоренным испытаниям в сульфатной среде высокой концентрации можно рассчитать количество сульфатов, накопившихся в образцах для данной концентрации агрессивной среды по формуле:

$$\sum P_{\text{SO}_3} = \sqrt{\frac{C}{C_0}} P_{0,\text{SO}_3}, \quad (3)$$

где P_{0,SO_3} – количество сульфатов, накопившихся в образцах за время испытаний в сульфатной среде заданной концентрации, % массы цемента; C_0 и C – экспериментальная концентрация сульфатной агрессивной среды и фактическая концентрация сульфатной среды, для которой необходимо выполнить прогноз разрушения бетона, моль/л.

3) Количество сульфатов Q , которое вызывает разрушение бетона в зависимости от типа цемента, принимается по табл. 2 [10].

Таблица 2

Тип цемента	Количество сульфатов, % массы цемента, вызывающее разрушение цемента по SO_3
Портландцемент (СзА не более 5 %)	12
Среднеалюминатный портландцемент (СзА не более 7 %)	9
Высокоалюминатный портландцемент (СзА более 7 %)	6

4) Строим зависимость потери массы бетона (рис. 3) при выдержке в коррозионной среде за выделенный период и определяем тангенс угла наклона аппроксимирующей кривой $tg\alpha=0,4$.

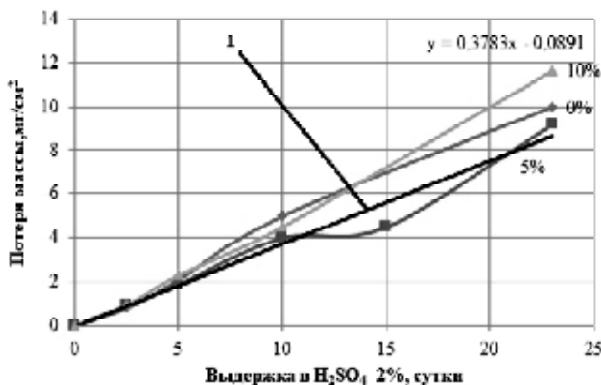


Рис. 3. Процесс накопления сульфатов при сульфатной коррозии (иллюстрация авторов):
1 – обобщающая кривая

Образцы бетона из портландцемента мордовского завода с содержанием C_3A до 6% испытывались в растворе серной кислоты с концентрацией ионов SO_4^{2-} 10000 мг/л; Количество накопившихся в образцах сульфатов составляет (рис. 3) от массы цемента в образцах по формуле (4):

$$P_{SO_3} = tg\alpha / m \cdot 100 \%, \tag{4}$$

m – масса цемента в образцах;

$$P_{SO_3} = tg\alpha / m \cdot 100 \% = 0,4 / 10 \cdot 100 = 4.$$

Рассчитаем срок разрушения бетона в сульфатной среде с концентрацией иона SO_4^{2-} – 2000 мг/л.

Концентрация раствора с содержанием иона SO_4^{2-} – 10000 мг/л составляет 0,104 моль/л, Концентрация раствора с содержанием иона SO_4^{2-} – 2000 мг/л составляет 0,0208 моль/л.

По формуле (3) определяем количество сульфатов, которое может накопиться в бетоне при концентрации иона SO_4^{2-} – 2000 мг/л:

$$\Sigma P_{SO_3} = 4 \cdot [0,0208 / 0,104]^{1/2} = 1,795.$$

И долговечность бетона определим выражением:

$$\tau_0 = \left[\frac{Q}{\Sigma P_{SO_3}} \right]^2 \cdot \tau \tag{5}$$

$$\tau_0 = (9 / 1,79) (9 / 1,79) \cdot 0,51 = 25,28 \cdot 0,51 = 6,57 \text{ лет.}$$

Долговечность по прочности

При прогнозировании по потере прочности удобно использовать графические построения в полулогарифмических координатах, рис. 4.

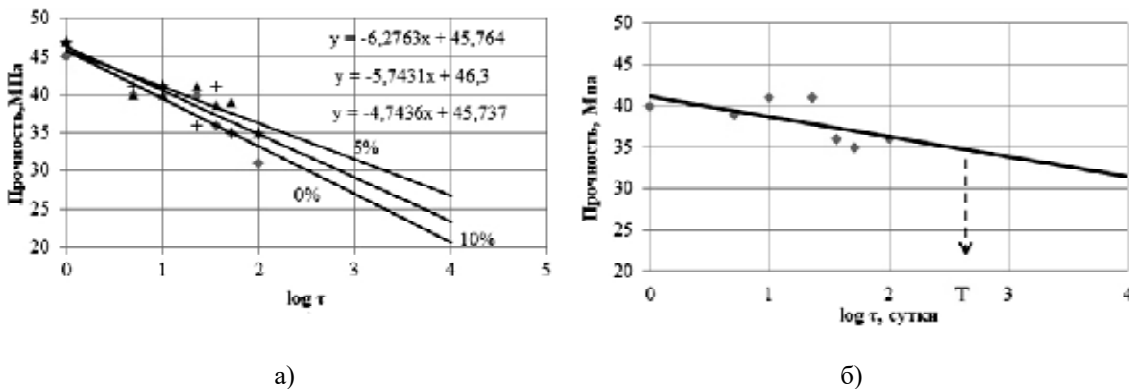


Рис. 4. Прогнозирование по прочности (иллюстрация авторов)

Прогнозирование по прочности предлагается проводить по следующим этапам:

- проводится эксперимент по реализации коррозионного процесса III вида (рис. 4а);
- строится график (рис. 4б) в координатах «потеря прочности-время^{-1/2}» и определяются полулогарифмические характеристики. Учитывая критическое падение прочности 15 %, проводится линия параллельная оси времен до пересечения с линиями графика, (рис. 4б). Сноски точек пересечения на временную ось дадут величину долговечности.

Сноска времени до недопустимой потери прочности в коррозионной среде:

$$Lgt = 3,3 \text{ Отсюда } \tau = 10^{3,3} = 1995 \text{ суток} = 5,46 \text{ лет.}$$

Если при испытании цементов на образцах цементного камня, погруженных в агрессивный раствор, прочность не отклоняется более чем на 15 %, делается заключение о возможности использования цемента как сульфатостойкого.

При отклонении указанных показателей испытываемых образцов от показателей эталонных образцов больше чем на 15 % испытываемый цемент оценивается как несulfатостойкий.

Заключение

Установлено, что добавка, полученная из местной термоактивированной глины, способна повысить сопротивление бетонов в сульфатной среде. Анализ полученных результатов дает возможность предложить алгоритм оценки долговечности бетонов в сульфатной среде, дополняющий существующие методы.

Список библиографических ссылок

1. Sagdiev R. R., Shelihov N. S., Rahimov R. Z. Low-firing binders from magnesium containing carbonate raw materials // *Inorganic Materials*. 2016. № 11. P. 1172–1178.
2. Шелихов Н. С., Сагдиев Р. Р., Рахимов Р. З., Стоянов О. В. Влияние минеральных добавок на свойства гидравлических вяжущих низкотемпературного обжига // *Вестник Технологического университета*. 2016. № 5. С. 93–96.
3. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р., Стоянов О. В. Глинит – эффективная добавка в ремонтные цементные композиты. Часть 2. Пуццоланическая активность глин в зависимости от содержания в них каолинита // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. 2016. № 10. С. 17–20.
4. Сагдиев Р. Р., Шелихов Н. С., Рахимов Р. З., Стоянов О. В. Влияние технологических условий получения и добавок на свойства композиционного карбонатно-глинистого вяжущего // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 5. С. 110–113.
5. *Brick and Block Masonry: Proceedings of the 16th International Brick and Block Masonry Conference / Padova. Italy. 2016.*
6. Rakhimov R. Z., Kamalova, Z. A., Yermilova E. Y. Blended Portland Cement Based on Thermally Activated Clays and Carbonate // *Inorganic Materials*. 2018. № 4. P. 578–583.
7. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р., Стоянов О. В. Глинистые пуццоланы. Часть 2. Исследование пуццоланической эффективности глин в зависимости от присутствия и содержания в них каолинита // *Вестник Технологического университета*. 2016. № 1. С. 80–83.
8. Селяев В. П. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций с учетом сульфатной коррозии бетона // *Инженерно-строительный журнал*. 2014. № 1. С. 41–52.
9. Батраков В. Г. Повышение долговечности железобетона добавками – модификаторами // *Бетон и железобетон*. 1987. № 7. С. 40–42.
10. Москвин В. М., Иванов Ф. М., Алексеев С. Н., Гузев Е. А. *Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты*. М. : Стройиздат, 1980. 536 с.

Shelikhov Nikolay Sergeevich

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: shelikhov@kgasu.ru**Sagdiev Ruslan Rustemovich**

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: ruslan-kgasu@yandex.ru**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Timirgaliev Marat Marsovich

engineer

E-mail: marat14041994@mail.ru**LLC «DD-Art» Masteri SMR**

The organization address: 420075, Russia, Kazan, Lipatova st., 7

**Design of a method for assessing the durability of building materials
in aggressive environments****Abstract**

Problem statement. The aim of this work is to create a method for assessing the durability of concrete in an aggressive environment, and to increase the service life by using hydraulic additives in the form of thermally activated clays.

Results. It has been established that using additives of thermally activated clay, cement strength can be increased within certain limits. The assumption that thermally activated clay is able to increase the resistance of concrete in a sulfate environment has been confirmed.

The research results made it possible to propose a method for calculating the durability of concrete operating in a sulfate medium.

Conclusions. An analysis of the results makes it possible to propose an algorithm for evaluating the durability of concrete in a sulfate medium, complementing existing methods.

Keywords: additives, strength and resistance of concrete to aggression, thermally activated clays.

References

1. Sagdiev R. R., Shelikhov N. S., Rahimov R. Z. Low-firing binders from magnesium containing carbonate raw materials // *Inorganic Materials*. 2016. № 11. P. 1172–1178.
2. Shelikhov N. S., Sagdiyev R. R., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. The effect of mineral additives on the properties of hydraulic binders of low-temperature firing // *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*. 2016. № 5. P. 93–96.
3. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gayfullin A. R., Stoyanov O. V. Clay is an effective additive in cement repair composites. Part 2. Pozzolanic activity of clays depending on the content of kaolinite in them // *Remont. Vosstanovleniye. Modernizatsiya*. 2016. № 10. P. 17–20.
4. Sagdiyev R. R., Shelikhov N. S., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. The influence of technological conditions of production and additives on the properties of composite carbonate-clay binder // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2013. № 5. P. 110–113.
5. *Brick and Block Masonry: Proceedings of the 16th International Brick and Block Masonry Conference / Padova. Italy. 2016.*
6. Rakhimov R. Z., Kamalova, Z. A., Yermilova E. Y. Blended Portland Cement Based on Thermally Activated Clays and Carbonate // *Inorganic Materials*. 2018. № 4. P. 578–583.
7. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gayfullin A. R., Stoyanov O. V. Glinistyye putstsolany. Chast' 2. Issledovaniye effektivnosti izucheniya kaolinita // *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*. 2016. № 1. P. 80–83.
8. Selyayev V. P. Prediction of the durability of reinforced concrete structures taking into account sulfate corrosion of concrete // *Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal*. 2014. № 1. P. 41–52.
9. Batrakov V. G. Improving the durability of reinforced concrete with additives – modifiers // *Beton i zhelezobeton*. 1987. № 7. P. 40–42.
10. Moskvina V. M., Ivanov F. M., Alekseyev S. N., Guzeyev Ye. A. Corrosion of concrete and reinforced concrete. Methods of their protection. M. : Stroyizdat, 1980. 536 p.