

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

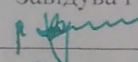
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

«На правах рукопису»

УДК 666.97

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ХТКМ

 В.А. Свідерський

«17» 05 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

спеціальність

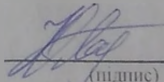
161-Хімічні технології та інженерія

на тему Корозійна стійкість конструкційних матеріалів
з мінеральними добавками в складі в'язких

Виконав студент II курсу, групи Хк - 6/ш

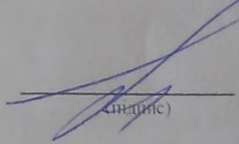
Коваленко Юрій Олександрович

(прізвище, ім'я, по батькові)


(підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц., к.т.н. Токарєв В.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

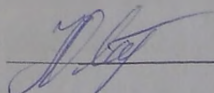

(підпис)

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент 

Київ - 2018 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

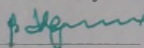
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо - науковою програмою

Спеціальність 161-Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ХТКМ

 В.А. Свідерський

"23" 04 2018 р

ЗАВДАННЯ
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Коваленко Юрія Олександровича
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Корозійна стійкість конструкційних матеріалів з мінеральними добавками в складі в'язких
Науковий керівник дисертації Шкарбук Володимир Володимирович, доц., к.т.н.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "23" 04 2018 року № 1208-С

2. Термін подання студентом дисертації 17 травня 2018 р.

3. Об'єкт дослідження Конструкційні матеріали на цементному в'язкому

4. Предмет дослідження Корозійна стійкість конструкційних матеріалів.

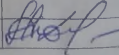
5. Перелік питань, які потрібно розробити Вивчати корозійну стійкість цементів з карбонатною добавкою, та мінеральні цементів на сухих будівельних сумістях

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу Мета та назва роботи; Об'єкти дослідження; Корозійна стійкість композиційних матеріалів. Фізико-механічні властивості цементів з карбонатними наповнювачами. Корозійна стійкість цементів з карбонатними наповнювачами, Корозійна стійкість пластичних цементів, Корозійна стійкість сухих будівельних сумішей; Висновки

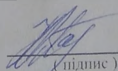
7. Орієнтовний перелік публікацій Доповіді на конференції
2 шт. : 1. Корозійна стійкість полимерних пластичних цементів; 2. Корозійна стійкість сухих будівельних сумішей.

8. Дата видачі завдання 15 вересня 2016 р

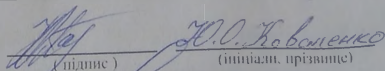
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

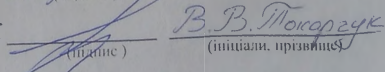
№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Вибір та затвердження теми	31.09.2016	
2	Стороса літ джерел за темою	10.10.2016	
3	Підготовка вихідних матеріалів	10.10.2016	
4	Підготовка матеріалів вироблення	12.10.2016	
5	Підготовка матеріалів на НГЦСТ	12.10.2016	
6	Підготовка зразків на корозійну	09.11.2016	
7	Обробка експериментальних даних	27.02.2018	
8	Формулювання висновків	5.03.2018	
9	Написання доповіді і підготовка ім.мат	2.04.2018	
10	Захист магістерської дисертації	22.05.2018	
11	Нормоконтроль	17.05.2018	

Студент


(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації


(ініціали, прізвище)


(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація «Корозійна стійкість конструкційних матеріалів з мінеральними добавками в складі в'язучих»: 69 с., 15 рис., 12 табл., 63 джерел.

Актуальність теми. Схильність до корозії в'язучих матеріалів є одним з основних недоліків при їх експлуатації. Методи захисту споруд від корозійного впливу самі по собі матеріально затратні. Одними з більш економічних методів боротьби з корозією є модифікування складів в'язучого (додавання мінеральних добавок до цементу) або використання спеціалізованих ремонтних сумішей (сухих будівельних сумішей) у разі робіт по захисту поверхонь. Тому визначення корозійної стійкості в'язучих матеріалів є невід'ємною і важливою частиною фізико-механічних характеристик в'язучих.

Мета роботи. Вивчити вплив агресивних середовищ на міцнісні характеристики будівельних в'язучих, зробити порівняльний аналіз міцності зразків у водному середовищі у строки 2, 7 та 28 діб, та при витримці зразків у агресивних середовищах через 180 діб; на основі цих даних зробити висновок щодо застосування матеріалів у середовищах з можливим постійним впливом агресивного.

Об'єкти дослідження:

- сухі будівельні суміші: цементно-полімерна штукатурка, цементно-вапняна штукатурка та клей для плитки;
- портландцемент зі шлаком;
- портландцемент тампонажний;
- добавки: бентонітова глина, вапняк, крейда та мікрокремнезем.

Предмет дослідження. Корозійна стійкість в'язучих мінералів.

Методи дослідження. Визначення нормальної густоти та строків тужавіння цементу, визначення фізико-механічних властивостей цементів, визначення стійкості цементів до агресивного середовища (використовувалася методика визначення фізико-механічних властивостей цементів в малих зразках).

Новизна роботи полягає у можливості використання різноманітних видів добавок за рахунок їх впливу на корозійну стійкість конструкційних матеріалів за

для довготривалого ефекту протекції від постійного впливу агресивного середовища.

Отриманні данні можливо використовувати як теоретичне підґрунтя для проведення більш масштабних (полігонних) випробувань за для визначення дійсних значень стійкості конструкційних матеріалів у проектних середовищах.

КОРОЗІЯ, ЦЕМЕНТ, ТАМПОНАЖНІ РОЗЧИНИ, ВАПНЯК, КРЕЙДА, АКТИВНІ МІНЕРАЛЬНІ ДОБАВКИ, МІКРОКРЕМНЕЗЕМ, БЕНТОНІТОВА ГЛИНА, СУХІ БУДІВЕЛЬНІ СУМІШІ, АГРЕСИВНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

ABSTRACT

Master's dissertation "Corrosion resistance of structural materials with mineral additives in the composition of binders": 69 p., 15 pic., 12 tables, 63 sources.

Actuality of the theme. The tendency to corrosion of binding materials is one of the main disadvantages of their using. Methodic for protection of structures from corrosive effects by themselves are financially expensive. One of the more economically methods for controlling corrosion are the modification of binder compositions (the addition of mineral additives to cement) or the use of specialized repair mixtures in case of work on protection. Therefore, the determination of corrosion resistance of binding materials is an integral and important part of the physical-mechanical properties of binding material.

The goal of the work. Study the impact of aggressive environments on the strength of the building binders, to make a comparative analysis of the strength of the samples in the aquatic environment on the second, on the seventh and on the twenty eighth day, also when the samples were keeping in aggressive environment after 180 days; on the basis of these data, to draw conclusions on the use of materials in environments with the possible constant impact of aggressive.

Objects of research:

- dry building mixtures: cement-polymer plaster, cement-lime plaster and tile adhesive;

- portland cement with slag;

- oil-well portland cement;

- additives: bentonite clay, limestone, chalk and microsilica .

Subject of study Corrosion resistance of binder minerals.

Research methods. Determination of normal density and time of cement stamping, determination of the physical and mechanical properties of cements, determining the stability of cements to aggressive influence (the methods for determining the cement physical and mechanical properties in small samples).

The novelty of the work is the possibility of using various types of additives due to their impact on corrosion resistance of structural materials for long-term protection effect from aggressive medium constant effects.

Obtaining data can be used as a theoretical basis for more large scale (field) testing to determine the true values of the stability of structural materials in design environments.

CORROSION, CEMENT, OIL-WELL CEMENT, LIMESTONE, CHALK,
ACTIVE MINERAL ADDITIVES, MICROSILICA, BENTONITE CLAY, DRY
BUILDING MIXTURES, AGGRESIVE ENVIRONMENT

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация «Коррозионная стойкость конструкционных материалов с минеральными добавками в составе вяжущих» 70 с., 15 рис., 12 табл., 63 источников.

Актуальность темы. Склонность к коррозии вяжущих материалов является одним из основных недостатков при их эксплуатации. Методы защиты сооружений от коррозионного воздействия сами по себе материально затратные. Одними из более экономичных методов борьбы с коррозией является модифицирование составов вяжущего (добавление минеральных добавок к цементу) или использования специализированных ремонтных смесей (сухих строительных смесей) при работах по защите поверхностей. Поэтому определение коррозионной стойкости вяжущих материалов является неотъемлемой и важной частью физико-механических характеристик вяжущих.

Цель работы. Изучить влияние агрессивных сред на прочностные характеристики строительных вяжущих, сделать сравнительный анализ прочности образцов в водной среде в сроки 2, 7 и 28 суток, и при выдержке образцов в агрессивных средах через 180 суток; на основе этих данных сделать вывод о применении материалов в средах с возможным постоянным воздействием агрессивной.

Объекты исследования:

- сухие строительные смеси: цементно-полимерная штукатурка, цементно-известковая штукатурка и клей для плитки;
- портландцемент;
- портландцемент тампонажный;
- добавки: бентонитовая глина, известняк, мел и микрокремнезем.

Предмет исследования. Коррозионная стойкость вяжущих минералов.

Методы исследования. Определение нормальной плотности и сроков схватывания цемента, определения физико-механических свойств цементов,

определения устойчивости цемента к агрессивной среде (использовалась методика определения физико-механических свойств цементов в малых образцах).

Новизна работы заключается в возможности использования различных видов добавок за счет их влияния на коррозионную стойкость конструкционных материалов для длительного эффекта протекции от постоянного воздействия агрессивной среды.

Полученные данные можно использовать как теоретические основы для проведения более масштабных (полигонных) испытаний по для определения действительных значений устойчивости конструкционных материалов в проектных средах.

КОРРОЗИЯ, ЦЕМЕНТ, ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ, ИЗВЕСТНЯК, МЕЛ, АКТИВНАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ ДОБАВКА, МИКРОКРЕМНЕЗЕМ, БЕНТОНИТОВАЯ ГЛИНА, СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ, АГРЕССИВНЫЕ СРЕДЫ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

E_h – окислювально-відновлювальний потенціал

K_n – константа дисоціації

a_q – позначення молекули води H_2O

pH – показник кислотності

В/Ц – водоцементне співвідношення

КМС – крейда мелена сепарована

НГЦТ – нормальна густина цементного тіста

СБС – сухі будівельні суміші

СТЦ – Стерлита́мський тампона́жний цемент

ПЦ – портландцемент

ПЦТ – портландцемент тампона́жний

ЗМІСТ

	Стр.
Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів	8
Вступ.....	9
1. Види хімічної корозії та її вплив на будівельні матеріали.....	11
1.1. Види корозії.....	11
1.2. Корозія цементного каменю в свердловинах.....	32
1.3. Промислові й стічні води.....	34
1.4. Методи підвищення довговічності та захисту від корозії.....	36
1.5. Цементи з карбонатним наповнювачем.....	42
1.6. Висновки. Мета роботи та постановка задач дослідження.....	42
2 Об'єкти та методи дослідження.....	45
2.1. Об'єкти дослідження.....	45
2.2. Методи дослідження.....	46
2.2.1. Визначення нормальної густоти, строків тужавіння цементів...	46
2.2.2. Визначення фізико-механічних властивостей цементів.....	50
2.2.3. Визначення стійкості цементів до агресивного середовища.....	51
3. Корозійна стійкість композиційних матеріалів на основі цементів..	52
3.1. Цементи з вапняковими наповнювачами (карбонатом кальцію) та крейдою.....	52
3.1.1. Фізико-механічні властивості цементів з вапняковими наповнювачами.....	52
3.1.2. Корозійна стійкість цементів з вапняковими наповнювачами...	54
3.2. Корозійна стійкість тампонажних цементів.....	56
3.3. Корозійна стійкість сухих будівельних сумішей.....	58
ВИСНОВКИ.....	63
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	64

ВСТУП

На сьогодні цемент є одним з найпоширеніших конструкційних матеріалів. На даний момент виготовлення високоякісних цементів з постійними фізико-хімічними характеристиками майже неможливо. Це пов'язано як і з постійною зміною сировинних матеріалів, що використовуються для виготовлення цементного клінкеру, так і з їх хімічним складом. Загалом, цемент зарекомендував себе як найбільш міцний та всебічно використовуваний матеріал для будівельної сфери.

Схильність до корозійного руйнування є одним з основних недоліків конструкційних матеріалів, а особливо цементних бетонів, усунення якого викликає значні матеріальні витрати, які можуть бути знижені за рахунок постійного вивчення особливостей реагування матеріалів на дію середовища, а також розвитком наукових підходів до сучасних методів технічної діагностики і корегуванням діючих уже кілька десятиліть років нормативно-інструктивних документів [1]. Відомо, що при обстеженні бетонних і залізобетонних конструкцій після різних термінів експлуатації спостерігали не тільки зниження, але й поліпшення їх фізико-механічних характеристик під впливом середовища, що відноситься до слабкого і навіть середнього ступеня агресивності. Крім того, при розробці глави СНиП 2.03.11-85 «Защита строительных конструкций от коррозии» не приймалася до уваги наявність пристосувальних можливостей власне цементного бетону як основного матеріалу більшості будівельних об'єктів. Причиною цього було природне прагнення укладачів зазначеного документа до прискореного визначення корозійної стійкості бетонів різного складу і властивостей за рахунок багаторазового підвищення концентрацій у воді-середовищі так званих «агресивних іонів». Такий підхід віддаляв дослідників від коректності в розв'язанні задачі по оцінці корозійних процесів у реальних експлуатаційних середовищах, значна частина яких характеризується порівняно невисоким ступенем агресивності [1].

Актуальність теми обумовлена вивченням впливу агресивного середовища на стійкість конструкційних матеріалів з різними мінеральними добавками в складі в'язучих. На сьогоднішній день використання в'язучих з добавками мікрокремнезему, бентонітової глини, карбонатів та ін. набувають поширення все більше і більше. Саме тому основним питанням є їх корозійна стійкість до впливу різноманітних агресивних середовищ що присутні майже всюди. Також варто зазначити, що тема дисертаційної роботи з корозійної стійкості конструкційних матеріалів з мінеральними добавками в складі в'язучих, ознайомлює з основними поняттями стосовно видів хімічної корозії, та існуючими методами захисту від впливу агресивних середовищ у формі літературного огляду

Мета роботи – вивчити вплив агресивних середовищ на міцнісні характеристики будівельних в'язучих, зробити порівняльний аналіз міцності зразків у водному середовищі у строки 2, 7 та 28 діб, та при витримці зразків у агресивних середовищах до 180 діб; на основі цих даних зробити висновок щодо застосування матеріалів у середовищах з можливим постійним агресивним впливом.

1 ВИДИ ХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

1.1. Види корозії

До хімічних факторів корозії відносяться дії агресивних рідин (різних водних розчинів) і газів (в присутності вологи), а також деяких органічних речовин. В умовах експлуатації на цементний камінь і бетон можуть впливати води, що містять різні солі, зокрема морські, ґрунтові, промислові і стічні води.

Залежно від природи містяться в воді речовин їх вплив на довговічність бетону різному. В. М. Москвін розділяє корозійні процеси, що відбуваються в бетоні під дією водного середовища, на три види:

I – корозія внаслідок розчинення з подальшою фільтрацією крізь товщу бетону компонентів цементного каменю (так зване вилугування) під дією вод з малою тимчасовою твердістю,

II – корозія під дією вод, що містять речовини, що вступають в реакцію обміну з компонентами цементного каменю з утворенням або легкокорозивних, вимиваються водою сполук, або малорозчинних аморфних мас, котрі мають в'язучі властивості продуктів, які ослаблюють структуру цементного каменю,

III – корозія, при якій в порах і капілярах цементного каменю за рахунок обмінних реакцій накопичуються і кристалізуються речовини, що викликають внутрішні напруження й руйнування.

Хоча на цементний камінь, в більшості випадків, діє кілька різних за своєю природою факторів, однак серед них є домінуючі. Найчастіше руйнування відбуваються під дією корозії II виду.

Природні води можуть містити аніони SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , NO_3^- та катіони H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} . Експериментально встановлено, що в порах цементного каменю знаходяться в рівновазі такі іони FeO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Ca^{2+} , OH^- , AlO_2^- , серед яких основна маса припадає

на Ca^{2+} й OH^- . Величина рН витяжок з цементних паст коливається від 12 до 13.

Залежно від характеру процесів, що протікають в бетонах під дією природних вод, В. В. Кінд класифікує корозію на вилуговувальну, кислотну, вуглекислу, сульфатну, магнезіальну. Однак в умовах експлуатації бетонів корозія може відбуватися й під впливом інших речовин: лугів, вуглеводів, фенолів, масл [2].

Цементний камінь - це складна система, що знаходиться в стані нестійкої рівноваги. При протіканні корозії I виду під дією води кристали гідроксиду кальцію розчиняються і в розчині встановлюється рівноважна концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Зміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в портландцементному камені в залежності від тривалості твердіння становить 10-18% (в перерахунку на CaO). Розчинність гідроксиду кальцію в дистильованій воді при температурі 20 °С досить висока і дорівнює 1,18 г / л (в перерахунку на CaO).

Присутність солей у воді впливає на розчинність гідроксиду кальцію. Іони Ca^{2+} , OH^- знижують розчинність, а SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Na^+ підвищують її. В результаті розчинення і виносу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ фільтраційними водами його вміст в бетоні знижується, що порушує рівновагу в системі і призводить до втрати стійкості основних структуроутворюючих компонентів цементного каменю. У міру зниження концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в розчині відбувається розкладання (гідроліз) гідратів цементного каменю, стійких в розчинах гідроксиду кальцію відомої концентрації [2].

Найменш стійким з гідросилікатів цементного каменю є $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{aq}$. Зі зниженням концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ він розкладається, виділяючи кілька $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При утриманні CaO менше 1,1 г/л починають розкладатися більшість високоосновних гідросилікатів кальцію ($4\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$), потім менш основні ($6\text{CaO} \times 6\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$). При подальшому зниженні концентрації CaO (рН < 11) починають розчинятися більш стійкі низькоосновні силікати $\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{aq}$ (типу тоберморнта $5\text{CaO} \times 6\text{SiO}_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$). При подальшому зниженні концентрації гідроксиду кальцію силікати

руйнуються, в твердій фазі залишається тільки гель $\text{Si}(\text{OH})_4$. Розкладання гідросилікатів цементного каменю призводить спочатку до втрати міцності, а потім до повного руйнування цементного каменю.

Аналогічна поведінка і гідроалюмінатів.

Концентрації CaO , відповідні стабільного стану гідроалюмінатів, такі [2]:

$$C_2\text{Aaq} - 0,17 - 0,315 \text{ г/л};$$

$$C_3\text{Aaq} - 0,315 - 1,15 \text{ г/л};$$

$$C_4\text{Aaq} - \text{більше } 1,15 \text{ г/л}.$$

При гідролізі чотирьохкальцієвого алюмофериту утворюються гідроалюмінат і гідроферит кальцію. Залежно від кількості вапна в розчині можуть бути отримані трьох- і чотирьохкальцієві гідроалюмінати, трьох- і чотирьохкальцієвий гідроферит.

Вивчення процесів вилуговування цементів дає можливість стверджувати, що до тих пір, поки в твердій фазі цементного каменю є вільний $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в розчині, що знаходиться в рівновазі з цементним каменем, має міститися 1,2 г/л CaO . Однак дослідження Б. Г. Скрамтаєва, В. М. Москвіна, Ф. М. Іванова [2] показали, що стан насичення води гідроксидом кальцію настає дуже повільно, при тривалій дії заміної води на цементний камінь концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ буде поступово падати (рис . 1.1).

Інтенсивність розчинення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з цементного каменю буде залежати від її кількості в цементному камені (що визначається мінералогічним складом цементу), а також від умов вилуговування, доступності внутрішньої поверхні цементного каменю для води.

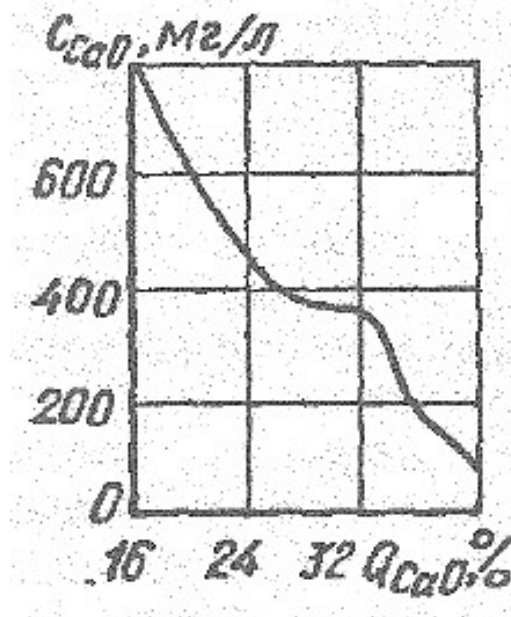


Рисунок 1.1 – Зміна концентрації вапна по мірі його вилуговування з цементного каменю [2].

Так як різні домішки, що знаходяться у воді, зменшують розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в дуже м'яких водах, близьких за складом до дистильованої, корозія вилуговування посилюється і відбувається особливо інтенсивно, коли в бетони фільтрується вода під певним напором. При цьому на поверхні бетону з'являються білі нальоти. Процес вилуговування схематично може бути зображений кривою (рис. 1.2).

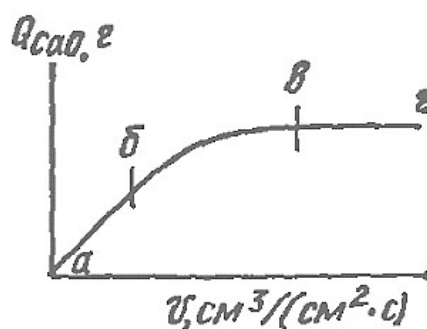


Рисунок 1.2 – Залежність кількості вапна, що видаляється з бетону, від швидкості фільтрації води [2].

Для кількісної оцінки інтенсивності корозії вилуговування й прогнозу довговічності бетону можна виконати розрахунок швидкості вилуговування вапна, якщо відомо її кількість ($q_{\text{вап}}$), що виноситься певною кількістю води

$V_{об}$, коефіцієнт фільтрації бетону і допустиме видалення (%) CaO з бетону. Термін служби бетонних конструкцій під дією води під напором можна розрахувати за рівнянням [8]:

$$\tau = q_{вап} / (V_{об} C_{вап}),$$

де $q_{вап}$ – кількість вапна, яке може бути видалено з одиниці об'єму бетону без втрати основних властивостей, г/см³; $V_{об}$ – кількість води, що фільтрується в одиницю часу через одиницю об'єму бетону – об'ємна швидкість води, см³/(см³ · с); $C_{вап}$ – середня концентрація вапна у воді за час служби конструкції; τ – тривалість дії води до досягнення $q_{вап}$, рівна терміну служби споруди. Величина $q_{вап}$ може бути визначена на підставі даних про склад бетону і при заданому допустимому відсотку вилуговування вапна K , який може бути прийнятий рівним 10. Тоді:

$$q_{вап} = KЦ\alpha,$$

де $Ц$ – вміст цементу г/см³ бетону або кг/л; α – вміст CaO в цементі (для портландцементу може бути прийнято рівним 0.65). Хоча зазначені розрахунки є приблизними, вони дозволяють оцінювати вимоги до водонепроникності бетону в спорудах. Більш точно швидкість вилуговування бетону при рівних умовах може бути отримана на підставі експериментальних даних. Численні дослідження показують, що тільки в разі здатності води розчиняти гідроксид кальцію в досить великій кількості і при значних обсягах фільтрується води можлива небезпечна ступінь вилуговування [8-10].

На практиці встановлено, що міцність бетону знижується вже при вилуговуванні тільки частини Ca(OH)₂. Вилуговування 15 – 30 % Ca(OH)₂ призводить до втрати 40 – 50 % його міцності (рис. 1.3).

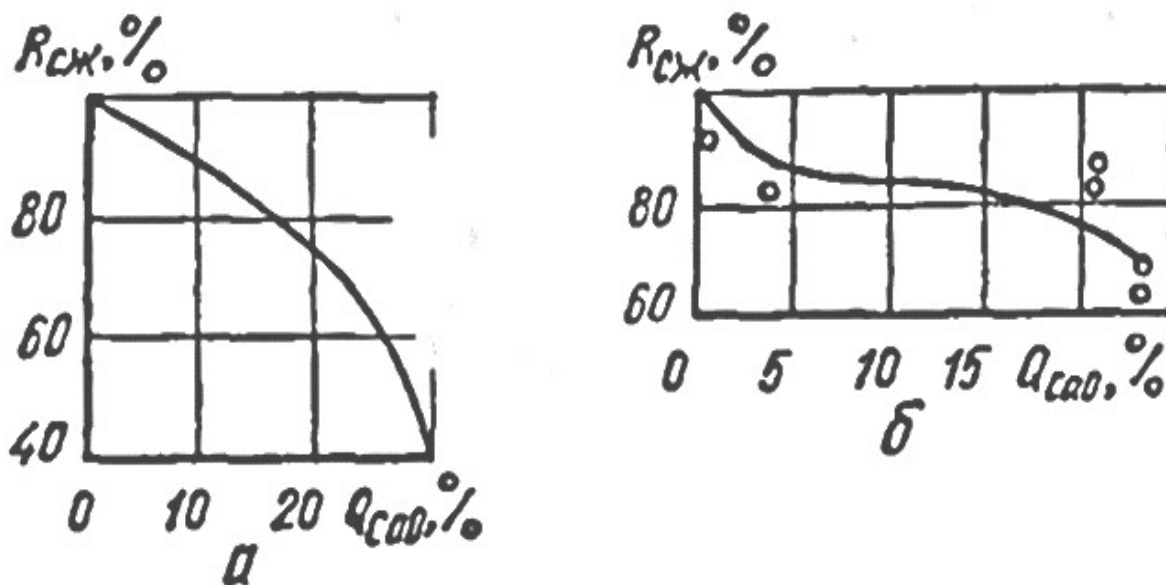


Рисунок 1.3 – Зниження міцності цементного розчину (а) і бетону (б) при ви-луговуванні вапна [2].

На швидкість і послідовність руйнування цементного каменю при вилуговуванні впливає не тільки загальна кількість гідроксиду кальцію в цементному камені, але і мінералогічний склад цементного клінкеру, вміст мінеральних добавок, а також мікроструктура цементного клінкеру, що визначається умовами виробництва цементу. Стійкість до корозії вилуговування в значній мірі залежить від структури і щільності цементного каменю і бетону.

Порівняльна стійкість бетонів з цементів різного мінералогічного складу показала, що зниження вмісту C_3S в клінкері підвищує стійкість цементного каменю до вилуговування. Зв'язування вільного вапна активними добавками визначає більш високу стійкість пуцоланових цементів до вилуговування (рис. 1.4).

Таким чином, основними заходами, що підвищують стійкість бетону до вилуговування є всі способи підвищення його щільності, а також використання пуцоланових і шлакопортландцементів, більш стійких до розчинного впливу води.

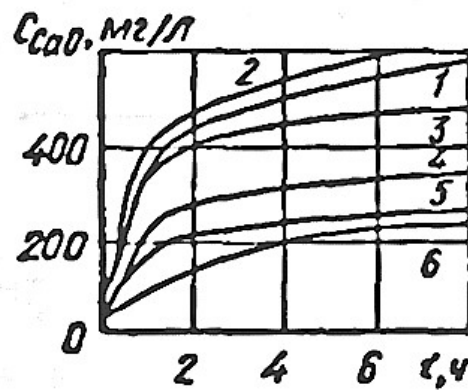
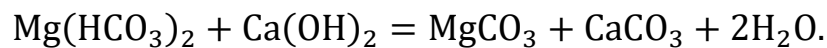
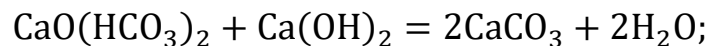


Рисунок 1.4 – Швидкість вилуговування вапна дистильованою водою з цементного каменю [2]: 1 – портландцемент; 2 – піщаний портландцемент; 3 – гіпсошлаковий цемент; 4 – пуцолановий портландцемент; 5 – піщано-пуцолановий портландцемент; 6 – глиноземистий цемент

Присутність у воді деяких солей може зменшити вилуговування. Наприклад, кілька гідрокарбонатів кальцію і магнію, які підвищують жорсткість води, знижує вилуговування в результаті протікаючих реакцій між гідрокарбонатами кальцію і магнію і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цементного каменю:



Нерозчинні карбонати кальцію і магнію, відкладаючись в порах і капілярах, ущільнюють бетон, зменшують його водопроникність і фільтрацію, що знижує його корозійне руйнування. Однак при досить високому вмісті гідрокарбонатів у воді (висока жорсткість води) вода насичується CO_2 в результаті зсуву рівноваги в системі $\text{CaO}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Підвищення кількості CO_2 у воді може викликати вуглекислу корозію [2].

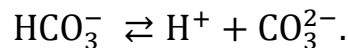
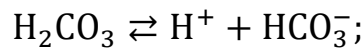
Корозія II виду пов'язана з протіканням обмінних реакцій між складовими частинами цементного каменю (головним чином гідроксиду кальцію, як найбільш реакційноздатного) з солями і кислотами. Процес руйнування починається з поверхневого шару. І якщо продукти реакції не володіють властивостями терпкості і не перешкоджають подальшому

проникненню агресивного середовища або розчиняються, то оголюються нові шари, і процес руйнування проникає всередину [2].

Швидкість руйнування буде залежати від швидкості реакції взаємодії складових бетону з агресивним середовищем і властивостей продуктів реакції, їх щільності, розчинності [2].

Серед різних реагентів, що викликають цей вид корозії, можна назвати вуглекислоту, деякі розчини солей та інші кислоти,.

Вуглекиснева корозія. Джерелом появи CO_2 у воді є біохімічні процеси і хімічні реакції карбонатних порід з кислими водами. Вугільна кислота відноситься до слабких кислот і дисоціює ступінчасто [2]:



Відомі й константи дисоціації цих ступенів:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3,04 \times 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,01 \times 10^{-11}.$$

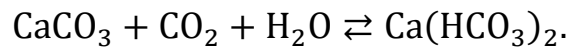
Зміна концентрації іонів водню (рН) змінює рівновагу в зазначених системах і збільшує або зменшує співвідношення між концентраціями іонів. Недисоційовані молекули H_2CO_3 практично відсутні при $\text{pH} > 8,4$, але при $\text{pH} < 6,5$ присутні в переважній кількості. HCO_3^- практично немає при $\text{pH} < 4$, при $\text{pH} > 6,5$ – є у великих кількостях. CO_3^{2-} повністю відсутня в кислому середовищі, в незначній кількості присутній в слаболужній ($\text{pH} < 8,5$), а при $\text{pH} > 10,5$ є основною формою.

У присутності іонів кальцію Ca^{2+} іони гідрокарбонатів HCO_3^- стають стійкими тільки в присутності деякої кількості CO_2 . Воно називається рівноважним, визначити його можна по рівняннях [8]:

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K_2}{K_1 S} f_{\text{HCO}_3^-}^2 \times [\text{HCO}_3^-]^2 f_{\text{Ca}^{2+}} \times [\text{Ca}^{2+}];$$

$$S = f_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}].$$

Збільшення кількості CO_2 у воді буде сприяти розчиненню твердого карбонату, а його зменшення – випаданню CaCO_3 в осад відповідно до рівняння



Протягом першого періоду дії на бетон води, що містить CO_2 , гідроксид кальцію, взаємодіючи з вуглекислою, утворює карбонат CaCO_3 , що ущільнює бетон. У такій воді вуглекислота, а також іони H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , знаходяться в рівновазі, тому вона не здатна необоротньо розчинити карбонатну плівку бетону і, отже, не є по відношенню до нього агресивною.

Збільшення кількості CO_2 , понад рівноважного створює умови для розчинення карбонатної плівки: CaCO_3 взаємодіє з новими порціями CO_2 з утворенням бікарбонату, який вимивається водою, а вода набуває агресивні властивості. Це надмірна кількість CO_2 носить назву агресивної вуглекислоти[2].

Визначення кількості агресивної вуглекислоти за результатами хімічного аналізу досить докладно описано в літературі [8, 11, 12]. Графічна послідовність дії вуглекислоти на цементний камінь приведена на рис. 1.5. Спочатку реакція протікає досить швидко (швидкість реакції пропорційна квадрату концентрації агресивної вуглекислоти), потім сповільнюється.

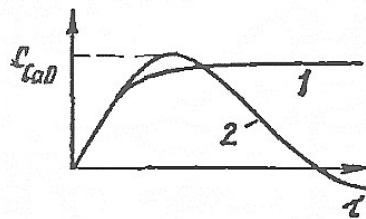
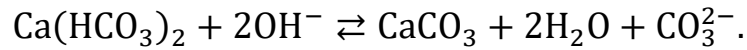


Рисунок 1.5 – Схема зміння концентрації CaO та встановлення рівноваги у часі між CaCO_3 (1), цементним каменем (2) та розчином, що містить H_2CO_3 [2].

Присутність у воді різних іонів, які не беруть участі в реакції, змінює рівновагу в системі. Так, вміст у розчині вільного CO_2 , необхідного для стабілізації $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, збільшується в присутності інших солей кальцію (за

рахунок розчинення великої кількості карбонату) і зменшується в присутності солей натрію. NaCl і Na₂SO₄ підвищують розчинність Ca(OH)₂ і підсилюють агресивність води по відношенню до бетону. Поява іонів OH⁻ в розчині також зміщує рівновагу в системі і переводить еквівалентну кількість гідрокарбонату в осад у вигляді карбонату кальцію [2]:



Що стосується впливу на цементний камінь вуглекислоти повітря, то воно в значній мірі залежить від вологості повітря і цементного каменю.

Так як всі цементи містять певну кількість вільного вапна, яка обумовлює стабільність гідросилікатів, гідроалюмініатів і гідроферритів кальцію, агресивна вуглекислота буде руйнувати все цементи, що містять ці сполуки. Однак швидкість корозії буде залежати від хімічного і мінералогічного складу цементів, щільності цементного каменю, а також від кількості та властивостей продуктів корозії. Інтенсивність корозії портландцементного каменю падає швидше, ніж інших цементів (рис. 1.6). Дещо більшою стійкістю в порівнянні з портландцементом мають глиноземний і пуцолановий портландцемент, що може бути пояснено ущільнюючою дією продуктів корозії (гідроксиду алюмінію н кремнекислоти), що перешкоджають дифузії іонів Ca²⁺ до поверхні цементного каменю. Стійкість портландцементу [2] до вуглекислої корозії може сить підвищена (В. М. Москвін, С. А. Миронов, Г. С. Рояк і ін.) При введенні в нього добавок тонкомолотих карбонатів, які пов'язують агресивну СО₂, утворюючи гідрокарбонат. Останній в більш глибоких шарах бетону сприяє появі ущільнюючого структуру карбонату, а також гідрокарбоалюміната кальцію 3CaO × Al₂O₃ × 3CaCO₃ × 32H₂O.

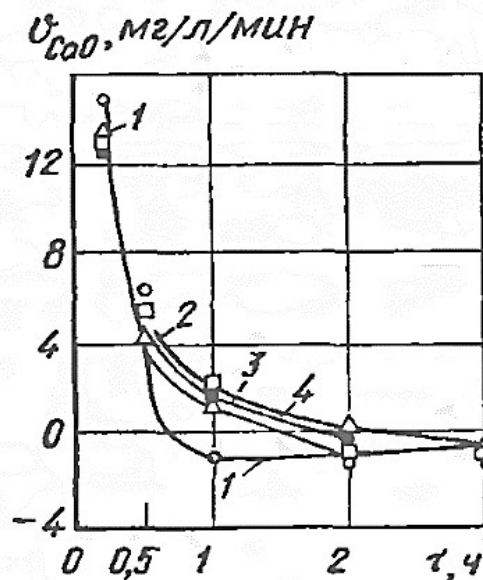


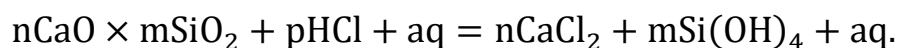
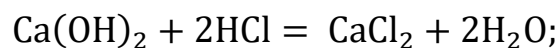
Рисунок 1.6 – Середня швидкість вуглекисневої корозії цементного каменю на основі портландцементу (1), пуцоланового портландцементу з 20 % трепелу (2), піщаного портландцементу з 30 % піску (3), портландцементу з 20 % трепелу та 30 % піску (4) [2].

Для запобігання вуглекислої корозії навколо бетонної конструкції роблять засипки з карбонатних порід, що сприяють зменшенню агресивності воли при її фільтрації через ці матеріали.

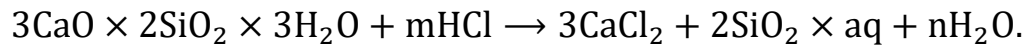
Промислові та стічні води, багаті мінеральними і органічними кислотами, викликають кислотну корозію бетону. На практиці найбільш часто зустрічаються з дією на бетон соляної, сірчаної, азотної, оцтової і молочної кислот.

Цементний камінь характеризується високою основністю складових і активно взаємодіє з кислотами, в результаті чого утворюються або розчинні сполуки, легко вимиваються з бетону, або нерозчинні у вигляді маломіцних пухких мас. Під дією кислот найчастіше утворюються солі кальцію і аморфні маси $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Реакції що протікають можна представити рівняннями:



Наприклад у випадку дії HCl (H_2SO_4 , HNO_3) на $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ (основний гідросилікат цементного каменю) протікає реакція:



Так як кислоти взаємодіють насамперед з гідроксидом кальцію, а потім з гідросилікатами і гідроалюмінати кальцію, утворюючи солі кальцію, то від їх розчинності і структури шару продуктів корозії в значній мірі залежить швидкість руйнування бетону: чим більше розчинність продуктів реакції і чим інтенсивніше вони несуться агресивним розчином, тим швидше руйнується цементний камінь. Швидкість руйнування буде визначатися реакційної ємністю агресивного середовища і швидкістю її обміну на поверхні бетону. В першу чергу руйнуються поверхневі карбонізовані шари бетону. Розчинні речовини вимиваються, міцність бетону сильно зменшується, і може наступити його повне руйнуванням.

У разі утворення малорозчинних продуктів корозії вони, залишаючись на поверхні бетону, будуть сповільнювати доступ агресивного середовища до внутрішніх частин цементного каменю, і швидкість корозії буде визначатися швидкістю дифузії іонів через що утворився шар продуктів реакції. У свою чергу, швидкість дифузії іонів залежить від градієнта їх концентрацій, а також від товщини і дифузійної проникності шару продуктів реакції на поверхні цементного каменю.

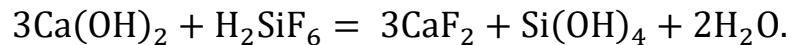
Розчинність утворених солей кальцію і продуктів руйнування силікатів, алюмінатів та феритів у вигляді гелів гідроксидів кремнію, алюмінія і заліза визначає структуру і дифузійну проникність шару продуктів реакцій. Так як цей шар з часом збільшується, спостерігається уповільнення швидкості корозії в результаті зростання дифузійного опору шару продуктів корозії проникненню агресивного середовища до реагує поверхні.

Перенос активної речовини dU / dt через шар можна описати за законом Фіка диференціальним рівнянням другого порядку [14, 15]:

$$\frac{dU}{dt} = D_n \frac{d^2 U_n}{dx^2} - K_n U_n,$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ і т. д. ; D – коефіцієнт дифузії; K – коефіцієнт конверсії або константа миттєвої швидкості зв'язування дифундуючої речовини ($K > 0$).

З огляду на значний вплив розчинності, а також структури і проникності шари продуктів корозії на швидкість руйнування бетонів, були запропоновані способи їх захисту шляхом обробки поверхні розчином кремнефтористоводневої кислоти. Між цементним каменем і кислотою протікає така реакція:



Так як розчинність CaF_2 дуже мала, він разом з гелем $\text{Si}(\text{OH})_4$, що ущільнюється, утворює щільну і стійку плівку, що захищає поверхню бетону від дії агресивного середовища і сповільнює швидкість корозії.

Кислотна корозія в значній мірі залежить від сили кислоти, яка визначається водневим показником (рН), і може протікати дуже інтенсивно. Бетон нормальної щільності починає руйнуватися вже при $\text{pH} < 6,5$, а особливо щільний – при $\text{pH} \leq 4,9 - 4$.

З найбільшою швидкістю корозія цементного каменю протікає під дією розчину соляної кислоти з $\text{pH} = 1$. При зниженні концентрації водневих іонів швидкість різко сповільнюється. Необхідно відзначити, що при однаковому рН швидкість корозії під дією H_2SO_4 менше, ніж під дією HCl , що пояснюється різною розчинністю продуктів корозії (CaSO_4 і CaCl_2). Збільшення рН від 4 до 7 мало впливає на швидкість корозії, проте в дистильованій воді ($\text{pH} = 7$) вона стає більш високою, ніж у розчині H_2SO_4 з $\text{pH} = 4$, що пояснюється переваженням в дистильованій воді корозії 1 виду.

Для кислотної корозії велике значення мають умови контакту кислоти і бетону – можливість збереження на місці продуктів реакції і утворення шару продуктів, створення механічної перешкоди їх видалення [16, 17].

Встановлено, що кислотна корозія протікає не при впливі солей, що мають кислу реакцію середовища – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, FeCl_3 та ін. Кількісна теорія кислотної корозії розроблена А. Ф. Полаком [18], який отримав досить складні залежності швидкості корозії від факторів, що

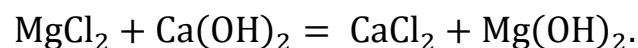
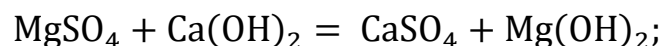
характеризують структуру цементного каменю і умови взаємодії. Порівняння стійкості різних цементів до кислотної корозії показало, що концентровані розчини кислот швидко руйнують бетон на основі всіх цементів, крім кислотостійких (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Середньо відносні швидкості корозії для різних цементів [2].

Цемент	Кислота (pH = 2)	
	HCl	H ₂ SO ₄
Портландський	1	1
Пуцолановий	1	0,94
Глиноземистий	0,81	0,68
Кислотостійкий	0,12	0,08

Відмінність в стійкості різних цементів спостерігається тільки в кислотах слабких концентрацій. Чим вона вище, тим менш відчутна різниця в стійкості цих цементів, і цементний камінь руйнується швидко незалежно від типу цементу і його мінерального складу. Тому для споруд, що піддаються дії сильних кислотних середовищ, використовують спеціальні кислотостійкі цементи.

Магnezіальна корозія [2]. У технічних і природних (грунтових) водах присутні солі магнію у вигляді хлоридів і сульфатів, зміст яких може бути різним. Морська вода містить досить велику кількість солей магнію. Так, в 1 кг морської води знаходиться в середньому 1,3 Г іонів Mg²⁺. Під дією солей магнію в бетоні протікають реакції обміну, які можна уявити рівняннями:



Гідроксид магнію малорозчинний у воді, тому реакція йде до кінця – до повного розчинення Ca(OH)₂, а утворені розчинні солі легко вимиваються з бетону. Видалення Ca(OH)₂ з структури бетону змінює стабільність гідросилікатів і прискорює подальший їх гідроліз з утворенням нових порцій

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ за рахунок дифузії вапна з глибинних шарів цементного каменю. Гідроксид магнію як малорозчинне з'єднання буде накопичуватися у вигляді пухкого осаду цілого кольору. Вимивання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призведе до гідролізу гідросилікатів цементного каменю. Ці процеси, а також утворення пухкої аморфної маси $\text{Mg}(\text{OH})_2$, сприяють зменшенню міцності бетону і його поступового руйнування.

Розчини солей магнію стають агресивними, коли в них міститься більше 500 мл/л іонів Mg^{2+} (що відповідає концентрації 1,5-2%). При більш низьких концентраціях вода вважається неагресивним [2].

При більшому вмісті $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементному камені (висока концентрація OH -іонів) весь гідроксид кальцію, що утворюється в результаті обмінних реакцій, випадає в осад. Однак при $\text{pH} < 10$ відбувається часткове розчинення $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Вивчення стану та характеру руйнування бетону під дією солей магнію (морська вода) показало, що спочатку на поверхні бетону і в його порах утворюється білий наліт, а потім і скупчення білого аморфного речовини, що складається, в основному, з гідроксиду магнію і карбонату кальцію. Чим більше проникність бетону і чим вище відносний вміст CaO в цементі, тим більшою мірою втрачає бетон механічну міцність.

Поява осаду гідроксиду магнію, що заповнює порожнечі в бетоні, сприяє в деяких випадках ущільнення бетону і підвищення його стійкості. Випадає в осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$ може утворювати на поверхні цементного каменю плівку. Чим вище концентрація розчину солі магнію, тим більш щільну структуру має ця плівка: при дії розчинів приблизно 1-2 % -й концентрації виникає пухка, добре проникна для агресивного розчину плівка, а при більш високій концентрації солі (5% і вище) ця плівка значно щільніше [2].

Магнезіальних корозія бетону значно вище в морській волі, ніж в чистих солях магнію. Тут позначається присутність NaCl , який підвищує розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ приблизно в 4 рази. В таких умовах виникла плівка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ сама розчиняється і практично не перешкоджає протіканню

обмінних реакцій. Правильний вибір цементу, а також приготування бетону підвищеної щільності служать основними способами зменшення магнезіальною корозії [2].

Розглядаючи вплив різних солей магнію на процеси руйнування бетонів, необхідно окремо зупинитися на дії сульфату магнію, так як сам по собі він грає таку значну роль в корозії цементного каменю, що вплив іона Mg^{2+} відходить на другий план. Сульфати магнію викликають сульфатну і сульфатно-магнезіальних корозію цементного каменю, які відносяться до корозії III виду [2].

Корозії III виду відповідає відкладення солей в порах цементного каменю, котре може бути викликано дією декількох факторів, як фізичних, так і хімічних. Сольова форма фізичної корозії проявляється в тому випадку, коли завдяки капілярному підсосу сольові розчини систематично проникають в пори цементного каменю при одночасному випаровуванні з них води. Концентрація сольових розчинів поступово зростає, утворюючи насичений розчин, після чого починається виділення кристалів, що заповнюють пори. Цей процес кристалізації супроводжується сильним тиском кристалів на стінки пір і капілярів і виникненням напруг, викликають деформації в цементному камені і бетоні н навіть їх руйнування.

Дослідження [2] А. І. Мінаса показали, що при підсосі сольових розчинів 5% -й концентрації протягом 3 міс кристалізаційний тиск для різних солей може досягати, Мпа: для Na_2SO_4 – 4,4; $MgSO_4$ – 3,6; $NaCl$ – 2,7. Цей вид фізичної корозії має місце при наявності в ґрунті водорозчинних солей (Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $NaCl$) в кількості більше 1% або високому рівні ґрунтових вод з мінералізацією не менше 3 г / л і низької відносної вологості повітря (менше 30%).

При несприятливих температурних і вологісних умовах в порах цементного каменю такі солі як Na_2SO_4 та $MgSO_4$ з безводних або маловодних форм можуть переходити в сполуки з великою кількістю води ($Na_2SO_4 \times 10H_2O$, $MgSO_4 \times 7H_2O$ та ін.) [2]. Такий перехід супроводжується

збільшенням обсягу твердої фази в 1,5-3 рази і виникненням напруги в бетоні в десятки Мпа, що викликають великі деформації.

Сольова корозія бетону залежить як від виду цементу, так і від його щільності. Чим більше міцність цементного каменю і менше його пористість, тим вище його стійкість проти сольовий корозії. Для зменшення впливу сольовий корозії рекомендується використовувати бетони високої щільності на сульфатостійких цементах або вводити гідрофобну речовину, наприклад етілсілконат натрію, бавовняне масло та ін., які сприяють різкому зниженню капілярного підсосу агресивних розчинів [2].

Відкладення солей в порах цементного каменю можливо і при хімічній корозії як результат протікання хімічної реакції між складовими цементного каменю і агресивним середовищем. Найбільш поширеними видами хімічної сольовий корозії є сульфатна і сульфатно-магієзіальна корозія.

Сульфатна корозія відбувається в цементному камені під впливом сульфатів (іонів SO_4^{2-}), пов'язаних з катіонами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Сульфати зустрічаються в більшості природних вод.

Сульфати, перебуваючи у воді, що стикається з цементним каменем, здатні підвищити розчинність складових частин цементного каменю і прискорити розвиток корозії I виду або викликати реакції обміну з заміщенням катіонів Mg^{2+} , K^+ , Na^+ у сульфаті на іон Ca^{2+} їх цементного каменю, що сприяє протіканню корозії II виду [2].

Дія сульфатів при певних умовах може викликати і сольову корозію (III виду).

Різновидами сульфатної корозії є сульфоалюмінатна і гіпсова. Вони пов'язані з утворенням під дією води, що містить сульфати, гіпсу $CaSO_4 \times 2H_2O$. Умови осадження і кристалізації цієї солі видно на рис. 1.7. До певної концентрації (ділянка аб) в системі $CaO - CaSO_4 - H_2O$ існує тільки одна тверда фаза – $Ca(OH)_2$, але збільшення концентрації $CaSO_4$ зміщує рівновагу в бік утворення іншої твердої фази – $CaSO_4 \times 2H_2O$ (ділянка бв). Кристалізація $CaSO_4 \times 2H_2O$ має місце тільки при концентрації SO_4^{2-} понад

300 мг / л. Однак у присутності іонів кальцію кристалізація $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ починається при більш низьких концентраціях CaSO_4 в розчині [2].

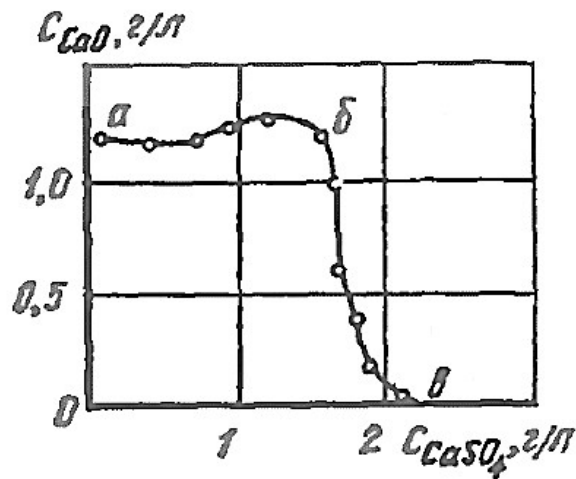
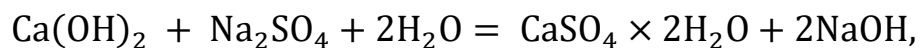


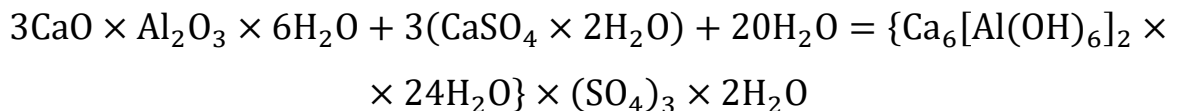
Рисунок 1.7. – Рівновага в системі $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ за $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (за даними Камерона) [2].

Аналогічну дію на освіту сульфату кальцію в твердій фазі надає розчин CaCl_2 . Протилежну же дію роблять розчини NaCl , які підвищують розчинність CaSO_4 і відсувають момент початку випадання кристалів гіпсу в осад.

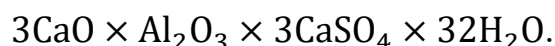
При сульфатоалюмінатній корозії [2] цементного каменю під дією сульфат-іона спочатку утворюється двоводний гіпс



в свою чергу вступає у взаємодію з високоосновними алюмінатами кальцію з утворенням гідросульфатоалюмінатів кальцію. Особливо велике значення в корозійних процесах в бетоні під дією сульфатних вод має еттрінгіт:



або



Еттрінгіт, володіючи малою розчинністю, особливо в розчинах сульфатів і гідроксидів кальцію, кристалізується з розчину, що супроводжується значним збільшенням обсягу приблизно в 4,76 рази і

призводить до виникнення сильних напружень в цементному камені, деформацій, зниження міцності бетону і його руйнування. Еттрінгіт утворюється тільки при концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що перевищує 0,46 г / л (в перерахунку на CaO) [2].

Якщо ж концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в розчині менше, що спостерігається при введенні в портландцемент гідралічних добавок, еттрінгіт не утворюється. Тому пуццолановий портландцемент є більш стійким в сульфатних водах, ніж звичайний портландцемент. Бетони на пуццолановому портландцементі не руйнуються в водах з концентрацією солей Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 до 0,5% [2].

Розглядаючи сульфатостійкість бетонів на цементах різного мінерального складу, необхідно підкреслити роль добавки гіпсу. У роботах С. В. Шестоперова [2] показано прямий зв'язок між сульфатостійкістю бетону кількістю гіпсу в цементі і тонини помелу цементу: чим тонше розмелений цемент, тим більша кількість гіпсу може бути введена і хімічно пов'язана в початковий період гідратації цементу, тим вище сульфатостійкість затверділого цементного каменю і бетону.

Незалежно від співвідношення C_3S і C_2S , сульфатостійкість бетону обумовлюється в основному вмістом C_3A в клінкері. Що випускається вітчизняними заводами сульфатостійкий портландцемент має обмеження за вмістом в клінкері C_3A – не більше 5%, суми $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ – не більше 22%, C_3S – не більше 50%. Сульфатостійкий шлакопортландцемент виготовляють з клінкеру з вмістом C_3A не вище 8% і шлаку з таким же вмістом Al_2O_3 [2].

Встановлена [10, 19] висока сульфатостійкість глиноземистого цементу, пов'язана з відсутністю в ньому гідроксиду кальцію і більш щільною структурою каменю. В. В. Кінд пояснює це не відсутністю C_3A , а наявністю глинозему, гель якого, що утворюється при гідратації в'язучого та додатково при корозії, створює бар'єр, що перешкоджає проникненню агресивного розчину вглиб цементного каменю, і ущільнює структуру цементного каменю. Однак глиноземисті цементи схильні своєрідною, спонтанно

розвиваючоюся корозією III вида. Цей швидкотверднучий цемент, незамінний для деяких споруд, може знижувати міцність у зв'язку з трансформацією новоутворень, що вельми обмежує можливості його застосування в будівництві[2].

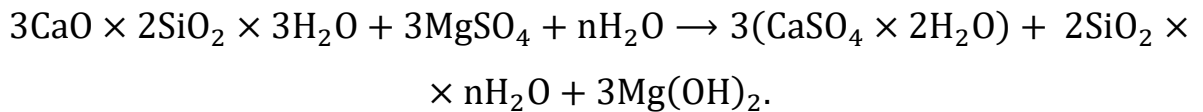
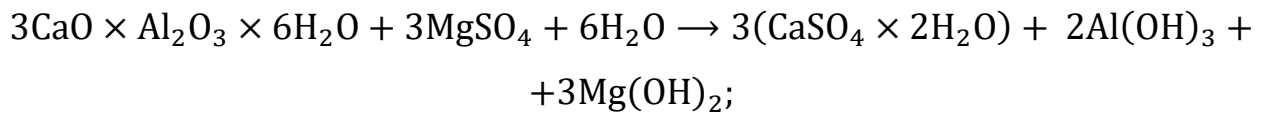
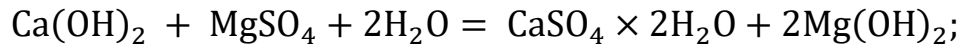
При більш високому вмісті у воді іонів SO_4^{2-} (понад 1000 мг / л) протікає переважно гіпсова корозія, пов'язана з відкладенням в порах і капілярах цементного каменю кристалів двуводного гіпсу, що і призводить до зміни структури цементного каменю і його руйнування (III вид корозії по В. М. Москвін) [2].

Щоб весь гідроксид кальцію, що знаходиться в розчині в порах цементного каменю, був повністю витрачений на утворення гіпсу, теоретично потрібно, щоб концентрація Na_2SO_4 була 3040 мг / л (0,3%), а $MgSO_4$ – 2570 мг / л (0,26%). Практично концентрація сульфатів повинна бути вище, так як кількість $Ca(OH)_2$, безперервно поповнюється за рахунок гідролізу зерен цементу. При концентрації сульфатів в розчині 0,2 – 0,3% і щільному цементному каменю швидкість утворення гіпсу буде визначатися швидкістю проникання розчину, а при пористому, добре проникному камені – швидкістю дифузії $Ca(OH)_2$, і швидкістю припливу розчину [2].

При концентрації сульфатів 1500 мг / л (Na_2SO_4 – 0,22% або $MgSO_4$ – 0,19%) в цементному камені кристалізується гідросульфоалюмінат кальцію і гіпс. Чим вище концентрація SO_4^{2-} та чим менше в цементному камені трикальцієвого гідроалюмінати, тим більше утворюється в ньому гіпсу і менше гідросульфоалюміната кальцію. При концентрації сульфатів в розчині нижче 0,18% гіпс не кристалізується, утворюється одна тверда фаза – еттрінгіт [2].

Найбільш агресивно діють на цементний камінь сульфати магнію [2], які викликають даний вид корозії. Сульфати магнію, на відміну від сульфатів натрію, реагують не тільки з $Ca(OH)_2$ і гідроалюмінати, але і з гідросилкатами кальцію. Причиною останньої реакції є низька розчинність $Mg(OH)_2$ і, отже, більш низьке, чим у $Ca(OH)_2$, значення рН (10,5). При

такому рН гідроалюмінати і гідросилікати кальцію починають розкладатися з утворенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який вступає в реакцію з MgSO_4 . Утворюються нові порції $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і процес розчинення гідросилікатів триває. Реакцію між MgSO_4 і гідратованими сполуками цементного каменю можна представити у вигляді рівнянь [2]:



Утворення пухких мас $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (корозія II виду), а також кристалів дводонного гіпсу (корозія III виду) сильно впливає на міцність цементного каменю, а значить і бетону. Тому магнезіально-сульфатна корозія значно сильніше чисто сульфатної і чисто магнезіальної. Отже, при одночасній присутності іонів Mg^{2+} і SO_4^{2-} їх гранично припустимі концентрації знижуються. При наявності в розчині більш 0,5-0,75% MgSO_4 починає чинити сильний кородуючий вплив на цементі [2].

Утворення гідроксиду магнію на поверхні цементного каменю при дії на нього розчину MgSO_4 перешкоджає його проникненню вглиб цементного каменю і трохи сповільнює процес магнезіальною корозії. Однак руйнування алюмінатів і силікатів кальцію, утворенням гіпсу, а в подальшому і гідросульфоалюміната кальцію, значно розпушує структуру цементного каменю і сприяє більш глибокому проникненню розчину MgSO_4 і більшого розвитку обмінних реакцій за участю іона Mg^{2+} . Це, в свою чергу, сприяє корозії III виду [2].

Корозія бетонів під дією вод, що містять Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 зустрічається досить часто. В морській воді, наприклад, крім NaCl є і ряд інших солей, вміст яких в середньому становить, мг / л: NaCl – 27,2; MgCl_2 – 3,8; MgSO_4 – 1,4; CaSO_4 – 1,2. Тому сульфатно-магнезіальна корозія бетонів під дією морської води спостерігається часто [2].

Крім сульфатів магнію аналогічну агресивну дію надають сульфати алюмінію і цинку, а розчини сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ агресивніші, ніж MgSO_4 . Це пов'язано з тим, що $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ відкладаються в порах і капілярах цементного каменю в вигляді пухких мас, послаблюють його міцність, однак їхня мала розчинність уповільнює в деякій мірі подальше проникнення агресивних розчинів вглиб цементного каменю. Гідроксид ж амонію NH_4OH добре розчиняється в воді, легко вимивається і не перешкоджає проникненню агресивного розчину вглиб. Крім того, малодисоціюючий NH_4OH різко знижує рН розчину, зменшуючи тим самим стабільність гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію, що сприяє більш швидкому руйнуванню структури бетону. Так, якщо бетони на сульфатно-шлаковому цементі досить стійкі проти дії 2% -го розчину MgSO_4 , то їх руйнування відбувається вже під дією 0,5% -го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [2].

1.2. Корозія цементного каменю в свердловинах

Постійна присутність в свердловині різних вод і газів в основному погано впливає на цементне кільце [3, 4, 5, 6].

Сульфатна корозія відбувається при впливі на цементний камінь середовищ, що містять іон SO_4^{2-} . В результаті взаємодії іона SO_4^{2-} з гідроксидом кальцію утворюється гіпс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), обсяг якого після затвердіння більш, ніж в 2 рази перевищує обсяг вихідних компонентів. Гіпс, в свою чергу, в присутності води вступає в реакцію з трьохкальцієвим алюмінатом з утворенням гідросульфоалюміната ($3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{CaO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$), котрий також збільшується в обсязі при твердінні. Не менш агресивний і іон Mg^{2+} , що міститься в морській і ґрунтовій воді у вигляді сірчаноокислого або хлористого магнію [5, 6]. В результаті взаємодії цих солей з гідратом окису кальцію утворюється гідрат окису магнію мало розчинний у воді, в результаті рН розчину знижується до 10,5. При цьому гідросилікати кальцію розпадаються на кремнекислоти і гідроокис кальцію.

Таким чином, процес триває до повного руйнування мінералів, що утворюють цементний камінь.

Трикальцієвий силікат ($3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$), що знаходиться в тампонажному цементі, гідролізуючись, виділяє у вільному стані гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, котрий в свою чергу частково розчиняється і легко вимивається водою. Процес вилугування надає цементному каменю пористість і тим самим послаблює його міцність [7].

Присутність вуглекислого газу в десятки разів зменшує вимивання $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пояснюється це тим, що через взаємодії гідроксиду кальцію з вуглекислим газом утворюється карбонат кальцію, майже не розчинний у воді. Наявність CaCO_3 на поверхні цементного каменю захищає його від розмивання водою [7].

На рис. 1.8 показано зміна міцності зразків цементного каменю, що зберігався в свердловинах Ішимбайського родовища.

Найбільшому впливу під дією мінералізованих вод в цементі схильні гідрати окису кальцію і трьохкальцієвого алюмінат. В зв'язку з цим найбільш міцними є цементи, що не містять трьохкальцієвого алюмінату й гідрату окису кальція (глиноземистий цемент) [7].

Введення в цементний розчин, що містить гідрат окису кальцію, активного кремнезему SiO_2 (пуцоланів та ін.) дозволяє отримати цементний камінь, стійкий до агресивних реагентів. Активний кремнезем і гідрат окису кальцію, вступаючи в реакцію, утворюють гідросилікат кальцію $\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, який майже не розчиняється у воді і не реагує з сульфатами.

Високоякісний, правильно приготований цемент, що володіє високою щільністю, в меншій мірі схильний до руйнівній дії мінералізованих вод [7].

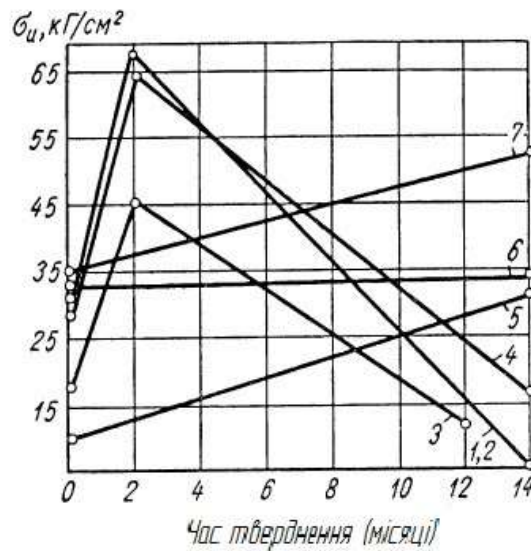


Рисунок 1.8 – Змінення механічної міцності цементних зразків, що зберігались в свердловинах Ішимбайського родовища: 1 – зразки стерлитамакського тампонажного цементу (СТЦ); 2 – зразки СТЦ з добавкою 15% гранульованого доменного шлаку; 3 – зразки СТЦ з добавкою 35% шлаку; 4 – зразки СТЦ; 5 – зразки глиноземистого цементу; 6 – зразки розширюючого цементу; 7 – зразки глиноземистого цементу [7].

1.3. Промислові й стічні води

Промислові й стічні води, виходячи з вмісту домішок, підрозділяють на забруднені й умовно чисті. Забруднення розрізняють за хімічним складом і фізичним станом. За хімічним складом забруднення підрозділяються на мінеральні й органічні, за фізичним станом – залежно від ступеня дисперсності: розчинені, колоїдні й нерозчинені. До нерозчинних домішок відносяться всі частки у вигляді зависів з розмірами більше десятих долей міліметра, а також у вигляді суспензій, емульсій і пін з розмірами часток від десятих долей міліметра до 0,1 мкм. До мінеральних домішок стічних вод відносять пісок, глину, частки руди, шлаку, мінеральні солі [20].

При визначенні складу стічних вод важливо знати концентрацію забруднень, що виражається в мг/л. Концентрація забруднень залежить від норми водовідведення: чим ця норма більше, тим нижче концентрація забруднень. Концентрація забруднень змінюється залежно від часу доби

(вночі вона мінімальна), сезону (взимку вона вища, тому що менше водовідведення), змінюється залежно від сезону і температура стічних вод [2].

Промислові води відрізняються великою розмаїтістю, їх можна підрозділити за складом на наступні групи: 1) вміст переважно мінеральних забруднень (від підприємств металургійної промисловості й промисловості будівельних матеріалів); 2) переважна кількість органічних забруднень (підприємства харчової промисловості); 3) зі змішаним забрудненням (підприємства хімічної промисловості). При змішанні різних стічних вод їхні складові частини швидко взаємодіють. У результаті в осад у вигляді шламу випадають карбонати кальцію, магнію і заліза, гіпс, кремнезем [20]. При зміні рН і Eh можуть випадати гідроксиди металів, утворюватися їхні сульфіди, а також виділятися газоподібні продукти у виді H_2S , CO_2 , SO_2 та ін. Для стічних вод важливо знати такі показники, як здатність домішок осаджуватися, спливати на поверхню, коагулювати, фільтруватися, а також їх питома електрична провідність, величини рН і Eh, температура, швидкість рух тощо.

Від фізичних властивостей механічних домішок і швидкості руху стічних вод залежать швидкість механічного зносу будівельного матеріалу або конструкції та умови їх зарощування [20].

Питома електрична провідність стічних вод визначає їх корозійну активність стосовно бетону й арматури конструкцій. Вона відбиває загальний ступінь іонізації речовин, що знаходяться у стічних водах, і дозволяє дати побічну оцінку їхній реакційній здатності.

Величина рН показує ступінь агресивності води за загальнокислотою ознакою. Так, нижньою межею стійкості продуктів гідратації цементів прийнято значення рН = 6,5. Тому стічні води за ступенем їх агресивності можна поділити на дві групи – з рН > 6,5 і з рН < 6,5. Оцінка ступеня впливу стічних вод на металеві закладні деталі та інші металеві елементи конструкцій більш диференційована: так, води з рН = 4-6 є

сильноагресивними стосовно заліза і сталі, із рН = 6-5 – агресивні; із рН = 6,5-8,5 – слабоагресивні.

Показник Eh стічних вод також впливає на оцінку ступеня агресивності вод до бетону і сталевій арматури. Якщо $Eh > 0$, то середовище є окислювальним (аеробним) і містить кисень. У таких умовах сірка, хром і ванадій утворюють розчинні сполуки (сульфати, хромати, ванадати), а тривалентне залізо і чотиривалентний марганець – важкорозчинні сполуки. При $Eh < 0$, стічні води вважаються відновними, тобто анаеробними. Вільний кисень відсутній, а в контакті зі стічними водами можуть знаходитися CH_4 , H_2S та інші агресивні гази. Протікання відновних реакцій забезпечують мікроорганізми, що розкладають органічні речовини. У цих умовах Fe^{3+} і Mn^{4+} переходять у форми з більш низькою валентністю, а сульфати – у сульфіди. Присутність сірководню приводить до утворення малорозчинних сульфідів металів [2].

Оскільки температура стічних вод може коливатися від 4 до 90 °C і вище, необхідно враховувати і цей фактор при проектуванні конструкцій. У цьому разі слід дотримувати норм, наведених у СніП 2.03.11-85 [22], де вказується, що агресивність рідких середовищ збільшується в середньому на одну ступінь, якщо їхня температура підвищилася від норми (25 °C) до 70 °C.

1.4 Методи підвищення довговічності та захисту від корозії

Захист бетонних конструкцій від впливу агресивних середовищ регламентується відповідно до ДСТУ Б В.2.6-256:2010 «Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії».

Згідно стандарту відбувається повний аналіз середовища, згідно якого відбувається підбір основних методів та засобів захисту конструкції. Розрізняють два види захисту бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії: первинний і вторинний.

Первинний захист від корозії полягає в доданні здібності бетону і залізобетону чинити опір впливу агресивних середовищ за допомогою

забезпечення оптимального їх складу і структури при виготовленні конструкцій.

Вторинний захист від корозії полягає у створенні умов, що обмежують або виключають вплив агресивних середовищ на бетонні або залізобетонні конструкції після їх виготовлення [20, 21].

При виборі засобу захисту поверхні конструкції, передбачається використання [21]:

а) лакофарбові покриття – при дії газоподібних і твердих середовищ (аерозолів);

б) лакофарбові товстошарові (мастичні) покриття – при дії рідких середовищ, при безпосередньому контакті покриття з твердим агресивним середовищем;

в) обклеювальні покриття – при дії рідких середовищ, у ґрунтах, в якості непроникного підшару в облицювальних покриттях;

г) облицювальні покриття, у тому числі з полімербетону, - при дії рідких середовищ, у ґрунтах, як захист від механічних пошкоджень обклеювального покриття;

ґ) просочення (ущільнююче) хімічно стійкими матеріалами – при дії рідких середовищ, у ґрунтах;

д) гідрофобізації – при періодичному зволоженні водою або атмосферними опадами, утворенні конденсату, в якості обробки поверхні до нанесення шару ґрунтовки під лакофарбові покриття;

е) біоцидні матеріали – при дії бактерій, що виділяють кислоти, і грибів.

Захист від корозії поверхонь будівельних конструкцій повинен здійснюватися з урахуванням вимог ДБН В. 1.1-7 щодо межі вогнестійкості та пожежно-технічної класифікації антикорозійних матеріалів. Вибір антикорозійних матеріалів повинен здійснюватися з урахуванням їх показників пожежної небезпеки та сумісності з вогнезахисними матеріалами.

Стосовно літературних джерел, в працях В. М. Москвіна [23] проведено повний розгляд взаємодії різноманітних видів цементів відповідно до I, II, III-го типу корозії. Результати випробувань показали, що різні цементи по різному реагують в агресивному середовищі відповідно до певного типу корозії. Таким чином, маючи практичні результати було розроблено низку заходів щодо захисту бетонів від корозії.

Для захисту бетону при корозії I-го виду існують такі заходи:

- а) застосування пуцоланового цементу або цементу з добавкою активного кремнезему;
- б) низьке В/Ц;
- в) інтенсивне ущільнення бетонної суміші;
- г) застосування різних видів гідроізоляції.

Другий вид корозії характеризується впливом на бетон вуглекислової, кислотної та магнезійної корозії.

Щоб попередити конструкції з бетону від руйнування під впливом вуглекислової агресії, використовують глиноземистий цемент. Менш стійким в цих умовах є пуцолановий цемент, швидше всього руйнується звичайний портландський. Введення до складу портландцементу 25 % тонкомолотого вапняку істотно підвищує його стійкість до вод з вмістом вуглекислоти [24].

По відношенню до кислого середовища пропонується використовувати [23] кислототривкі цементи з добавкою Na_2SiF_6 . Такий вибір пов'язаний з тим що при концентрації HCl , H_2SO_4 4 %, кислототривкий цемент має найменшу швидкість руйнування під дією агресивного середовища в порівнянні з випробуваними зразками.

Для боротьби з магнезійною корозією необхідно забезпечити максимальну щільність бетону, а при дуже високих концентраціях передбачити ще й захист поверхні обмазувальною ізоляцією:

- при слабкому ступені агресії – бітумні або бітумнолатексні склади;

– при середньому ступені – асфальтобетонна обмазка або мастика на основі епоксидних смол.

Можна застосовувати обклеювальну ізоляцію рулонними матеріалами (руберойд, гідроізол, ізол, брізол) із притискнутою стійкою зі штучних каменів (цегла, плитка, шлакоситал або кам'яне лиття), а також хімічно стійкі плівкові матеріали (поліетилен, ізобутілен, полівінілхлорид).

Третій вид корозії – сульфатна. Для захисту від сульфатної корозії використовують добавки у вигляді летючої золи, що містить ннзкоосновні алюмінати кальцію, які майже повністю зв'язують гідроксид кальцію, який виділяється при гідратації цементу і цим забезпечують підвищення стійкості бетону до впливу сульфатвмісних середовищ. Стійкість гіпсоцементно-пуцоланових і гіпсошлакоцементних в'язучих у сульфатних середовищах обумовлена пониженою концентрацією СаО, оскільки СаО нейтралізується пуцолановими добавками або шлаками [23, 25]. Також До цих заходів можливо віднести: використання цементів з обмеженим вмістом $C_3A < 7\%$; використання ефективних методів ущільнення і суперпластифікаторів для отримання бетонів з щільною однорідною структурою; використання мінеральних та органічних модифікаторів для стабілізації рН порової рідини бетону [48].

Також в сучасній науково-технічній літературі дається визначення: гідрофобізація – це різке зниження здатності виробів і матеріалів змочуватися водою і водними розчинами при збереженні паро – і повітропроникності [26]. Таким чином, це один з видів вторинного захисту будівельного каменю від хімічного руйнування під дією води і процесів, в яких вона бере участь.

Гідрофобізація застосовується в наступних випадках: для покриття зовнішніх поверхонь в цілях значного зниження їх водопоглинання і на цій основі – підвищення морозостійкості і теплоізолюючих властивостей; для запобігання корозії від атмосферних опадів і корозії зовнішньої поверхні виробів та конструкцій; для покриття готових виробів з метою захисту їх від

зволоження при зберіганні на відкритих заводських складах; при транспортуванні виробів на будівельні майданчики і при експлуатації їх в конструкціях [27 – 30]. При цьому максимальний ефект як з технологічного, так і з економічного боку, на думку ряду авторів [31 – 33], дає поверхнева обробка.

Матеріали, оброблені прозорими силоксановими сполуками, зберігають свій зовнішній вигляд і паропроникність. Гідрофобна силоксанова плівка стійка до сонячного ультрафіолету, розчинів електролітів, стабільна в інтервалі температур $-60...300$ °С. Хімічну дію на неї мають концентровані розчини лугів і кислот, вона легко руйнується плавиковою кислотою [34]. Гідрофобні властивості плівка зберігає протягом тривалого терміну існування (10...25 років), оскільки вона не руйнується атмосферними факторами, а від стирання її захищає будівельний камінь, в порах якого вона знаходиться [35; 36].

У монографіях [39 – 42] детально висвітлені: фізико-хімічні основи гідрофобізації, способи отримання кремнійорганічних сполук і покриттів, їх властивості.

Дилатометричні і калориметричні дослідження дозволили оцінити ступінь підвищення довговічності бетону при захисті його поверхні гідрофобними складами. Відомо, що дисперсія температури замерзання води визначається розміром пор, в яких вона замерзає. Чим менше пори, тим при більш низькій температурі вода переходить в лід [37]. Автори [38] спостерігали на зразках з кремнійорганічним покриттям 136-41 (ГКЖ-94), що вода кристалізувалася в порах при $-12...-13$ °С, проти -4 і -11 °С в контрольних зразках. Гідрофобне поверхнєве покриття бетонних зразків ГКЖ-94 незалежно від наявності в них модифікуючих добавок сприяло багаторазовому зменшенню деформацій зразків при заморожуванні. Воно перешкоджає насиченню пор бетону водою до критичного стану і, як наслідок, неминуче сприяє підвищенню водо- і морозостійкості бетону.

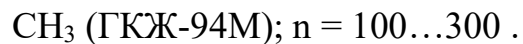
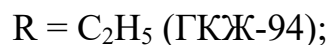
Ефект гідрофобізації поверхні, з погляду значного зниження водопоглинання бетону, автори [38] спостерігали при короткочасному зволоженні до 24 ч. Потім при знаходженні у воді протягом 48 ч за методикою дилатометричних випробувань, ефект гідрофобізації зводився до нуля і відновлювався при висиханні бетону.

Очевидно, що такий нетривалий в часі захисний ефект дії рідин, що гідрофобізують, обумовлений їх низькою концентрацією (2...3 %), що рекомендується у ряді робіт [39, 41]. У зв'язку з цим концепція рецептуропобудови захисних органосилоксанових складів повинна містити вимоги до мінімальної концентрації кремнійорганічних сполук, яка знаходиться, на нашу думку, в межах 10...15 %.

Пізніше, були отримані неводні розчини, або водні емульсії ГКЖ-94, ГКЖ-94М на основі олігогідридсилоксанів [47]:



де



При концентрації 5...10 %, вони виявилися більш ефективними, ніж алкілсиліконати натрію, і знайшли використання, як при первинному, так і при вторинному захисті будівельного каменю. Разом з тим, якщо першу групу гідрофобізаторів отримують лужним гідролізом нецільових продуктів кремнійорганічного виробництва, то на виготовлення ГКЖ-94 йде дорогий мономер ректифікації, що істотно позначається на вартості гідрофобізатору.

Останнім часом за кордоном та в Україні [43 –46] значно виріс інтерес до об'ємної гідрофобізації будівельних матеріалів. Це пов'язане з тим, що вода під дією сил поверхневого тяжіння підіймається з ґрунту в гору по капілярах захисних конструкцій (бетонних, цегляних та ін.), викликаючи ряд ускладнень при їх експлуатації. Для зниження їх водопоглинання вводять водорозчинні або вододисперсійні об'ємні гідрофобізатори на стадії виготовлення будматеріалів [47].

1.5 Цементи з карбонатним наповнювачем

В ході пошукової роботи з науковою документацією та патентними розробками, котрі стосуються досліджуваної теми відносно цементів з карбонатним наповнювачем та їх використанням у агресивних середовищах існує патент авторів Хозіна В. Г. та Хохрякова О. В. «Цементи низької водопотреби та спосіб його отримання».

Патент описує процес виробництва цементу низької водопотреби з карбонатним наповнювачем. У якості водопонижуючого реагенту використовували органічні групи солей лужного та/або лужноземельних металів. Отриманні лабораторні данні випробовувались й для впровадження у промислове виробництво. Отриманні результати показали значний приріст міцності та приріст водоредукуючого ефекту, котрий в значній мірі сприяв покращення морозостійкості та іншим властивостям матеріалу [49].

Таким чином, можливе розглядання використання поданої консистенції суміші цементу та карбонатного компонента в якості цементів з підвищеною корозостійкістю. Але для остаточного висновку стосовно експлуатації даного складу необхідно проведення додаткових випробувань для перевірки даного складу.

1.6. Висновки. Мета роботи та постановка задач дослідження

В результаті проведеного літературного огляду встановлено наступне:

- Руйнуючий вплив на композиційні матеріали відбувається за рахунок присутності агресивних компонентів в атмосфері та навколишньому середовищі. Цементний камінь вступає в фізико-хімічну взаємодію з H_2O , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NH_3 , H_2S , органічними кислотами і лугами та ін. Цим процесам сприяє висока реакційна здатність $Ca(OH)_2$ та розвинута мікрокапілярна поверхня цементного каменю. У всіх процесах хімічної корозії бетону і залізобетону простежується загальна закономірність – це наявність порової води.

- Авторами також розглядається також вплив не тільки хімічних компонентів що вступають у реакцію з цементним каменем, а й значення рН та Eh і температуру середовища де відбуваються процеси корозії.

- В більшості наукових робіт пропонуються методи захисту від корозії цементного каменю в залежності від виду корозії та впливу агресивного середовища. Загальним методом захисту споруд в більшості робіт пропонується гідрофобізація сумішей, ущільнення або ізоляція поверхні за рахунок використання лакофарбових покриттів, обклеюванням щільними матеріалами або використання облицювальних матеріалів (штукатурок, клеїв). Також приводиться пропонування використання спеціалізованих цементів або цементів з добавками.

Узагальнюючи вище наведене для роботи було обрано три напрямки використання цементу: готові сухі будівельні суміші, як один з видів захисту бетонних конструкцій від впливу агресивного середовища у промислових приміщеннях з підвищеною вологістю, а також використання цементів з добавками у промисловому виробництві бетонів та виробництві тампонажних розчинів.

У якості матеріалів обрано:

- сухі будівельні суміші: цементно-полімерна штукатурка, цементно-вапняна штукатурка та клей для плитки;
- портландцемент;
- портландцемент тампонажний;
- добавки: бентонітова глина, вапняк, крейда, мікрокремнезем.

Таким чином основною метою роботи є вивчення впливу агресивного середовища на корозійну стійкість конструкційних матеріалів різних видів в'язучого з мінеральними добавками. Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні задачі:

- Розробити склади сумішей з оптимальним вмістом карбонатної добавки та визначити їх основні фізико-механічні властивості.

- Дослідити в лабораторних умовах вплив на корозійну стійкість сумішей з карбонатними добавками та контрольних зразків тампонажних розчинів до відповідних агресивних розчинів.
- Визначити доцільність використання добавок на поліпшення характеристик корозійної стійкості матеріалів.
- Дослідити в лабораторних умовах вплив на корозійну стійкість сухих будівельних сумішей.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

При проведенні досліджень впливу карбонатних добавок на властивості цементів використовувався портландцемент марки ПЦ П/А-Ш-500Н (європейське позначення СЕМ П/А-S 42,5 N) виробництва фірми CRH, ПАТ «Подільський цемент» (Хмельницька обл.). Хімічний та мінералогічний склад представлений в таблицях 2.1 та 2.2.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад цементу

Вміст основних оксидів, мас. %				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	інші
21,6	5,3	4,4	66,2	2,32

Таблиця 2.2 – Мінералогічний склад цементу

Вміст основних клінкерних мінералів, мас. %				
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Вміст гіпсу
62,5	16	6,5	13,6	1,4

Тампонажні цементи готувалися на основі портландцементу ПЦТ I-100 (ПАТ Волинь-цемент). Хімічний та мінералогічний склад представлений в таблицях 2.3 та 2.4.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад цементу

Вміст основних оксидів, мас. %				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	інші
20,61	4,38	5,44	63,35	6,22

Таблиця 2.4 – Мінералогічний склад цементу

Вміст основних клінкерних мінералів, мас. %				
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Вміст гіпсу
62,41	14,87	2,92	17,16	2,64

При проведенні досліджень використовували вапняк Альмінського родовища (АР Крим) та крейду Балаклійського родовища (Харківська обл.). Хімічний склад карбонатних порід наведена в табл.2.5.

Таблиця 2.5 – Хімічний склад карбонатних порід.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	п.п.п.
Вапняк	6,70	1,05	0,89	49,18	0,33	0,10	0,20	40,59
Крейда	3,37	0,76	0,78	52,56	0,22	0,24	0,78	41,63

Для випробування обрано глиноsumіш ПБА – 20 «SUPER», та мікрокремнезем марки МК-85.

Також використовувалися готові будівельні суміші:

- Штукатурка цементно-полімерна Sniezka FD12
- Штукатурка цементно-вапнякова ТИНК – 41
- Клей для плитки CERESIT CM16

При проведенні випробування на корозійну стійкість в'язучих використовувалися водні розчини солей: 3 % розчин Na₂SO₄, 3 % розчин MgSO₄, 0,2 % розчин CaSO₄ та розчин «Морської води» (sumіш солей NaCl – 8 %, MgSO₄ – 0,7 %, MgCl₂ – 1 % і CaSO₄ – 0,3 % на 100 мл води).

2.2 Методи досліджень

2.2.1. Визначення нормальної густоти, строків тужавіння цементів.

При проведенні даних досліджень використовувалась методика визначення фізико-механічних властивостей цементів в малих зразках.

Нормальна густота і строки тужавіння визначалися за допомогою приладу Віка [59]. ,

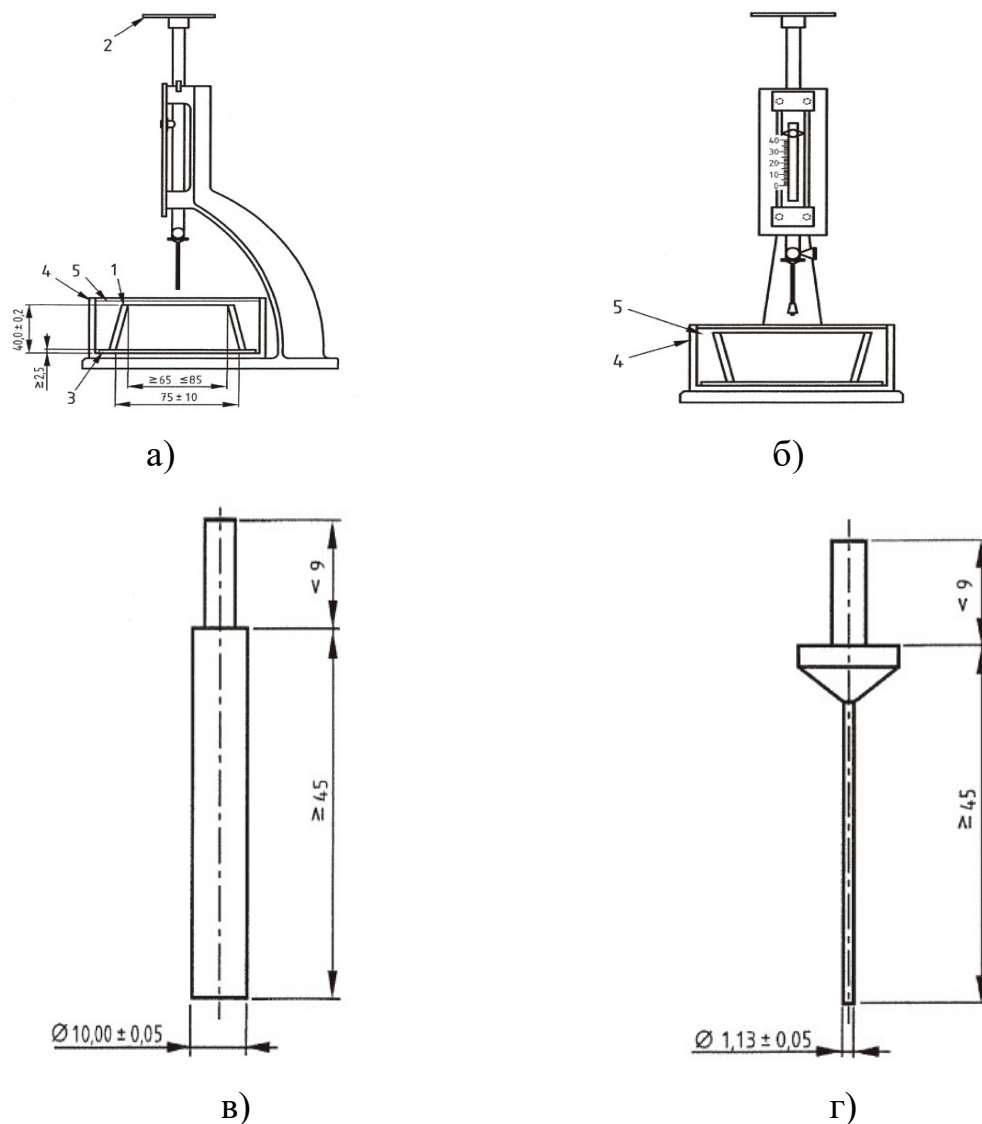


Рисунок 2.1 - Прилад Віка: вид збоку (а), вид спереду (б); товкачик (в), голка (г)

Прилад Віка, що представлений на рис. 2.1а та 2.1б, застосовують з товкачиком, який виготовляють з металу у вигляді прямого циліндра (рис. 2.1в) з робочою довжиною не менше ніж 45 мм та діаметром $(10,00 \pm 0,05)$ мм. Загальна маса рухомих деталей приладу має складати (300 ± 1) г; вони повинні рухатися строго вертикально без відчутного тертя, їх вісь повинна збігатись з віссю товкачика. Кільце приладу Віка, в яке вміщують досліджуване цементне тісто, повинне бути виготовлене з ебоніту, синтетичних матеріалів чи латуні. Кільце може мати циліндричну або конічну форму висотою

($40,0 \pm 0,2$) мм та внутрішнім діаметром (75 ± 10) мм. Воно повинно бути достатньо жорстким та встановлено на основу у вигляді пластини, розміри якої більші ніж кільце, та товщина не менше ніж 2,5 мм. Пластина-основа має бути виготовлена з непроникного для води матеріалу, стійкого до дії цементного тіста, наприклад, з плоскої скляної пластини.

Заповнення кільця Віка. Швидко, без зайвого ущільнення чи трясіння заповнюють цементним тістом з надлишком трохи змащене мастилом кільце Віка, попередньо встановлене на злегка змащену пластину-основу. Присутні в тісті повітряні пухирі видаляють, ледь поплескуючи долонею знизу трохи переповнене кільце Віка. Надлишок цементного тіста обережно усувають рухами, що нагадують пиляння по верхній площині кільця металевою лінійкою гладкої поверхні цементного тіста.

Визначення нормальної густоти (випробування на проникнення) відбувається за допомогою ручного приладу Віка. Товкачик (рис. 2.1в) слід від'юстирувати до початку випробування; з цією метою встановлюють товкачик до упору на підкладену під кільце пластину-основу, а стрілка фіксує нульову позначку на шкалі. Потім піднімають товкачик у вихідне положення. Заповнене кільце з пластиною-основою зразу ж після видалення зайвого цементного тіста поміщають в прилад Віка так, щоб товкачик знаходився по центру кільця. Потім обережно опускають товкачик до торкання поверхнею цементного тіста. Щоб уникнути початкової швидкості або додаткового прискорення при заглибленні рухомих частин, необхідно зробити витримку від 1 с до 2 с. Після витримки швидко звільняють рухомі частини, внаслідок чого товкачик прямовисно заглиблюється у центр кільця з цементним тістом. Глибину проникнення визначають за шкалою, причому не раніше 5 с після зупинки товкачика і не пізніше 30 с після його звільнення. Отримане за шкалою значення, яке відповідає відстані між нижнім кінцем товкачика та пластиною-основою, разом із вмістом води в цементному тісті в відсотках до маси цементу, наводять у звіті. Після кожного заглиблення товкачика його відразу чистять. Випробування з цементним тістом, що

містить різну кількість води, повторюють доти, поки відстань між товкачиком та пластиною-основою не дорівнюватиме (6 ± 2) мм. Округлений до 0,5% вміст води в цьому цементному тісті є саме тим, який необхідний для отримання тіста нормальної густоти.

Для визначення строків тужавіння товкачик замінюють циліндричною сталевною голкою (рис. 2.1г) з робочою довжиною не менше ніж 45 мм та діаметром $(1,13\pm 0,05)$ мм. Загальна маса рухомих деталей приладу повинна складати (300 ± 1) г. Вони мають рухатись вертикально без відчутного тертя, а їх вісь збігатись із віссю голки.

Прилад Віка, оснащений голкою (рис. 2.1г) слід від'юстирувати до початку випробування; з цією метою опускають голку до упору з поверхнею пластини-основи, встановленої в резервуарі для випробування, при цьому стрілка фіксує нульову позначку на шкалі. Після цього піднімають голку у вихідне положення.

Кільце Віка заповнюють цементним тістом нормальної густоти. Через певний час кільце Віка встановлюють у прилад; голку обережно опускають до торкання з поверхнею цементного тіста. Голку необхідно витримати від 1 с до 2 с у цьому положенні, щоб уникнути початкової швидкості або додаткового прискорення рухомих частин. Після витримки швидко звільняють рухомі деталі, внаслідок чого голка прямовисно проникає в тісто. Коли голка більше не заглиблюється в цементне тісто, не пізніше ніж через 30 с після її звільнення визначають глибину проникнення за шкалою. Отримане за шкалою значення, яке відповідає відстані між нижнім кінцем голки та пластиною-основою, разом з часом, що минув від завантаження цементу до змішувача фіксують. Після кожного занурювання голку одразу очищають. Зразок зберігають, якщо потрібно визначити кінець тужавіння. Проміжок між нульовим часом та моментом, коли відстань від голки до пластини-основи становить (6 ± 3) мм, вважається початком тужавіння і має визначатись з точністю до 1 хв.

Для визначення кінця тужавіння заповнене та використане для визначення початку тужавіння кільце Віка перевертають на пластині-основі так, щоб випробування щодо встановлення кінця тужавіння можна було провести на площині кільця, яка спочатку була повернута до пластини-основи. Через деякий час заповнене кільце Віка встановлюють під голку приладу Віка. Останню обережно опускають до торкання з поверхнею зразка цементного тіста. Голку необхідно витримати від 1 с до 2 с у цьому положенні, щоб уникнути початкової швидкості або додаткового прискорення рухомих частин. Після витримки швидко звільняють рухомі деталі, внаслідок чого голка прямовисно проникає в тісто. Глибину проникнення визначають за шкалою, коли голка більше не заглиблюється в цементне тісто, однак не пізніше ніж через 30 с після звільнення голки. Проміжок часу від нульового часу до моменту, коли голка проникає в затверділе цементне тісто всього на 0,5 мм, вважається кінцем тужавіння.

2.2.2. Визначення фізико-механічних властивостей цементів

При проведенні даних досліджень використовувалась методика визначення фізико-механічних властивостей цементів в малих зразках.

Міцність цементів на стиск визначалась при дослідженні зразків цементів розмірами 20x20x20 мм. Зразки виготовлялись із цементного тіста відповідного складу, міцність вимірювалась у віці 1, 3 і 28 діб.

Для передавання навантаження на зразки зазначених розмірів використовувались пластини розміром 20x25 мм. Міцність на стискання $R_{ст}$, МПа, окремого зразка обчислювали за формулою:

$$R_{cm} = \frac{F_{cm}}{S} \quad (2.1)$$

де: $F_{ст}$ – руйнівне навантаження, Н;

S – площа робочої поверхні пластини, мм².

За міцність на стискання приймали середньоарифметичне значення результатів випробувань усіх зразків. Результат обчислення округлювали до 0,1 МПа.

2.2.3. Визначення стійкості цементів до агресивного середовища

Для випробувань формуються контрольні та основні зразки призматичної форми розмірами 2 x 2 x 2 см відповідно до методики запропонованої НІИ «Гипроцемент» та НІИ «Цемент». Приготовані зразки цементу та суміші, витримувались у водному середовищі впродовж 28 діб. За цей час зразки випробовувались на міцність при стиску на 2, 7 та 28 добу [50].

Для визначення міцнісних характеристик сумішей при перебуванні в агресивному середовищі, усі зразки після 28 діб твердіння, за методикою наданими НІИ «Гипроцемент» та НІИ «Цемент» [2], були розміщені у чотири розчини агресивного середовища: 3 % - Na_2SO_4 , 3 % - MgSO_4 , 0,2 % - CaSO_4 та розчин морської води (суміш солей NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 та CaSO_4). Згідно методики зразки також розміщуються у контрольному середовищі воді, інші – основні – в агресивному середовищі. Зразки витримувалися впродовж 196 діб. В цей період проводилися проміжні випробування міцності зразків на 56 та 112 добу.

3 КОРРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЦЕМЕНТІВ

3.1. Цементи з вапняковими наповнювачами (карбонатом кальцію) та крейдою

Цементи з карбонатним наповнювачем найчастіше використовують при будівництві бетонних доріг, при експлуатації яких відбувається забруднення поверхні різними речовинами, в тому числі і агресивними до цементної складової бетону або до наповнювача.

3.1.1. Фізико-механічні властивості цементів з вапняковими наповнювачами

Вивчалися фізико-механічні властивості цементів з карбонатними наповнювачами (вапняк, крейда) та стійкість цих матеріалів до різних видів агресії.

Вивчалися такі показники: нормальні густина цементного тіста, міцність зразків у віці 2, 7, 28 діб. Корозійна стійкість визначалася через 180 діб тверднення.

Показники нормальної густини цементного тіста представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Нормальна густина та строки тужавлення цементного тіста

Склад суміші, мас.%			НГ, %	Строки тужавління, ч-хв	
				Початок	Закінчення
Цемент	Крейда	Вапняк			
1	2	3	4	5	6
100	-	-	25,0	1 - 20	2 - 55
90	10	-	25,0	1 - 18	2 - 48
80	20	-	26,0	1 - 10	2 - 37

Продовження таблиці 3.1.

1	2	3	4	5	6
70	30	-	26,0	1 - 15	2 - 30
60	40	-	26,0	1 - 10	2 - 25
90	-	10	25,0	1 - 10	3 - 00
80	-	20	24,0	1 - 00	2 - 40
70	-	30	24,0	1 - 00	2 - 30
60	-	40	24,0	1 - 00	2 - 15

Слід зазначити, що добавки вапняку і крейди дещо по різному впливають на нормальну густину цементного тіста. При введенні крейди відзначається поступове збільшення нормальної густини, хоча і незначне. А при введенні вапняку незначне зниження цього показника.

Строки тужавлення, при введенні обох добавок поступово скорочуються.

Показники міцності цементів з добавками вапняку і крейди наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. – Показники міцності цементів з добавками вапняку і крейди.

Склад суміши	Міцність зразків при стиску, МПа, у віці, діб.		
	2 доба	7 доба	28 доба
Цемент	13,0	24,5	52,7
Цемент + вапняк 10%	17,6	23,5	54,6
Цемент + вапняк 20%	15,6	20,5	51,4
Цемент + вапняк 30%	9,0	17,0	45,9
Цемент + вапняк 40%	5,6	12,3	42,3
Цемент + крейда 10%	16,3	24,3	49,5
Цемент + крейда 20%	14,8	21,0	42,8
Цемент + крейда 30%	11,5	19,8	39,8
Цемент + крейда 40%	8,3	14,3	32,0

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що добавка вапняку більш позитивно впливає на міцність цементів у порівнянні з добавкою крейди. Так, наприклад, при концентрації 10 мас.% добавок міцність цементів у віці 28 діб складає, відповідно 54,6 проти 49,5 МПа.

Загалом, міцність цементів з добавкою вапняку перевищує міцність з добавкою крейди в усьому вивченому діапазоні концентрацій.

3.1.2. Корозійна стійкість цементів з вапняковими наповнювачами

Один з основних мінералів котрий відповідає за показники набору міцності є еттрінгіт [2]. Його утворення при твердінні цементу є одним з найважливіших, оскільки під час цього процесу відбувається зв'язування CaO у однорідну тверду фазу. Але в присутності іонів сульфату SO_4^{2-} відбуваються хімічні реакції з утворенням гіпсу та інших гідроксидів що впливають на руйнування каменю. Таким чином важливим зауваженням буде те, що після розміщення зразків у агресивне середовище агресивні іони будуть реагувати з карбонатами, що будуть знаходитися на поверхні каменю, таким чином даючи можливість завершити процеси кристалоутворення всередині структури, тим самим зменшуючи руйнуючий вплив на сам цементний камінь.

Результати випробувань корозійної стійкості цементів с карбонатними добавками представленні в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Коефіцієнт стійкості цементів з вапняком та крейдою, у віці 180 діб.

Склад суміши	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	Морська вода
1	2	3	4	5
Цемент	0,71	0,81	0,69	0,52
Цемент + вапняк 10%	0,76	0,76	0,71	0,49
Цемент + вапняк 20%	0,73	0,68	0,73	0,46
Цемент + вапняк 30%	0,71	0,63	0,72	0,43

1	2	3	4	5
Цемент + вапняк 40%	0,68	0,59	0,69	0,39
Цемент + крейда 10%	0,78	0,72	0,79	0,51
Цемент + крейда 20%	0,76	0,71	0,73	0,48
Цемент + крейда 30%	0,73	0,66	0,71	0,45
Цемент + крейда 40%	0,71	0,61	0,7	0,41

Якщо порівнювати коефіцієнт стійкості цементів бездобавочного і з добавками у віці 180 діб, то можна зробити висновок що цементи з добавкою крейди мають більш високий цей показник ніж у цементів з добавкою крейди (рис.3.1).

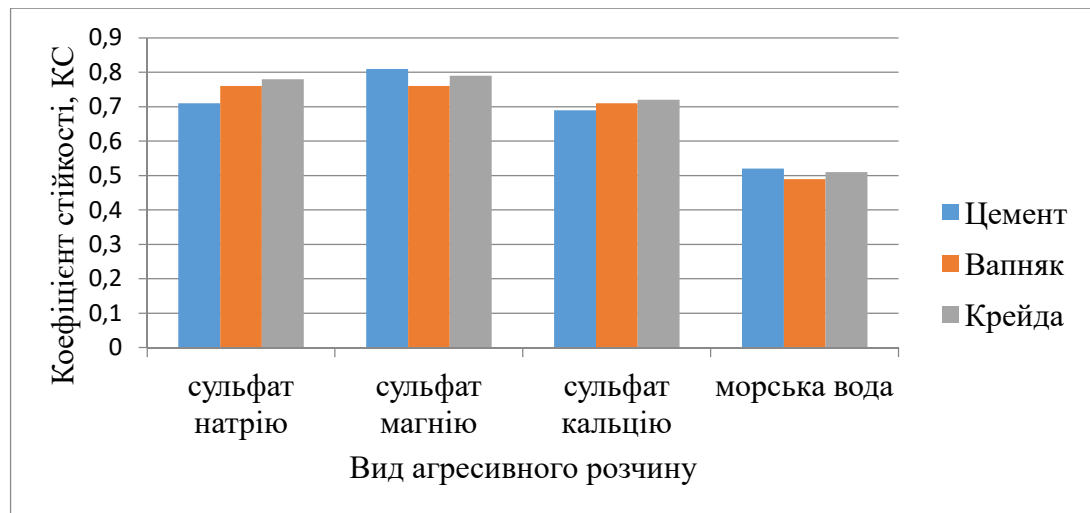


Рисунок 3.1 – Коефіцієнт стійкості цементів в різних агресивних розчинах у віці 180 діб

Можна відмітити, що найбільш агресивним є розчин морської води, яка містить в собі, як сульфати так і іон магнію, що і призводить до значної втрати міцності цементів у порівнянні із зразками, які зберігалися у водопровідній воді.

Зовнішній вигляд зразків цементів з добавками вапняку і крейди після 180 діб тверднення дозволяє зробити висновок, що зразки, які містять

добавку крейди повністю зберегли вихідну форму, в той час як зразки з добавкою вапняку мають певні ознаки руйнування на гранях зразків (рис.3.2).

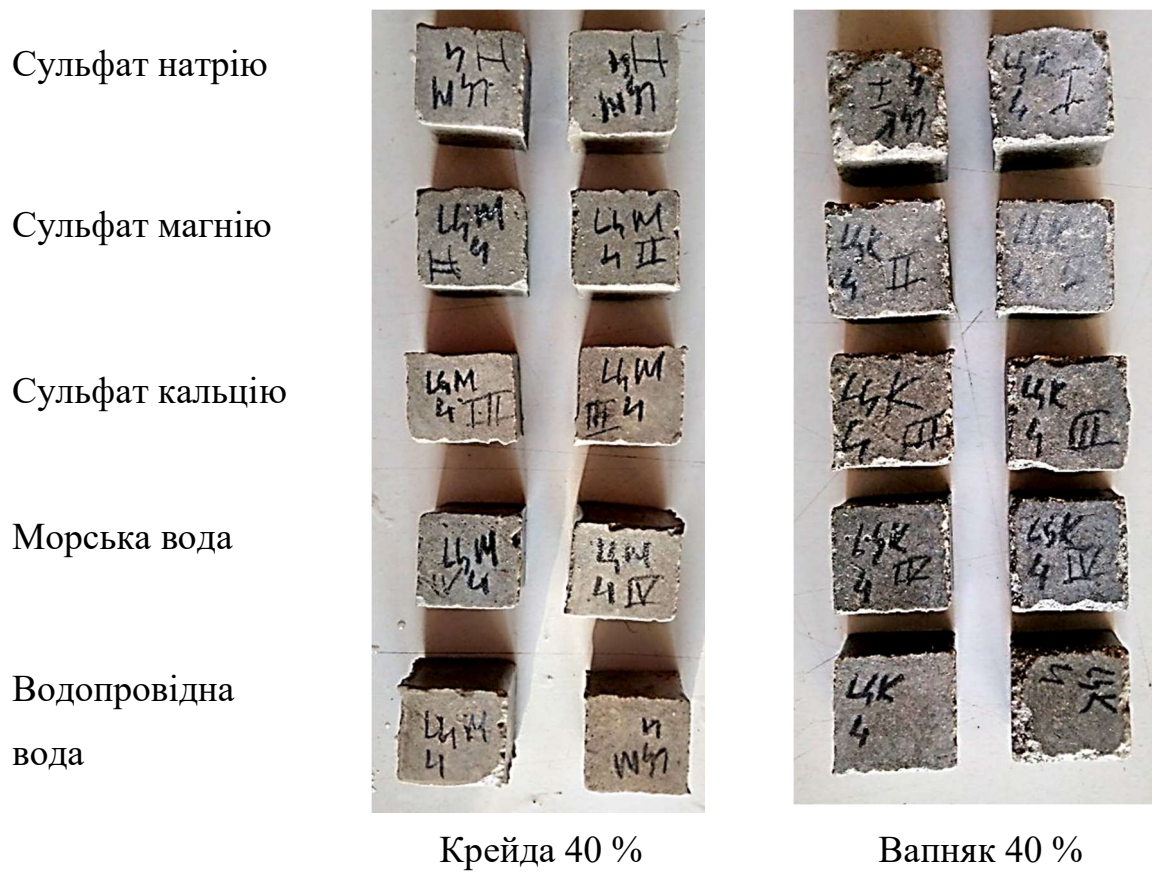


Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд зразків цементів з 40 мас.% крейди і вапняку у віці 180 діб

Таким чином, можна зробити висновок, цементы, які містять в своєму складі вапняк мають міцність дещо більшу, ніж цементы, які містять крейду. Але на корозійну стійкість більш позитивно впливає введення в цементы, в якості добавки, крейди ніж вапняку. Можливо це пояснюється тим, що крейда значно легше подрібнюється при перемішуванні, що дозволяє рівномірно розподіляти в товщі зразків частинки крейди, які інтегруються в поровий простір цементного каменю і зменшують можливість проникнення агресивних розчинів в середину зразка.

3.2 Корозійна стійкість тампонажних цементів

Портландцемент [7], що використовується для цементування нафтових і газових скважин, називається тампонажним. На відміну від звичайного

тампонажний цемент, повинен мати наступні властивості: значну міцність на згин; підвищену густину та стійкість до мінералізованих пластових та морських вод; високу текучість та регламентовані строки тужавлення, що дозволяє прокачати розчин у свердловину; швидке наростання міцності, що перешкоджає негативному впливу оточуючого середовища впливати на формування цементного каменю.

Для надання спеціальних властивостей до тампонажного розчину дозволяється введення додаткових добавок, котрі, в свою чергу, впливатимуть на строки тужавлення та кінетику набору міцності.

Була досліджена корозійна стійкість тампонажних цементів з добавками бентонітової глини (контрольний склад) та мікрокремнезему. Зразки знаходилися в агресивних розчинах, та водопровідній воді. Корозійну стійкість цементів визначали по значенню коефіцієнта стійкості у віці 6 місяців (180 діб.)

Результати досліджень наведені в табл.3.4.

Таблиця 3.4 – Міцність тампонажних цементів після зберігання в різних агресивних розчинах

Матеріал	Строки тверднення, діб	Міцність зразків при стиску, МПа, після витримки у агресивних середовищах				
		Вода	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	Морська вода
ПЦТ І-100	28	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5
	60	31,5	23,3	26,5	22,0	17,5
	180	34,0	19,0	19,0	20,0	16,0
ПЦТ І-100 + 10 мас.% бентонітової глини	28	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
	60	27,0	19,5	23,5	20,0	20,5
	180	28,5	18,1	18,0	18,3	17,3
ПЦТ І-100 + 10 мас.% мікрокремнезему	28	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6
	60	28,3	24,4	26,7	25,5	24,3
	180	30,8	22,3	24,1	27,5	20,0

Якщо порівнювати стійкість тампонажних цементів з різними полегшуючими добавками (бентонітова глина і мікрокремнезем), то можна зробити висновок, що добавка мікрокремнезема суттєво збільшує корозійну стійкість тампонажного цементу (рис.3.2).

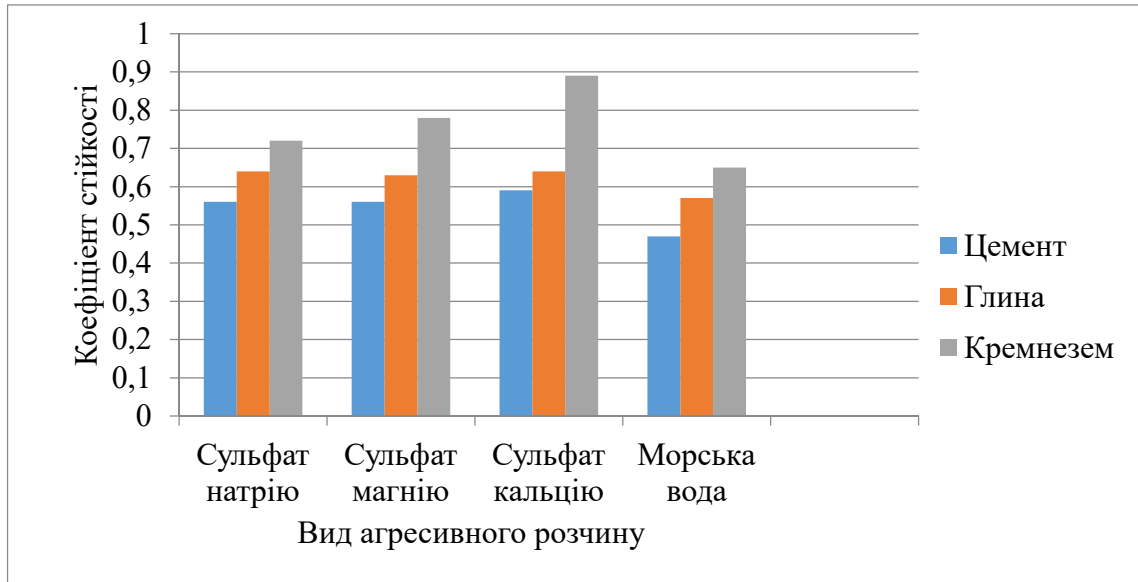


Рисунок 3.2 – Коефіцієнт стійкості тампонажних цементів у віці 180 діб

Таким чином, доведена доцільність використання високодисперсного кремнезему в якості полегшуючої добавки при виробництві та використанні тампонажних цементів. Це дозволяє отримувати матеріали підвищеної міцності, у порівнянні з традиційними (бентонітова глина) та суттєво підвищити корозійну стійкість таких цементів.

3.3. Корозійна стійкість сухих будівельних сумішей

Основною причиною руйнування бетону, як вже зазначалось, є вплив агресивного середовища за рахунок потрапляння вологи на поверхню каменю і подальшому проникненню в середину виробу, тому використання штукатурок або клеїв для плитки є одним з бюджетних варіантів захисту поверхонь від корозії.

В таблицях 3.7 представлені показники по набору міцності двох видів штукатурок та клею для плитки, які найбільш часто використовуються в будівництві.

Таблиця 3.7 - Порівняння міцності штукатурок цементно-полімерної, цементно-піщаної та клею для плиток

Матеріал	Міцність, МПа		
	2 доба	7 діб	28 діб
Цементно-полімерне в'язуче	5,5	15,1	21,1
Цементно-вапняне в'язуче	-	1,0	2,4
Клей для плитки	-	2,8	7,8

Основним компонентом даних штукатурок та клею є цемент котрий, в свою чергу, може теж піддаватися корозії. Тому не можливо однозначно стверджувати, що дані сухі суміші є оптимальним вибором у якості захисних покриттів. Саме тому визначення їх стійкості до впливу корозії є одним з найважливіших аспектів.

У таблиці 3.8 представлено результати визначення міцності вибраних матеріалів, які знаходилися в агресивних розчинах.

Таблиця 3.8 – міцність зразків сухих будівельних сумішей в агресивних розчинах

Матеріал	Міцність, МПа					
	Строки (діб)	Вода	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	Морська вода
Цементно-полімерне в'язуче	28	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1
	60	15,5	17,3	16,0	15,5	11,5
	180	13,5	16,5	14,8	12,3	9,0
Цементно-вапняне в'язуче	28	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	60	2,9	2,1	3,8	3,1	2,5
	180	3,8	2,1	2,3	4,6	2,0
Клей для плитки	28	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
	60	8,6	7,4	7,8	9,6	6,9
	180	10,0	6,3	4,0	8,5	6,8

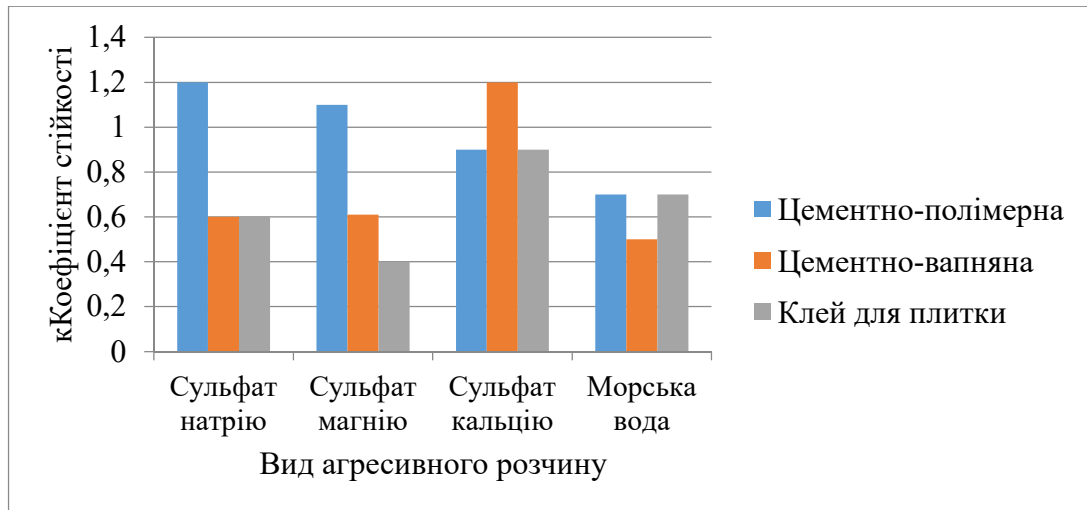


Рисунок 3.3 – Коефіцієнт стійкості сухих будівельних сумішей у віці 180 діб.

Відмічається висока корозійна стійкість цементно-полімерної штукатурки практично в усіх видах агресивних розчинах. Різке зростання цього показника для цементно-вапняного розчину в умовах агресії сульфату кальцію можливо пов'язано з тим, що в цьому випадку наявні додаткові іони кальцію.

Найбільший спад міцності відмічається у зразків клею для плитки у розчинах сульфату натрію і сульфату магнію (рис.3.4).

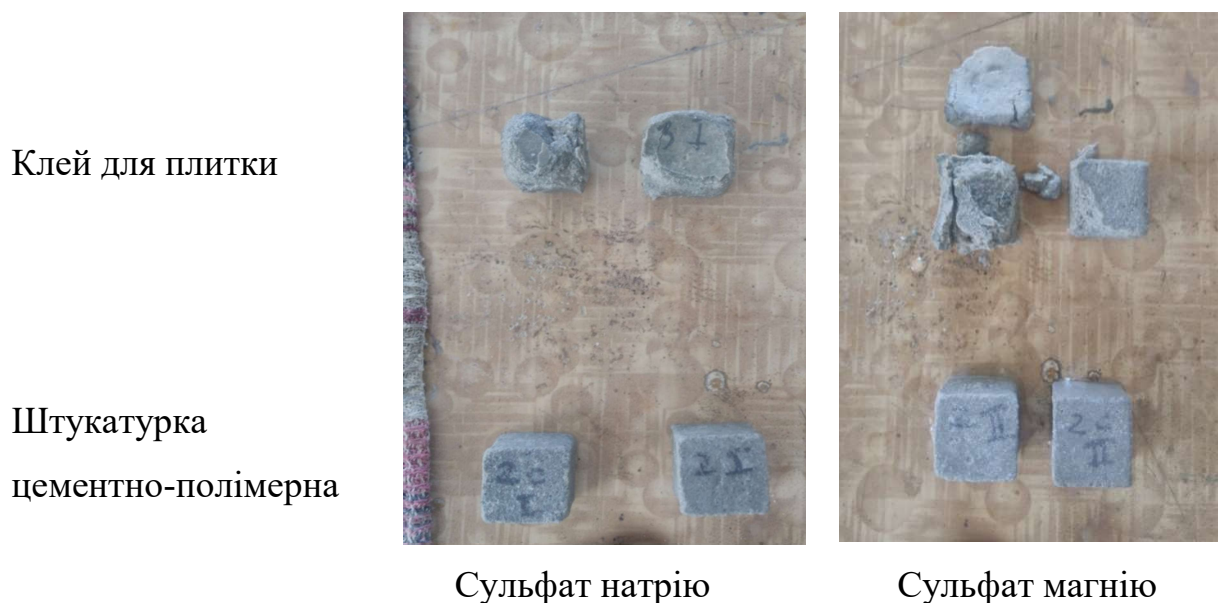


Рисунок 3.4 – Зовнішній вигляд зразків клею для плитки і цементно-полімерної штукатурки після 180 діб тверднення у розчинах сульфату натрію і сульфату магнію

Клей для плитки має залишкову міцність, але відбувається поверхневе руйнування зразків. Для порівняння наведено зовнішній вигляд зразків цементно-полімерної штукатурки, які повністю зберегли вихідний вигляд.

Отримані результати свідчать про необхідність проведення додаткових досліджень з метою визначення причин, які призводять до корозії конструкційних матеріалів на основі цементів. Особливо необхідно звернути увагу на той факт, що СБС з використанням полімерної складової відзначається підвищеною корозійною стійкістю.

Висновки до 3 розділу:

1. Добавки вапняку і крейди дещо по різному впливають на нормальну густину цементного тіста. При введенні крейди відзначається поступове збільшення нормальної густини, хоча і незначне. А при введенні вапняку незначне зниження цього показника. Строки тужавлення, при введенні обох добавок поступово скорочуються.

2. Добавка вапняку більш позитивно впливає на міцність цементів у порівнянні з добавкою крейди. Так, наприклад, при концентрації 10 мас.% добавок міцність цементів у віці 28 діб складає, відповідно 54,6 проти 49,5 МПа.

3. Цементи, які містять в своєму складі вапняк мають міцність дещо більшу, ніж цементи, які містять крейду. Але на корозійну стійкість більш позитивно впливає введення в цементи, в якості добавки, крейди ніж вапняку. Можливо це пояснюється тим, що крейда значно легше подрібнюється при перемішуванні, що дозволяє рівномірно розподіляти в товщі зразків частинки крейди, які інтегруються в поровий простір цементного каменю і зменшують можливість проникнення агресивних розчинів в середину зразка.

4. При визначенні корозійної стійкості тампонажних розчинів доведена доцільність використання високодисперсного кремнезему в якості полегшуючої добавки при виробництві та використанні тампонажних цементів. Вона дозволяє отримувати матеріали підвищеної міцності, у

порівнянні з традиційними (бентонітова глина) та суттєво підвищити корозійну стійкість таких цементів.

5. При випробуванні на корозійну стійкість сухих будівельних сумішей відмічається висока корозійна стійкість цементно-полімерної штукатурки практично в усіх видах агресивних розчинах. Різке зростання цього показника для цементно-вапняного розчину в умовах агресії сульфату кальцію можливо пов'язано з тим, що в цьому випадку наявні додаткові іони кальцію. Найбільший спад міцності відмічається у зразків клею для плитки у розчинах сульфату натрію і сульфату магнію. Не дивлячись на суттєве поверхневе руйнування зразків клею для плитки має залишкову міцність.

ВИСНОВКИ

1. На підставі проведених лабораторних випробувань визначено, що при додаванні до цементу 10 % добавки вапняку відбувається підвищення міцнісних характеристик цементів на 28 добу, відповідно 54,6 проти 49,5 МПа при додаванні 10 % крейди. Добавки вапняку і крейди по різному впливають на нормальну густину цементного тіста. Крейда – збільшує показник нормальної густини, хоча і не значно, в той час як вапняк зменшує цей показник. Строки тужавлення, при введенні обох добавок поступово скорочуються.

2. За представленими методиками по визначенню корозійної стійкості для цементів було визначено:

- Для звичайних цементів на корозійну стійкість більш позитивно впливає введення, в якості добавки, крейди ніж вапняку. Це пояснюється тим, що крейда значно легше подрібнюється при перемішуванні, що дозволяє рівномірно розподіляти в товщі зразків частинки крейди, які інтегруються в поровий простір цементного каменю і зменшують можливість проникнення агресивних розчинів в середину зразка. Середнє значення коефіцієнта міцності для зразків з вмістом крейди 10 % складає 0,7 в той час як для зразків з вмістом вапняку 10 % коефіцієнт дорівнює 0,68.

- При визначенні корозійної стійкості тампонажних розчинів доведена доцільність використання високодисперсного кремнезему в якості полегшуючої добавки при виробництві та використанні тампонажних цементів. Середнє значення коефіцієнта міцності складає 0,76.

3. При випробуванні на корозійну стійкість сухих будівельних сумішей відмічається висока корозійна стійкість цементно-полімерної штукатурки практично в усіх видах агресивних розчинах (середній коефіцієнт стійкості складає 0,98). Різке зростання цього показника для цементно-вапняного розчину (коефіцієнт стійкості – 1.2) в умовах агресії сульфату кальцію можливо пов'язано з тим, що в цьому випадку наявні

додаткові іони кальцію. Найбільший спад міцності відмічається у зразків клею для плитки у розчинах сульфату натрію і сульфату магнію.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Гуркаленко В. А. Оцінка адаптаційних властивостей цементного бетону в агресивних середовищах [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 23.05.05 / В. А. Гуркаленко.; [Харківський держ. технічний ун-т будівництва та архітектури]. - Х., 2001. - 24 с/
2. Теория цемента [Текст] : учеб, пособие / А. А. Пащенко, В.С. Гумен, В.В. Чистяков, и др. - К.: «Будівельник», 1991, 149 - 157 с.
3. Кинд В. В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях [Текст] / В. В. Кинд. – М.— Л., «Госэнергоиздат», 1955, 320 с.
4. Коррозия, методы защиты и повышения долговечности бетона бетона [Текст] – НИИЖБ, «Стройиздат», М., 1965, 176 с.
5. Кузнецов А. И. О сульфидно-сульфатной коррозии цементов [Текст] / А. И. Кузнецов // «Журнал прикладной химии» – Т. XIX, вып. 5 - 6, М. - Л., 1946, 489 - 492 с.
6. Лейрих В. Э. Временная инструкция по выбору бетонов, стойких в агрессивных средах [Текст] : М., Гостоптехиздат, 1956, – 51 с.
7. Шрейбер Г. К., Перлин С. М., и др. Конструкционные материалы в нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности [Текст] : учеб. / Г. К. Шрейбер, С. М. Перлин, и др. – М.: «Машиностроение», 1969, – 351 с.
8. Коррозия бетона и железобетона и методы их защиты [Текст] : учеб. / Москвин В. М., Иванов Ф. М., Алексеев С. Н., Гузеев Е. А. – М.: Стройиздат, 1980. – 533 с.
9. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов [Текст] : учеб. / О. П. Мчедлов-Петросян – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
10. Труды 7 Международного конгресса по химии цемента. – Париж, 1980. – 502 с.
11. Hobbs D. W. The Alkali – Silica Reaction – A Model for Prediction Expansion in Mortar // Mag. Concr. Res. – 1981. – Vol. 33. – P. 208 – 219.

12. Баженов Ю. М. Технология бетона [Текст] : учеб. / Ю. М. Баженов. – М.: Высш. шк., 1987. – 415 с.
13. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона [Текст] : учеб. / В. И. Бабушкин – М.: Стройиздат, 1968. – 186 с.
14. Алексеев С. Н., Розенталь Н. К. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде [Текст] / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь // Бетон и железобетон. – 1976. – № 4. – С. 5 – 8.
15. Фельдман Р. Ф. Связь долговечности цемента с пористой структурой, проницаемостью и коэффициентом диффузии [Текст] / Р. Ф. Фельдман // Тр. 8 Междунар. конгр. по химии цемента. – Рио-де-Жанейро, 1986. – Т. 2. – С. 336 – 353.
16. Любарская Г. В. Коррозии бетона в кислых агрессивных средах [Текст] / Г. В. Любарская // Тр. НИИЖБ, 1974. – С. 15–19.
17. Москвин В. М., Рубецкая Т. В., Любарская Г.В. Коррозия бетона в кислых средах и методы ее исследования [Текст] / В. М. Москвин, Т. В. Рубецкая, Г.В. Любарская // Бетон и железобетон. – 1971. – № 10. – 8 с.
18. Полак А. Ф., Ратинов В. Б., Гельфман Г. Н. Коррозия железобетонных конструкций, зданий нефтехимической промышленности [Текст] : учеб. / Полак А. Ф., Ратинов В. Б., Гельфман Г. Н. – М.: Стройиздат, 1971. – 176 с.
19. Наду М. О сульфатостойкости затвердевшего цементного теста [Текст] / М. Наду // Тр. 6 Междунар. конгр. по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – 321 – 324 с.
20. Юхневский П.И., Широкий Г.Т. Строительные материалы и изделия [Текст] : учеб. / П.И. Юхневский, Г.Т. Широкий – Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 476 с., ил.
21. ДСТУ Б В.2.6-145-2010 «Захист бетонних та залізобетонних конструкцій від корозії» [Текст]. – Введ. 26.10.2010. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. – 77 с.

22. СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии [Текст]. Утв. Госстрой СССР 1996. – Москва : Госстрой СССР, 1996. – 56 с.
23. Москвин В. Н., Иванов Ф. М. и др. Коррозия бетона. – М.: Стройиздат, 1980. – 536с., рис.
24. Ратинов В. Б. Добавки в бетон [Текст] / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 186 с.
25. Кондращенко О. В. Конспект лекцій з курсу «Корозія та захист будівельних матеріалів та конструкцій» (для студентів 5 курсу усіх форм навчання і слухачів другої вищої освіти освітньо-кваліфікаційного рівня спеціаліст, магістр за спеціальністю «Промислове та цивільне будівництво») / О. В. Кондращенко; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Х.: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. – 85 с.
26. Сураев В. Гидрофобизация. Теория и практика // Строительный эксперт. – 2002. – № 22. – С. 17.
27. Пат. 4769405 США, МКИ C08L 001/00. Aqueous silicone emulsion coating material: Kondo; Toray Silicone Company, Ltd. – № 132506; Заявл. 14.12.1987; Оpubл. 6.09.1988, НКИ 524/35.
28. Пат. 4810748 США, МКИ C08L 083/08. Concrete joint sealant having improved adhesion: C. Warren; Dow Corning Corporation. – №181793; Заявл. 15.04.1988; Оpubл. 7.03.1989, НКИ 524/725.
29. Пат. 6174461 США, МКИ C09K 003/00. Concrete sealers with migrating corrosion inhibitors: D. Jerry; Cortec Corporation. – №342436; Заявл. 29.06.1999; Оpubл. 16.01.2001, НКИ 252/389.32.
30. Пат. 6476159 США, МКИ C08L 083/07. Gelcoat composition: D. Robert, P. Kuo-Liang; Bridgestone Corporation. – № 639993; Заявл. 16.08.2000; Оpubл. 5.11.2002, НКИ 525/474.
31. Чухланова В. Ю. Гидрофобизирующая эмульсия для зданий и сооружений из бетона / В. Ю. Чухланова, Н. Ю. Никонова, А. Н. Алексеенко // Строит. м-лы, оборудов., технологии XXI века. – 2004. – № 3. – С. 30–31.

32. Ferrari A Protection facades: Performance composition of different systems and test methods / A. Ferrari, F. Gennaro, F. Lucherini and others // Surface Coatings International. Part A. – 2005. – № 3. – P. 111–114.
33. Lucherini F. Il concetto di craspirabilita, picture e Vernici // European Coatings. – 2003. – № 1. – P. 18–22.
34. Логанина В. И. К вопросу о прогнозировании срока службы защитно-декоративных покрытий цементных бетонов // Изв. Вузов. Строительство. – 1996. – № 3. – С. 59–61.
35. Зайцев А. К. Защита зданий и сооружений от разрушающего действия сырости // Будівництво України. – 1998. – № 2. – С. 24–26.
36. Пат. 5782961 США, МКИ С04В 041/64. Method for the protective treatment of mineral material structures, treatment composition intended for performing of the method and use thereof: A. Karlsson. – № 5782961; Заявл. 20.09.1996; Оpubл. 21.07.1998, НКИ 106/474.
37. Горганов Г. И. Влияние ледообразования в порах бетона на морозостойкость / Г. И. Горганов, В. И. Иванов, И. И. Лифанов и др. // Бетон и железобетон. – 1977. – № 2. – С. 37–41.
38. Орентанхер Л. П. Способ оценки влияния поверхностной гидрофобизации бетона и модифицирующих его структуру добавок / Л. П. Орентанхер, И. П. Новикова, И. И. Лифанов и др. // Бетон и Железобетон. – 1991. – № 2. – С. 28–30.
39. Пащенко А. А. Гидрофобизация / А. А. Пащенко, М. Г. Воронков, Л. А. Михайленко и др. – К.: Наук. думка, 1974. – 240 с.
40. Андрианов В. И. Силоксановые композиционные материалы / В. И. Андрианов, В. В. Баев, И. Ф. Бунькин и др. – М.: Стройиздат, 1990. – 224 с.
41. Соболевский М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, Г. С. Попелева. – М.: Химия, 1975. – 296 с.
42. Пащенко А. А. Полифункциональные элементоорганические покрытия. – К.: Вища шк., 1978. – 198 с.

43. Morgenweck G. Remonty – problemy z wilgcią murów // Forum budowlane. – 1998. – № 3. – P. 70–72.
44. Gasewicz J. Hydrofobizacja mineralnych materiałów elewacyjnych // Materiały budowlane. – 2001. – № 9. – P. 40–42.
45. Пат. 4716051 США, МКН В05С 001/16. Impregnation of concrete in depth: L.Sadie. – №801792; Заявл. 26.11.1985; Оpubл. 29.12.1987, НКИ 427/136.
46. Пат. 5334039 США, МКН В29С 039/10. Waterproof connector housing and method of producing the same: Н. Jay. – № 922730; Заявл. 31.07.1992; Оpubл. 2.08.1994, НКИ 439/371.
47. Добрянський І. М. Вплив кремнійорганічної домішки ГКЖ-94 на властивості бетону / І. М. Добрянський, І. І. Ніконець // Будівництво України. – 2001. – № 4. – С. 31–33.
48. Д. Ю. Колесник, В. Г. Сиченко Аналіз проблеми корозії цементобетону в атмосферних умовах і роль води у цьому процесі [Електронний ресурс] / Д. Ю. Колесник, В. Г. Сиченко, П. М. Коваль // Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. - 2006. - Вип. 13. - С. 141-160.
49. Пат. 2379240 Россия, МПК С04В7/02, С04В7/52. Цемент низкой водопортебности и его получение: В. Г. Хозин, О. В. Хохряков. – №2008119708/03; Заявл 15.05.2008; Оpubл. 20.01.2010.
50. Бутт Ю. М. Практикум по технологии вяжущих веществ. – М.: Висш шк., 1973. – 504 с.
51. Yeonung Jeong , Craig W. Hargis, Sungchul Chun and Juhyuk Moon, Effect of Calcium Carbonate Fineness on Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement, *Materials*, 2017, 18, 8 – 9.
52. Hargis, C.W.; Telesca, A.; Monteiro, P.J.M. Calcium sulfoaluminate (Ye’elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cem. Concr. Res.* 2014, 65, 15–20.

53. Pelletier-Chaignat, L.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B.; Müller, C.J. Beneficial use of limestone filler with calcium sulfoaluminate cement. *Constr. Build. Mater.* 2012, 26, 619–627.
54. Oey, T.; Kumar, A.; Bullard, J.W.; Neithalath, N.; Sant, G. The filler effect: The influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, 96, 1978–1990.
55. Kadri, E.H.; Aggoun, S.; De Schutter, G.; Ezziane, K. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. *Mater. Struct.* 2010, 43, 665–673.
56. Cyr, M.; Lawrence, P.; Ringot, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cem. Concr. Res.* 2006, 36, 264–277.
57. Winnefeld, F.; Lothenbach, B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling. *Cem. Concr. Res.* 2010, 40, 1239–1247.
58. Winnefeld, F.; Barlag, S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010, 101, 949–957.
59. Бедрицкий Н. А., Веженкова М. С., Завелов Г. И., Белкинд Ф. И. Неметаллические антикоррозионные материалы и покрытия. М., ЦНИИТЭнефть, 1957, стр. 611.
60. Завелов Г. И. Неметаллические футеровки для аппаратуры нефтяной и нефтехимической промышленности, М., Гостоптехиздат, 1960, стр. 150.
61. Завелов Г. И., Бедрицкий Н. А. Цементные торкрет-покрытия для нефтеаппаратуры. Институт научно-технической информации АН СССР, М., 1957, стр. 14.
62. Лейрих В. Э. Временная инструкция по выбору бетонов, стойких в агрессивных средах, М., Гостоптехиздат, 1956, стр. 51.
63. Скрамтаев Б. Г., Попов Н. А., Герливанов Н. А., Мудров Г. Г. Строительные материалы, Промстройиздат, М., стр 608.