

УДК 691.3

СТОЙКОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ БЕТОНОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ К СУЛЬФАТНОЙ КОРРОЗИИ**А.В. ЛАСТОВСКАЯ; канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА; САТИ РАБИХ
(Полоцкий государственный университет)**

Проведен краткий анализ ускоренных методов определения сульфатостойкости бетона на основе цемента. Получены результаты исследования стойкости цементного камня к сульфатной коррозии на малых образцах по показателям массы, плотности, прочности. Установлено, что значение массы и плотности цементного камня, модифицированного полимерными добавками DLP2141, DLP2000, после нахождения в агрессивной среде изменяется менее активно по сравнению с образцами без добавки. Снижение прочности на сжатие цементного камня с полимерными добавками происходит менее интенсивно по сравнению с цементным камнем без добавок. Методика испытаний по показателям массы, плотности и прочности позволяет оценить влияние сульфатосодержащей среды на процессы структурообразования модифицированного цементного камня. Установлено, что полимерные добавки DLP2141, DLP2000 повышают сульфатостойкость цементного камня.

Ключевые слова: агрессивная среда, сульфатная коррозия, полимерные добавки, ускоренные методы определения сульфатостойкости.

Введение. Долговечность бетона и железобетона зависит от большого числа факторов, основными из которых являются: условия эксплуатации; вид и состав бетона; степень агрессивности грунтовых вод, воздействию которых подвергаются конструкции. В пресных водоемах содержание сульфат-ионов достигает 60 мг/л; в минерализованных грунтовых водах – 200...400 мг/л; в морской воде – 2500...2700 мг/л [1]. Сульфаты, находящиеся в агрессивной среде, соприкасающейся с цементным камнем, способны в значительной степени повысить растворимость составляющих цементного камня и вызвать развитие обменных реакций с замещением катиона в сульфате на ион кальция из цементного камня (коррозия второго вида). Вместе с тем действие сульфатов может стать причиной развития процессов коррозии третьего вида [2].

Коррозионная стойкость бетонов определяется двумя главными показателями – проницаемостью для агрессивных сред и способностью цементного камня и заполнителя вступать в химическое взаимодействие с компонентами агрессивных сред. Показано [3], что при взаимодействии компонентов цементной матрицы бетона с агрессивной средой образуется два типа когематантов: 1-й состоит из геля кремнекислоты, который образуется в результате взаимодействия силикатной составляющей цементного камня с агрессивной средой; 2-й тип образуется в результате химической реакции компонентов агрессивной среды с основными частями цементного камня, содержащими ионы кальция: CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т.д.

В последние десятилетия внимание исследователей привлекают два деструктивных процесса – позднее образование этtringита $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и таумасита $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Обзор отечественных и зарубежных работ по вопросам образования этtringита и таумасита приведен в [4; 5].

Низкая проницаемость бетона обеспечивается комплексом мероприятий:

- применением добавок;
- назначением гранулометрического состава заполнителей и минеральных добавок, обеспечивающих получение структуры бетона с минимальным объемом и минимальными размерами пор и капилляров;
- уплотнением бетонной смеси;
- оптимальными режимами твердения.

Один из эффективных способов снижения интенсивности массопереноса и, соответственно, получения бетонов высокой коррозионной стойкости – применение водоредуцирующих и гидрофобизирующих добавок в цементных бетонах. На строительном рынке широко представлены полимерные добавки – водорастворимые смолы, латексы и поливинилацетаты. Практика показывает, что влияние полимерных добавок на свойства цементно-полимерных композиций зависит от ряда факторов, в том числе от условий твердения и характеристик цемента, так как для твердения минеральной и полимерной матрицы необходимы разные условия [6; 7]. В связи с этим изучение влияния полимерных добавок на основе винилацетата – сополимера этилена и акрила (торговой марки Dow Chemical Company) – на стойкость цементного камня к сульфатной коррозии является актуальной задачей.

Методы исследований сульфатостойкости цементного камня. Испытания на коррозионную стойкость требуют длительного времени, отсюда понятно стремление исследователей разработать такие методы, чтобы получить верные результаты в самый короткий срок. Для испытания цементов на устойчивость к химической агрессии обычно применяют образцы из цементных композитов, которые помещают в соответствующую агрессивную среду, наблюдая за изменением их внешнего вида, образцы испытывают на прочность при изгибе и сжатии, определяют величину расширения, динамического модуля упругости и т.д.

Разработанный В.В. Киндом метод малых образцов – разновидность метода Коха и Штейнеггера. В качестве образцов В.В. Кинд использовал призмы с размерами $1 \times 1 \times 3$ см, в качестве заполнителя – песок, более крупный, чем обычно (вольский с $M_{кр} = 2,4 \dots 2,5$), чтобы придать образцам более пористую структуру. Благодаря этому агрессивные растворы легче проникают вглубь образца и быстрее разрушают его, что позволяет ускорить сроки испытаний.

Анстетт [8] предложил метод испытания цементов на сульфатостойкость, основанный на измерении расширения пресованных образцов-цилиндров из измельченного затвердевшего цементного камня с добавкой 50% масс. двуводного гипса, помещенных во влажные условия. Сульфатостойкость оценивалась по расширению диаметра опытного образца, которое ограничивалось 1,25%.

Миллер [9] снова обратился к методу измерения расширения образцов в сульфатной среде с применением цилиндров размерами 5×10 см. В результате установил, что удлинение образцов 0,25 мм на каждые 10 см длины соответствует потере прочности на 50...70%. О стойкости образцов можно также судить и по тому, сколько времени требуется для расширения их в сульфатном растворе на 0,25 мм. Однако в дальнейшем Миллер [10] пришел к выводу о недостаточной надежности своих ранних опытов.

Торвальдсон, Ларму и Вигфуссон [11] за меру агрессии принимали величину набухания образцов в сульфатных растворах, причем они сравнивали между собой прочность на изгиб образцов цементного раствора 1:3 после нахождения их в воде и растворе сульфата натрия, а также расширение призм того же состава.

Мерриман [12] разработал и применил ускоренный метод испытания на сульфатостойкость. Образцы-пластины с размерами $5 \times 10 \times 0,6$ см, изготовленные из чистого цементного теста, после суточного хранения в формах во влажной камере помещал в 10%-ный раствор сульфата натрия. Признаком сульфатостойкости Мерриман считал отсутствие трещин и искривлений на образцах после 28-суточного хранения.

В Рекомендациях по способам защиты бетона в условиях сульфатной агрессии [13] предлагается методика ускоренного метода определения сульфатостойкости бетона, основанная на сравнении скорости поглощения агрессивных ионов SO_4^{2-} испытуемым цементным камнем. Для определения сульфатостойкости бетона на обычном портландцементе рекомендуется изготавливать образцы-кубики размерами $5 \times 5 \times 5$ см, твердение которых следует проводить по режиму, соответствующему режиму тепловой обработки для конкретных элементов конструкций. Состав бетона подбирают таким образом, чтобы обеспечить марку по водонепроницаемости не менее В8. На каждое испытание изготавливают по 6 образцов-близнецов из одного замеса. Образцы помещают в эксикатор и заливают раствором сульфата натрия в количестве 5 л, приготовленного из расчета 2,8 г безводного сульфата натрия (Na_2SO_4) в 1 л дистиллированной воды. Если на испытание назначают образцы разных составов бетона, раствор сульфата натрия следует заготовить сразу на весь объем работы.

После погружения образцов в агрессивный раствор в сроки, соответствующие 1, 3, 6, 9 и 12 неделям, из каждого эксикатора отбирают пипеткой пробы агрессивного раствора для определения ионов SO_4^{2-} в количестве 100 мл. Содержание ионов SO_4^{2-} определяют в каждой пробе и в исходном агрессивном растворе, приготовленном для испытания кубиков. Для определения содержания в растворе сульфатных ионов в отобранную пробу исследуемого раствора в количестве 100 мл добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты (HCl), нагревают и доводят почти до кипения. В 25 мл 2,5%-ного раствора BaCl, доведенного до кипения, добавляют при помешивании исследуемый раствор и оставляют на нагревательном приборе на 3 ч, накрыв стакан с исследуемым раствором часовым стеклом. Раствор, охладив затем до комнатной температуры, фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок количественно переносят на фильтр и промывают теплой водой до исчезновения в промывных водах реакции на ион хлора (по азотнокислому серебру). Фильтр с осадком переносят в тигель, высушивают в сушильном шкафу и прокаливают при температуре 800...900 °C до постоянной массы. Рассчитывают содержание сульфатных ионов SO_4^{2-} в растворе (мг/л).

На основе проведенного анализа методов исследования сульфатостойкости цементного камня при проведении эксперимента предложено оценивать коррозионную стойкость модифицированного цементного камня по трем показателям: массе, плотности и прочности. Образцы цементного камня без добавок и с добавками полимеров высушивались до постоянной массы и помещались в сульфатосодержащую среду. По достижении 28, 60 и 120 суток образцы извлекались из агрессивной среды для определения массы, геометрических характеристик и оценки внешних изменений.

Для приготовления 2%-ного раствора применялся десятиводный сульфат натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Сульфат натрия кристаллизуется из водных растворов с десятью молекулами воды ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) (в таком виде называется глауберовой солью). Основные физические свойства сульфата натрия (Na_2SO_4): молярная масса – 142; плотность (20 °C) – 2,68 г/см³; температура плавления составляет 883 °C; растворимость в воде (20 °C) – 19,2 г/100 мл.

Массу соли и массу раствора определяли следующим способом:

- молярная масса – $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,04$ г/моль;
- молекулярная масса – $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,04 + 10 \cdot 18 = 322,19$ г/моль;
- на один литр дистиллированной воды рассчитывается количество молей:

$$0,02 = \frac{142n}{1000 + 322n} \Rightarrow n = 0,1475 \text{ моль};$$

- масса глауберовой соли составляет $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1475 \cdot 322 = 47,5$ г.

Используемые материалы

Для проведения исследований применялся портландцемент ОАО «Белорусский цементный завод» ЦЕМ I, 42,5Н, удовлетворяющий требованиям СТБ EN197-1-2015[3]. Показатели физико-механических характеристик цемента: плотность – 3200 кг/м^3 ; НГЦТ – 25%; активность – 45 МПа.

В качестве добавок использовались: полимерная добавка на основе акрила Primal SM330; полимерные добавки на основе винилацетата – сополимер этилена DLP2141 и DLP2000.

Полимерная добавка Primal SM330 представляет собой молочную, белую жидкость, удельная плотность которой составляет $1,06 \text{ г/см}^3$; сухой остаток – 46,5...47,5%; pH – 9,5...10,5; $t_{\text{пленикообр.}} = 10$ °С.

Полимерная добавка DLP2141 – белый сыпучий порошок на основе винилацетата – сополимер этилена (остаточная влажность макс. 2%; объемная плотность 0,400...0,550 г/мл; зольность 10...14%; pH 7,5; $t_{\text{пленикообр.}}$ составляет 3 °С).

Полимерная добавка DLP2000 представляет собой белый сыпучий порошок на основе винилацетата-сополимер этилена, остаточная влажность макс. 2%; объемная плотность 0,375...0,525 г/мл; зольность 10...14%, pH 6, $t_{\text{пленикообр.}}$ составляет 3 °С.

Ранее было установлено, что дозировка исследуемых полимерных добавок не должна превышать 3% от массы цемента, а наиболее благоприятным температурным режимом является режим с температурной обработкой t , равной 60 °С, в течении 2-х часов. При заданной дозировке и режиме твердения изготавливались образцы кубики с ребром 20 мм. В возрасте 7 суток определялась влажность образцов при помощи влагомера МГ4Б, взвешивались на весах ВК-300 и определялись их геометрические характеристики, после чего погружались в агрессивный раствор. По достижении 28 и 60 суток нахождения модифицированного цементного камня в агрессивной среде образцы извлекались из раствора, высушивались до постоянной массы, после чего проводились испытания на прочность при сжатии на прессе ПГМ-500МГ4А, также определялась масса образцов, измерялись геометрические характеристики и фиксировались внешние изменения образцов-кубиков.

Экспериментально установлено:

- образцы цементного камня, модифицированные полимерной добавкой DLP2000, набирают массу после 28 суток нахождения в агрессивной среде на 8,4%;
- через 60 суток первоначальная масса увеличилась на 2,9%, т.е. за период с 28 до 60 суток произошло снижение массы на 5,5%;
- при дальнейшем нахождении в течение последующих 60 суток в агрессивной среде масса незначительно увеличилась на 1,6%.

Результаты измерений плотности цементного камня представлены в таблице 1, динамика изменения массы образцов показана в таблице 2.

Таблица 1. – Влияние агрессивной среды на плотность цементного камня

Наименование полимерных добавок	Плотность модифицированного цементного камня, кг/м^3						
	до погружения в агрессивную среду в возрасте 7 суток	после извлечения из раствора	после сушки образцов	после извлечения из раствора	после сушки образцов	после извлечения из раствора	после сушки образцов
		28 суток в растворе		60 суток в растворе		120 суток в растворе	
Без добавок	1695,83	2059,03	1727,08	2129,86	1896,08	1931,2	1693,75
DLP2141	1654,17	1959,03	1663,89	2013,54	1688,19	1931,33	1545,30
DLP2000	1559,72	2009,03	1690,04	1958,68	1648,61	1833,75	1566,25
PrimalSM300	1691,67	2072,92	1736,53	2168,40	1819,79	1898,75	1713,75

Таблица 2. – Влияние агрессивной среды на массу модифицированного цементного камня

Наименование полимерных добавок	7 суток до погружения		28 суток в растворе		7 суток до погружения		60 суток в растворе		7 суток до погружения		120 суток в растворе	
	Поверхностная влажность образцов до погружения W (%)	Масса до погружения m (г)	Масса после извлечения из агрессивной среды, m (г)	Масса после сушки, m (г)	Поверхностная влажность образцов до погружения W (%)	Масса до погружения m (г)	Масса после извлечения из агрессивной среды, m (г)	Масса после сушки, m (г)	Поверхностная влажность образцов до погружения W (%)	Масса до погружения m (г)	Масса после извлечения из агрессивной среды, m (г)	Масса после сушки, m (г)
Контрольный образец	14,7	12,210 (100)	14,825 (121,42)	12,435 (101,84)	14,5	12,535 (100)	15,335 (122,3)	12,795 (102,07)	14,6	12,58 (100)	15,45 (123,1)	13,55 (107,71)
DLP2141	13,8	11,910 (100)	14,105 (118,43)	11,980 (100,59)	13,4	12,070 (100)	14,497 (120,1)	12,155 (103,98)	13,7	11,95 (100)	14,35 (120,1)	12,36 (103,43)
DLP2000	15,5	11,230 (100)	14,465 (128,81)	12,1683 (108,36)	15,1	11,540 (100)	14,102 (122,2)	11,87 (102,86)	15,4	11,96 (100)	14,67 (122,76)	12,53 (104,76)
Primal SM330	13,2	12,180 (100)	14,925 (122,54)	12,503 (102,65)	13,4	12,535 (100)	15,612 (124,6)	13,1025 (104,53)	13,3	12,04 (100)	15,19 (126,16)	13,71 (113,8)

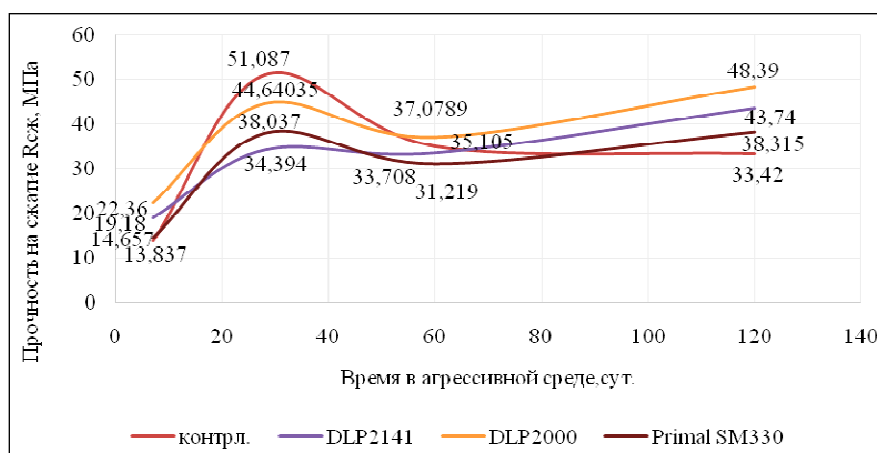
Образцы цементного камня, модифицированные полимерной добавкой DLP2141, спустя 60 суток нахождения в агрессивной среде увеличили свою массу на 3,98%, к 120 суткам этот показатель не изменился.

Образцы цементного камня, модифицированные полимерной добавкой Primal SM330, и образец без добавки, погруженные в агрессивную среду, весь период исследований набирали массу. Спустя 120 суток масса образцов, модифицированных полимерной добавкой Primal SM330, увеличилась на 13,8%, а образцов без добавки – на 7,71%. При этом плотность цементного камня под воздействием агрессивной среды образцов без добавок изменилась: спустя 28 и 60 суток соответственно увеличилась на 1,8 и 11,8% (таблица 2).

Плотность цементного камня, модифицированного добавкой DLP2141, увеличилась на 0,6 и 2,1% соответственно через 28 и 60 суток нахождения в агрессивной среде.

Плотность цементного камня, модифицированного добавкой Primal SM330, увеличилась на 2,7 и 7,6% соответственно спустя 28 и 60 суток нахождения в агрессивной среде.

Через 120 суток нахождения в агрессивной среде показатели плотности у всех исследуемых образцов уменьшились до уровня первоначальных значений до погружения в агрессивную среду.



Влияние агрессивной среды на прочность цементного камня

Результаты эксперимента показали, что спустя 28 суток нахождения в агрессивной среде произошло повышение прочностных характеристик цементного камня как без добавок, так и с полимерными добавками. Данное явление, характеризующееся повышением значений физико-механических свойств в агрессивной среде, получило название «позитивной коррозии», что, возможно, связано с развитием физико-химических процессов, вызывающих уплотнение и кольматацию пор, и подтверждается результатами определения массы и плотности образцов.

Период с 28 по 60 сутки нахождения в агрессивном растворе характеризуется снижением прочности на сжатие – период деградации. Прочность цементного камня без добавок снизилась в 1,8 раза по сравнению с прочностью, набранной в агрессивном растворе через 28 суток. Для цементного камня, модифицированного добавками DLP2141, DLP2000 и Primal SM330, снижение прочности произошло соответственно в 1,11; 1,05; 1,36 раза. Снижение прочности цементного камня с полимерными добавками происходит менее интенсивно по сравнению с цементным камнем без добавок. Можно предположить, что полимеризация усиливает процесс кольматации пор, в результате чего снижается количество отложений малорастворимых веществ и затормаживаются процессы коррозии. За период с 60 по 120 суток прочность начинает снова увеличиваться, по сравнению со значениями в возрасте 60 суток для цементного камня, модифицированного добавками DLP2141, DLP2000 и Primal SM330 и без добавок этот показатель вырос в 1,4; 1,14; 1,17; 1,15 раза соответственно.

Таким образом, по результатам проведенного исследования можно сделать следующие **выводы**:

- в присутствии полимерных добавок DLP2141, DLP2000 замедляется рост значений плотности и происходит снижение значений прочности на сжатие при воздействии на цементный камень агрессивной среды;

- методика испытаний малых образцов по показателям массы, плотности и прочности в раннем возрасте позволила получить сопоставимые результаты по исследуемым параметрам, характеризующим процессы, происходящие в структуре модифицированного цементного камня в условиях сульфатосодержащей среды;

- анализ данных по исследуемым параметрам позволяет утверждать, что полимерные добавки DLP2141, DLP2000 повышают сульфатостойкость цементного камня, так как накопление продуктов

коррозии в структуре модифицированного цементного камня идет менее активно и, как следствие, их деструктивное влияние менее выражено по сравнению с цементным камнем без добавок, что подтверждается показателями массы, плотности и прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обеспечение стойкости бетона в условиях агрессивной среды / Б.Г. Клочко [и др.], 2004. – 188 с.
2. Рязанова, В.А. Обеспечение сульфатной коррозии бетона в условиях направленного влагопереноса / В.А. Рязанова // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, № 3. – С. 45.
3. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – М. : АСВ, 2003. – 192 с.
4. Брыков, А.С. Сульфатная коррозия цементных бетонов / А.С. Брыков // Цемент и его применение. – 2014. – № 6. – С. 96–103.
5. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях / В.В. Кинд. – М.-Л. : Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.
6. Ружицкая, А.В. Влияние условий твердения и характеристик редуцируемых полимерных порошков на свойства цементно-полимерных композиций / А.В. Ружицкая, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. XXIII, № 7(100). – С. 36.
7. Несветаев, Г.В. Влияние добавок-модификаторов на процессы гидратации портландцемента / Г.В. Несветаев, Т.А. Малютина // Строительство-2003 : материалы междунар. конф. – Ростов н/Д : РГСУ, 2003. – 17 с.
8. Anstett, F. Methods of testing cement to sulphate / F. Anstett. – Rev. Mat. Concr., 1923. – 162 p.
9. Miller, D. Specimens of concrete expansion by sulphate solution / D. Miller // Univ. Minnesota. Paper. – 1926. – 625 p.
10. Miller, D. Impact of enlargement on the strength of the specimens / D. Miller. – ASTM Rep., 1943.
11. Jhorvaldson, Y. Value as a measure of the expansion patterns of aggression sulphate environments / Y. Jhorvaldson, R. Larmor // Eng. J. April, 1927.
12. Merriman, J. Accelerated test method for sulphate / J. Merriman // Jort Peck Dam. Spec. 1933.
13. Рекомендации по способам защиты бетона в условиях сульфатной агрессии / М-во транспорта строительства, 1984.

Поступила 17.06.2019

RESISTANCE OF CONSTRUCTION STRUCTURES BASED ON CONCRETE WITH POLYMERIC ADDITIVES TO SULFATE CORROSION

A. LASTOUSKAYA, L. PARFENOVA, SATI RABIH

This article analyzes the existing methods for determining the sulfate resistance of concrete based on cement. The results of the study of concrete resistance by three indicators (weight, density, strength) based on Portland cement modified with polymer additives Primal SM330, DLP2141, DLP2000 in the amount of 3% by weight of cement are obtained. It is shown that a variety of methods for determining the resistance of concrete distort the results and research in this direction remains an urgent topic. The use of concrete based on modified cement allows you to create concrete structures with high strength characteristics in aggressive environments, as well as increase durability.

Keywords: *aggressive environment, sodium sulfate, sulfate corrosion, polymer additives, methods for determining the durability of concrete.*