Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф., Толыпина Н.М., д-р техн. наук, проф., Толыпин Д.А., студент Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СРАВНИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ БЕТОНОВ С ЗАПОЛНИТЕЛЕМ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ И БЕЗ НЕГО

Tolypina.n@yandex.ru

Для сравнительной оценки долговечности бетонов с заполнителем различных размеров и без него использовали расчет на основе уравнений теории переноса. На основе рассчитанных кинетических констант установлено, что с введением мелкого заполнителя, а затем крупного коэффициент торможения процесса карбонизации уменьшается в 10 раз, а начальная скорость коррозии возрастает в 4–5 раз. Таким образом, при переходе от цементного камня к раствору с мелким заполнителем, а затем к бетону степень карбонизации увеличивается. Это свидетельствует о том, что ввод в цементную систему крупного заполнителя резко снижает коррозионную стойкость, так как при этом увеличивается диффузия агрессивных компонентов по контакту заполнителя и цементной матрицы. ементный камень обладает минимальной проницаемостью, поэтому применение порошковых бетонов в агрессивных средах предпочтительнее, чем мелкозернистых.

Порошковые бетонные смеси будут отличаться максимальной способностью к снижению водопотребности по сравнению со смесями на мелком и крупном заполнителе, что способствует повышению коррозионной стойкости изделий и конструкций.

Ключевые слова: порошковые бетоны, диффузия, коэффициент торможения, начальная скорость, углекислая коррозия.

Введение. Снизить проницаемость бетонов для агрессивных компонентов окружающей среды можно путем уменьшения проводимости контактных поверхностей не только за счет рационального выбора вида вяжущего и заполнителя, но и оптимального размера зерен крупного заполнителя. Таким образом, для повышения долговечности бетона при действии на него коррозионно-активных сред следует уделять большое внимание выбору не только вяжущих, но и заполнителей [1-3]. В последние годы в нашей стране и за рубежом уделяют большое внимание разработке и использованию в строительном комплексе так называемых порошковых бетонов, т.е. бетонов без заполнителей [4-5]. В связи с этим возрастает внимание к их долговечности.

Для расчета долговечности строительных материалов по результатам краткосрочных испытаний целесообразно пользоваться ранее разработанными методами [6–7], основанными на диффузионной кинетике гетерогенных процессов. При этом, однако, следует учитывать, что коэффициент диффузии агрессивных агентов не всегда является постоянным в течение всего срока испытаний, поэтому применение квадратичной зависимости для расчета глубины проникновения агрессивного агента в цементный камень может дать неадекватные результаты.

Данная работа посвящена вопросу об ис-

пользовании бетонов без заполнителей в условиях воздействия агрессивных сред на основе расчета кинетических констант коррозии.

Методика. На основе анализа экспериментальных данных авторами установлено, что процессы коррозии описываются различными видами кинетических кривых [8–9]. Для математического описания кинетики коррозии с экстенсивным и интенсивным торможением предложены уравнения:

$$\tau/x = (\tau/x)_{\theta} + k_1 x; \qquad (1)$$

$$\tau/x = (\tau/x)_{\theta} + k_2 \tau; \qquad (2)$$

где τ – продолжительность взаимодействия компонентов цементного цементного камня с внешней средой; x – монотонно меняющийся во времени показатель степени коррозии (изменение вещественного состава цементного камня, глубина проникновения агрессивного агента вглубь материала и т.д.); k_1 , k_2 – коэффициенты торможения процесса. Величина k_1 обратно пропорциональна коэффициенту диффузии, размерность коэффициента $[k_1] = [D^{-1}] = c/M^2$, размерность коэффициента $[k_2] = x^{-1}$. Величина $(\tau/x)_0$ является обратной начальной скорости коррозии u_0 , которая отражает реакционную способность агрессивного агента по отношению к компонентам цементного камня и не связана с диффузионными характеристиками процесса. Уравнение (1) относится к экстенсивному процессу торможения, когда удельное диффузионное сопротивление, то есть сопротивление слоя продукта единичной толщины, не меняется во времени. При этом замедление коррозии обусловлено лишь ростом толщины слоя продуктов реакции. Уравнение (1) изображается прямой линией в координатах $\tau/x = f(x)$.

Уравнение (2) описывает процесс, идущий с интенсивным торможением вследствие возрастания во времени удельного диффузионного сопротивления продуктов реакций из-за процессов уплотнения, рекристаллизации и т.п. Уравнение (2) изображается прямой в координатах $\tau/x = f(\tau)$. Если кривая кинетики коррозии аппроксимируется уравнением (2), то коэффициент диффузии является уменьшающейся во времени величиной.

Основная часть. Наиболее распространенным видом агрессии, которой повсеместно подвергаются бетоны и другие материалы на основе различных вяжущих, является углекислотная. Алексеевым С.Н. и Розенталем Н.К. были проведены фундаментальные исследования в этой области [10–11]. Детально изучены кинетика и механизм взаимодействия углекислоты с компонентами цементной матрицы бетона.

Экспериментальные данные по карбонизации цементных систем [10] были обработаны авторами данной работы при помощи предложенных кинетических уравнений. Это позволило выявить некоторые закономерности влияния состава цементной системы на кинетику процесса, т.е. начальную скорость коррозии и коэффициент торможения во Расчеты времени. показали, что экспериментальные данные по кинетике карбонизации цементного камня, цементнопесчаного раствора и бетона (об. конц. СО2-10 %, отн. вл.-75 %) аппроксимируются линейной функцией в координатах $\tau/l-\tau$ с коэффициентом корреляции 0,98 - 0,99, т.е. наблюдается интенсивное торможение процесса во времени (рис. 1).



Рис. 1. Влияние заполнителя различного размера и В/Ц на начальную скорость (*a*) и коэффициент торможения (б) карбонизации

Анализ рассчитанных кинетических констант показал, что коэффициент торможения процесса уменьшается по мере ввода заполнителя. Наибольший коэффициент торможения имел цементный камень без заполнителя. С ростом В/Ц от 0,4 до 0,44 коэффициент торможения чистого цементного камня уменьшился практически в 2 раза (рис. 1). Там, где отмечен рост начальной скорости коррозии U₀ вдвое (при В/Ц≈0,5...0,6), коэффициент торможения уменьшается в 1,5 раза. Таким образом, при переходе от цементного камня к раствору и бетону степень карбонизации увеличивается. Это обусловлено диффузионными характеристиками цементных систем. Цементный камень обладает минимальной проницаемостью. Ввод мелкого заполнителя, а тем более крупного повышает проводимость контактной зоны, что сопровождается падением коэффициента торможения приблизительно в 10 раз и ростом начальной скорости в 4-5 раз.

На рис. 1 отражен компенсационный эффект, т.е. обратно пропорциональная зависимость между коэффициентом торможения и начальной скоростью при коррозии карбонизации различных цементных систем. Это вызвано тем, что с вводом крупного заполнителя резко увеличивается диффузия агрессивных компонентов по контакту заполнителя и цементной матрицы. Именно контактные поверхности являются слабейшим звеном бетона, поэтому этот вопрос требует самого пристального внимания при исследовании процессов коррозии.

Таким образом, при эксплуатации бетонов в условиях химической агрессии целесообразно использовать порошковые и мелкозернистые бетоны, так как они имеют минимальную начальную скорость и максимальный коэффициент торможения коррозии по сравнению с бетонами на крупном заполнителе.

В работе [12] показано, что проницаемость бетона для агрессивных анионов повышается практически пропорционально увеличению размера зерен крупного заполнителя. Авторы [12] объясняют это разницей в модулях упругости, коэффициентах температурного расширения цементного камня, что приводит к образованию колец напряженности вокруг зерен заполнителя с образованием микротрещин и отслаиваний. Поэтому применение мелкого заполнителя в бетонах способствует снижению проницаемости и повышению коррозионной стойкости изделий и конструкций, по сравнению с крупным заполнителем.

Универсальным и наиболее эффективным способом повышения долговечности бетонов, как показано в работе Розенталя Н.К. [13], является снижение водопотребности бетонной смеси,

что резко замедляет диффузию агрессивных ионов и газов вглубь изделий и конструкций из них. В настоящее время практически все эффективные супер- и гиперпластификаторы (С-3, Мельфлюкс, Sika и др.) являются анионактивными ПАВ. Их разжижающий эффект обусловлен тем, что молекулы ПАВ адсорбируются на имеющихся положительно заряженных активных центрах на гидроалюминатных фаз цементной составляющей бетона. На частицах мелкого и крупного заполнителя, а также тонкомолотых минеральных добавках, несущих отрицательный поверхностный заряд (кв. песок, гранит, кварицитопесчаник и т.п.) олигомерные молекулы традиционных супер- и гиперпластификаторов не адсорбируются, поэтому заполнитель не принимает участия в процессе разжижения бетонной смеси. Следовательно, чем больше содержание в бетоне портландцемента, тем сильнее он подвержен пластификации с помощью современных модификаторов. В этой связи в настоящее время существует проблема разжижения тощих бетонов, у которых очень низкое содержание вяжущего материала. Эти данные приводят к выводу, что порошковые бетонные смеси будут отличаться максимальной способностью к разжижению, и снижению водопотребности по сравнению со смесями на мелком и крупном заполнителе, что будет вносить дополнительный вклад в повышение коррозионной стойкости изделий и конструкций.

Выводы. При эксплуатации бетонов в условиях химической агрессии целесообразно использовать порошковые и мелкозернистые бетоны, так как они обладают низкой проницаемостью по сравнению с бетонами на крупном заполнителе. Применение порошковых бетонов в агрессивных средах предпочтительнее, чем мелкозернистых.

При вводе в порошковые бетоны большого количества тонкомолотых минеральных добавок типа кварцевого песка эффект их разжижения может существенно снизиться. Отсюда следует, что необходимо использовать порошковые технологии с применением тонкомолотых минеральных добавок, в которых содержание отрицательно и положительно заряженных центров сбалансировано. К ним относятся некоторые металлургические шлаки, золы, а также карбонатные породы.

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. Bertron A., Escadeillas G., Duchesne J. Cement pasters alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization // Cem. and Concr. Res. 2004. T.34. № 10. P.1823–1835.

3. Хахалева Е.Н. Влияние вида заполнителя на коррозионную стойкость бетона // Вестник Белгородского государственного технологического университет им. В.Г. Шухова. 2003. № 5. Ч. 1. С. 162–164.

4. Калашников В.И., Гуляева Е.В., Валиев Д.М., Володин В.М., Хвастунов В.М. Высокоэффективные порошково-активированные бетоны различного функционального назначения с использованием суперпластификаторов // Строительные материалы. 2011. № 11.С.44–47.

5. Калашников В.И., Москвин Р.Н., Белякова Е.А., Белякова В.С., Петухов А.В. Высокодисперсные наполнители для порошково-активированных бетонов нового поколения //Системы. Методы. Технологии. 2014. №2(22). С.113–118.

6. Полак А.Ф. Математическое моделирование процесса коррозии бетона в жидких средах //Бетон и железобетон. 1988. № 3. С.30–34.

7. Латыпов В.М., Латыпова Т.В. Математические модели для прогноза защитного действия цементных и комбинированных покрытий // Практика противокоррозионной защиты. 1998. № 2. С. 57–63. 8. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.

9. 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.

10. Алексеев С.Н., Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость конструкций в агрессивной промышленной среде. М.: Стройиздат, 1976. 205 с.

11. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шиссль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах: Совм. изд. СССР–ЧССР– ФРГ М.: Стройиздат, 1990. 320 с.

12. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона // Пер. с нем. А. Тулганова, под ред. П.Кривенко. Киев: Оранта. 2004. 301 с.

13. Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. М.: ФГУП ЦПП, 2006. 520 с.

Информация об авторах

Рахимбаев Шарк Матрасулович, доктор технических наук, профессор 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.

Толыпина Наталья Максимовна, доктор технических наук, профессор 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.

Толыпин Даниил Александрович, студент.

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

Поступила в сентябре 2017 г. © Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М., Толыпин Д.А. 2017

Rakhimbaev S.M., Tolypina N.M., Tolypin D.A. COMPARATIVE DURABILITY OF CONCRETE WITH VARIOUS AGGREGATE SIZES AND WITHOUT HIM

For the comparative assessment of durability of concrete with various aggregate sizes and without it used a calculation based on the equations of the transfer theory. Based on the calculated kinetic constants established that with the introduction of fine aggregate and then the big braking rate of carbonation is reduced by 10 times, and the initial corrosion rate is increased 4–5 times. Thus, the transition from the cement stone and mortar and concrete the degree of carbonation increases. This suggests that the input system in cement coarse aggregate drastically lowers the corrosion resistance, as it dramatically increases the diffusion of corrosive components by contact of the filler and a cement matrix. Cement stone has a minimal permeability, so the use of cored concrete in aggressive environments rather than fine-grained. A universal method of improving the corrosion resistance is the reduction of water demand, with powder concrete mix will be different the maximum ability to reduce water demand compared to the mixtures on the fine and large aggregates, thereby increasing the corrosion resistance of components and structures.

Keywords: powder concretes, the diffusion coefficient of deceleration, initial velocity, carbon dioxide corrosion

Information about the authors Rakhimbaev Shark Matrasulovich, Ph.D., Professor. E-mail: Tolypina.n@yandex.ru Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Tolypina Nataliy Maksimovna, Ph.D., Professor.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Tolypin Daniil Aleksandrovich, Bachelor student.

E-mail: Tolypina.n@yandex.ru Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in September 2017 © Rakhimbaev S.M., Tolypina N.M., Tolypin D.A., 2017