

Толыпина Н.М., д-р техн. наук, проф.,
Щигорева Е.М., магистрант,
Головин М.В., магистрант,
Щигорев Д.С., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СУЛЬФАТОСТОЙКОСТЬ БЕТОНА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД*

Tolypina.n@yandex.ru

К слабому звену материалов конгломератной структуры относятся контактные поверхности, так как именно они доступны для диффузии агрессивных агентов вглубь материала. Снизить проводимость контактных поверхностей можно путем использования активных заполнителей, которые взаимодействуя с цементной матрицей по различным механизмам, уменьшают проницаемость контактных поверхностей, что повышает долговечность материалов. Химически активные заполнители взаимодействуют с гидроксидом кальция жидкой фазы бетона с образованием гидросиликатов кальция тоберморитовой группы, что колюматрирует контактные поверхности и замедляет (тормозит) диффузию агрессивных компонентов внешней среды вглубь материала. Экспериментальные исследования показали, что активные заполнители положительно влияют на коррозионную стойкость бетона. Авторами, на основе сравнительных исследований установлены преимущества цементных бетонов на химически активном (уртит) заполнителе по сравнению с обычным (кварцевый песок).

Ключевые слова: уртиты, мелкозернистый бетон, сульфатная коррозия, коррозионная стойкость.

Введение. К основным способам повышения долговечности строительных материалов гидратационного твердения относится уменьшение количества алюминатов в цементном клинкере, применение минеральных добавок, связывающих гидроксид кальция, и уменьшение пористости бетона [1–5]. Повысить диффузионное сопротивление проникновению агрессивных ионов можно при помощи активных заполнителей за счет снижения проводимости контактной зоны [6–8]. В нормальных условиях химической активностью по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ жидкой фазы бетона обладают заполнители из вулканических горных пород, шлака и др. Однако, заполнитель из шлака повышает водопотребность бетонной смеси, что приводит к снижению эффекта активного заполнителя [9, 10]. В этой связи вызывает интерес исследование способа повышения коррозионной стойкости бетона благодаря использованию заполнителей на основе уррита. К уникальным свойствам урритов относится то, что они отличаются от апатитонефелиновых руд только количественным соотношением минералов. Ориентировочные запасы урритов в пределах известных апатитовых месторождений Хибинского массива составляют несколько десятков млрд.т.

На основе термодинамических расчетов [11] установлено, что нефелин характеризуется повышенной химической активностью по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащимся в жидкой фазе бетона,

что относит его к химически активным заполнителям. В работе [12] изучена стойкость бетонов на нефелинсодержащем заполнителе в условиях подземных выработок рудников. На основе расчетов [11] установлен ряд сравнительной активности различных минералов как компонентов заполнителей бетонов: нефелин > стеклообразный волластонит > кварц > микроклин > альбит > анортит > кристаллический волластонит. Это показывает, что нефелин обладает повышенной химической активностью по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что явилось основанием для выбора уррита (нефелинсодержащей породы) в качестве химически активного заполнителя. Этому вопросу посвящается данная работа.

Методика. Для исследований коррозионной стойкости использовали образцы $2,5 \times 2,5 \times 10$ см состава Ц:П=1:3, в качестве вяжущего использовали портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н (ЗАО «Белгородский цемент»). После испытаний в агрессивных средах в течение 1, 3, 6 и 12 мес образцы подвергали внешнему осмотру, испытывали на прочность при сжатии и изгибе, определяли состав (РФА) и микроструктуру корродированной зоны (РЭМ) [13, 14]. Эталонном служили составы на Курском кварцевом песке карьера «Майская Заря» с модулем крупности $M_{кр} = 1,65$; полный остаток на сите № 063–16,7 %; содержание пылевидных и глинистых примесей – 1,5 %; насыпная

плотность – 1473 кг/м³; значение удельной эффективной активности естественных радионуклидов – 12,0 Бк/кг.

Основная часть. Минеральный состав уртитов характеризуется постоянством, при этом среднее содержание нефелина составляет 71,3 %, эгирина – 16,4 %, полевого шпата – 6,2 %, сфена – 2,8 %, в небольших количествах присутствуют титаномagnetит, апатит, слюда, содалит,

натролит и др. Содержание в породах SO₃ не более 0,18 %, содержание растворимого кремнезема – 20 ммоль/л, что относит уртиты к нереакционноопасным по отношению к щелочам цемента. Уртит обладает высокими физико-механическими показателями: дробимостью не менее 1200, высокой прочностью при сжатии (160 МПа) и морозостойкостью (не менее 300 циклов), низким водопоглощением (0,17 %).

Фазовый состав уртитов приведен на рис. 1.

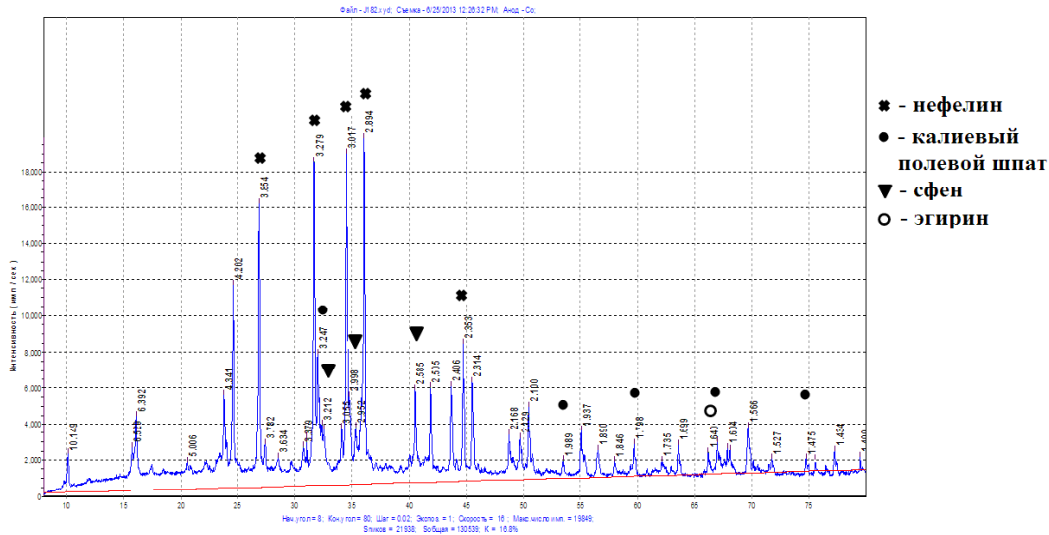


Рис. 1. Рентгенограмма уррита

Рентгенограмма уррита показывает наличие нефелина (3,85; 3,27; 3,01; 2,89; 2,35 Å); калиевого полевого шпата (3,24; 1,98, 1,79 Å); сфена (3,20; 2,59; 2,98; 2,26 Å); эгирина (2,66 Å).

На поверхности уррита содержатся преимущественно положительно заряженные центры, что обусловлено содержанием катионов алюминия в породе. Это приводит к тому, что в зоне контакта формируется в основном прослойка из гидросиликатов кальция с отрицательно заряженной поверхностью, что можно наблюдать на рис. 2, где по контакту заполнителя с цементной матрицей расположен слой гидросиликатного геля толщиной 1–2 мкм (рис. 2).

Из результатов испытаний образцов мелкозернистого бетона следует, что уртиты повышают коэффициент стойкости и прочность бетона, твердеющего в 1 %-м растворе сульфата магния (рис. 3), в сравнении с кварцевым песком.

После 6 мес испытаний прочность при изгибе возрастает на 43 % (R_{изг}), а при сжатии на 46 % (R_{сж}). Раствор MgSO₄ более агрессивен по отношению к бетону на кварцевом песке, при твердении от 3 до 6 мес наблюдалось снижение прочности при изгибе, при этом предел прочности при сжатии не изменился в этом интервале сроков (рис.3). К году испытаний образцы всех составов не имели трещин или других видимых

признаков разрушения. Процесс коррозии в магнезиальных средах сопровождается формированием пленки гидроксида магния на поверхности бетона, за счет взаимодействия MgSO₄ с Ca(OH)₂, диффундирующим к поверхности из бетона. Следует отметить значительную разницу по прочности бетона на уртите и бетона контрольного состава до и после испытаний в растворе MgSO₄. Прочность при сжатии бетона на уртитовом заполнителе превосходила в 2–3 раза, а прочность при изгибе в 1,7–2 раза прочность бетона на кварцевом песке. Коэффициент стойкости составил KС₃₆₀=1,02, что выше 1,3–3,2 раза коэффициента стойкости бетона на кварцевом песке.

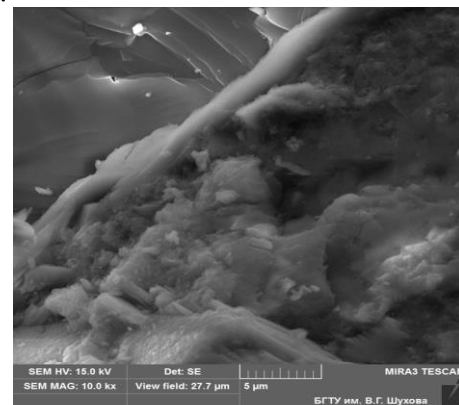


Рис. 2. Контактная зона цементный камень – уртит (180 сут твердения в н.у.)

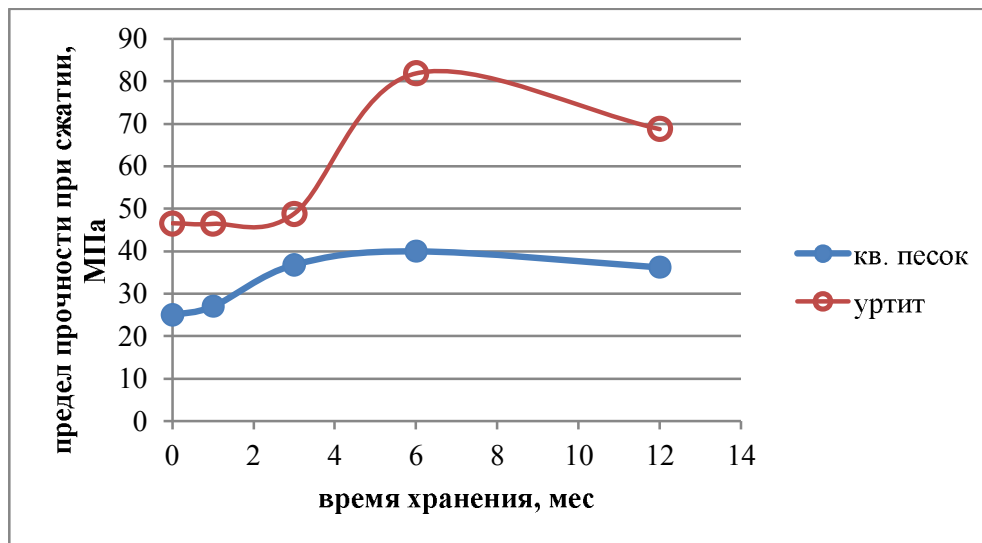
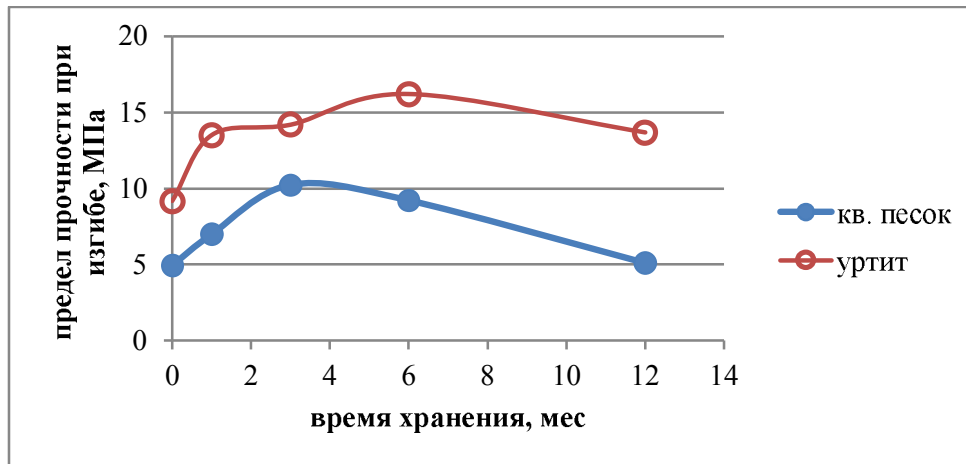


Рис. 3. Кинетика прочности образцов мелкозернистого бетона на уртитовом заполнителе, твердеющего в 1%-ном растворе $MgSO_4$

Рассмотрим рис. 4 (а), где показана частица уррита, а на рис. 4 (б) – участок контактной зоны в корродированном слое, увеличенный в 10 раз. Анализируя микрофотографии можно увидеть, что между частицей уррита и цементным камнем наблюдается прочный контакт, представленный тонким слоем гидратных фаз, образующихся в

результате взаимодействия поверхности заполнителя с гидроксидом кальция. Показано, что контактная зона не подвержена коррозионным процессам из-за слабой проницаемости для агрессивных агентов. При этом трещины, образованные деструктивными коррозионными процессами, образуются в цементном камне, что четко видно на рис. 4 (а).

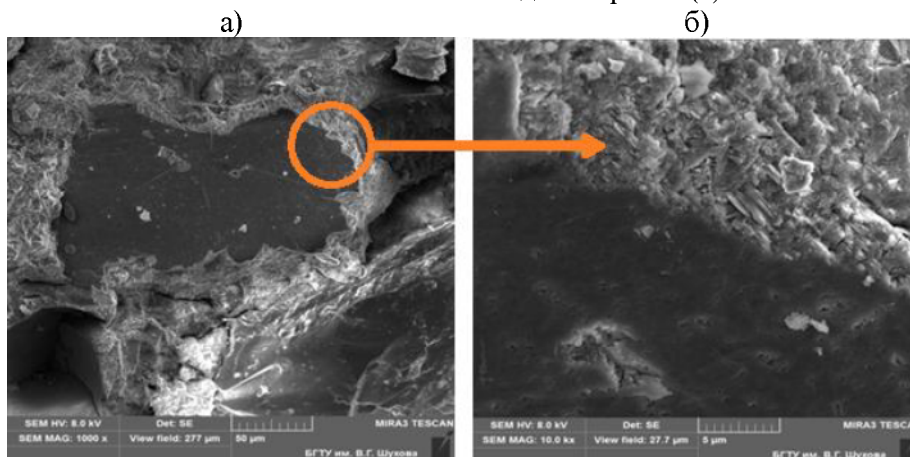


Рис. 4. Контактная зона между уртитом и цементным камнем (р-р $MgSO_4$, 360 сут)

Таким образом, заполнитель из уррита, благодаря повышенной активности по отношению к гидроксиду кальция в сравнении с кварцевым песком, выполняет роль химически активного заполнителя, обеспечивая кольматацию крупнокапиллярных пор на поверхности раздела заполнителей с цементной матрицей бетона, что способствует повышению коррозионной стойкости цементных бетонов.

Выводы. Химически активные заполнители на основе уррита обладают повышенной активностью по отношению к гидроксиду кальция, содержащимся в жидкой фазе бетона, что вызывает кольматацию крупно капиллярных пор и тем самым повышает коррозионную стойкость цементных бетонов в растворах сульфатов натрия и магния.

Коррозионная стойкость мелкозернистого бетона на основе уррита выше в 1,3–2,6 раза, по сравнению с бетоном на кварцевом песке в условиях солевой сульфатной агрессии высокой интенсивности. Это обусловлено снижением проводимости контактных поверхностей между цементной матрицей и заполнителем благодаря химическому сродству породообразующего минерала нефелина к гидроксиду кальция.

Рентгенофлуоресцентный анализ корродированных образцов подтвердил особенности поведения бетонов на активных заполнителях в агрессивных средах. Исследования контактной зоны заполнитель–цементный камень с помощью РЭМ показали, что в бетоне на уррите меньше образуются продуктов коррозии, чем в бетоне на кварцевом песке.

**Работа выполнена в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. Под общей редакцией В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
2. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона. Киев: Оранта. 2004. 301 с.
3. Мюллауэр В., Бедду Р., Хайнц Д. Механизмы воздействия сульфатов на бетон: факторы химической и физической устойчивости // Цемент и его применение. 2013. № 9. С. 34–43.
4. Рахимбаев Ш.М., Смирнова, Е.Н., Хахалева Е.Н. О влиянии минерального состава на кинетику твердения цементного камня // Вклад ученых и специалистов в национальную экономику: сб. науч. тр. Междунар. конф., Брянск: Изд-во БГИТА, 2005. Т. 1. С. 188–191.
5. Рахимбаев Ш.М., Хахалева Е.Н. Закономерности кинетики химической коррозии

камня из портландцемента // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: матер. Междунар. науч.-техн. конф., Пенза: ПГАСА, 2001. Ч. 2. С. 66–68.

6. Хахалева Е.Н. Исследование коррозионной стойкости цементного камня в отходах сахарного производства // Рациональные энергосберегающие конструкции, здания и сооружения в строительстве и коммунальном хозяйстве: сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф., Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. Ч.2. С. 225–228.

7. Хахалева Е.Н. Влияние вида заполнителя на коррозионную стойкость бетона // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова: Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии, посвященного 150-летию В.Г. Шухова: матер. Междунар. конгресса., Белгород: Изд-во «Один Мир». 2003. №5. Ч. 1. С. 162–164.

8. Rakhimbayev Sh.M., Tolykina N.M., Khakhaleva E.N. Ways Of Strengthening Filler Coupling With Cement Concrete Matrix. International Journal of Applied Engineering Research (IJAER). 2015. №10 (24). P.45069–45074.

9. Хахалева Е.Н., Топчиев А.И. Подбор оптимального грансостава заполнителя из доменного шлака для мелкозернистого бетона // Современные проблемы строительного материаловедения: матер. III Междунар. науч.-практ. конф. школы-семинара молодых ученых, аспирантов и докторантов, Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. Ч.1. С. 108–110.

10. Рахимбаев Ш.М., Хахалева Е.Н. Влияние вида заполнителя на коррозионную стойкость бетона в сточных водах, содержащих смеси органических кислот // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2005. № 9. С. 192–194.

11. Рахимбаев И.Ш., Толыпина Н.М. Термодинамический расчет активности в щелочной среде минералов, входящих в состав заполнителей бетонов // Вестник Центрального Регионального отделения: мат-лы Академических науч. чтений «Науч. и инженер. пробл. строит.-технол. утилизации техногенных отходов». Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. Вып.13. С.174–178.

12. Белогурова Т.П., Крашенинников О.Н. Утилизация вскрышных пород Хибинских апатитонефелиновых месторождений в строительстве // Строительные материалы. 2004. №7. С. 32–35.

13. Хахалева Е.Н. Исследование коррозионной стойкости цементного камня в сточных водах предприятий пищевой промышленности // Повышение качества среды жизнедеятельности

города и сельских поселений архитектурно-строительными средствами: сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф., Орел: Изд-во ОрелГАУ, 2005. С. 252–256.

14. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. Методы оценки коррозионной стойкости цементных композитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 3. С.23–24.

Информация об авторах

Толыпина Наталья Максимовна, д.т.н., проф. кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Щигорева Евгения Максимовна, магистрант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Головин Максим Васильевич, магистрант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Щигорев Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в июне 2017 г.

© Толыпина Н.М., Щигорева Е.М., Головин М.В., Щигорев Д.С., 2017

Tolypina N.M., Shigareva E.M., Golovin M.V., Shigarev D.S.
SULPHATE RESISTANCE OF CONCRETE MADE FROM REACTIVE FILLER BASED ON NEPHELINE BEARING ROCKS

The weakest link of the materials conglomerate structures are the contact surface. That is what happens diffusion of aggressive agents into the material. To reduce the conductivity of the contact surfaces it is advisable to use the active fillers, which interact with the cement matrix for the different mechanisms, which reduces the permeability of the contact layer and helps increase the durability of products. Due to the interaction of chemically active fillers with the calcium hydroxide of the liquid phase of concrete formed calcium hydrosilicates tobermorite groups that collateral contact surface, which leads to deceleration (braking) of diffusion of aggressive components of the external environment into the porous material and the corrosion rate. Experimental verification confirmed the positive influence of active fillers on the corrosion resistance of concrete. The authors conducted a comparative study of the corrosion of cement concretes with normal aggregate (quartz sand) and chemically active (Artic).

Keywords: *urtites, fine concrete, sulfate corrosion, corrosion resistance.*

Information about the authors

Tolypina Nataliy Maksimovna, DSc, Professor

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Shigareva Evgeniya Maksimovna, undergraduate

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Golovin Maksim Vasilievich, undergraduate

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Shigarev Dmitri Sergeevich, Research assistant.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in June 2017

© Tolypina N.M., Shigareva E.M., Golovin, M.V., Shigarev D.S., 2017