

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Архитектурно-строительный институт

(наименование института полностью)

Центр архитектурных, конструктивных решений и организации строительства

(наименование)

08.04.01 «Строительство»

(код и наименование направления подготовки)

Технология строительного производства

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Повышение коррозионной стойкости бетона в зависимости
от вида вяжущего и заполнителей

Студент

К.В. Санкеева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

к.т.н., доцент В.Н. Шишканова

руководитель

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Содержание

Введение.....	3
1 Коррозия бетонов	7
1.1 Классификация агрессивных сред и принципы получения высококоррозионностойких бетонов	8
1.1.1 Коррозия выщелачивания	12
1.1.2 Кислотная коррозия	14
1.1.3 Сульфатная коррозия.....	17
1.1.4 Щелочная коррозия.....	20
1.2 Способы защиты от коррозии.....	22
2 Методики исследований и характеристики используемых материалов	25
2.1 Свойства используемых материалов.....	25
2.2 Методы экспериментальных исследований	38
2.2.1 Песок, как мелкий заполнитель	38
2.2.2 Добавки	39
2.2.3 Определение оптимального состава бетонной смеси	41
2.2.4 Изучение свойств бетонной смеси	41
2.2.5 Физико – механические свойства бетонов	42
3 Исследование коррозионной стойкости бетона с использованием различных видов вяжущих, заполнителей и цементов.....	46
3.1 Коррозионная стойкость бетона в зависимости от вида заполнителя	46
3.1.1 Сцепление заполнителей с цементным камнем.....	46
3.1.2 Влияние вида заполнителя на коррозионную стойкость бетона	50
3.2 Влияние состава цемента на стойкость цементного камня	60
3.2.1 Коррозия выщелачивания	60
3.2.2 Сульфатная коррозия.....	69
3.2.3 Щелочная коррозия.....	74
3.3 Прогнозирование степени коррозионного повреждения.....	79
Заключение	83
Список используемых источников.....	85

Введение

В современном промышленном, гражданском, транспортном и частном строительстве бетон выступает в роли основного материала для возведения зданий и сооружений. Весьма обширна и область применения бетона – это от плотин гидростанций, несущих и ограждающих конструкций зданий до дорожного полотна и железнодорожных шпал.

Широкую область применения бетонов определили их свойства, такие как высокая прочность, долговечность и простота работ сооружений из бетона. Бетон является универсальным строительным материалом, с его помощью можно создавать конструкции и изделия практически любой формы.

Не смотря простоту приготовления, бетон все-таки является не простым материалом. Его свойства формируются под воздействием множества технологических факторов в процессе твердения, в зависимости от условий эксплуатации, а именно воздействия влаги, перепада температур и агрессивных сред.

Бетон, который обеспечивает безопасную службу зданий на долгий расчетный период, возможно, получить при сочетании благоприятных технологических и эксплуатационных факторов. Но при нарушении целостности одного из звена благоприятных факторов неминуемо досрочное разрушение бетона.

Неверная оценка агрессивных факторов, которые влияют на бетон, зачастую приводит к глобальным проблемам при строительстве крупных инженерных конструкций зданий и сооружений и любых строительных изделий.

Огромное народнохозяйственное значение имеет обеспечение долговечности зданий и сооружений РФ так, например, значительный ущерб экономике страны может нанести коррозия бетона. Для предотвращения коррозии бетона необходимы огромные материальные и технические ресурсы. Разработка эффективных и экономически выгодных методов борьбы с

коррозией бетона происходит медленнее из-за длительности экспериментов, высокой трудоемкости.

Актуальность работы. При помощи рационального выбора вяжущего и заполнителей можно достичь повышения коррозионной стойкости бетона. Минимизировать или полностью ликвидировать проникновение агрессивных компонентов внешней среды можно с помощью добавления вяжущих и заполнителей, которые взаимодействуют с цементной матрицей. Точных научно-обоснованных рекомендаций по применению бетонов с различными видами вяжущих и заполнителей в тех или иных агрессивных средах нет ни в одной технической литературе, ГОСТ, СП.

Механизм и кинетика процессов коррозии могут быть различными – это зачастую не учитывается, так как методы прогнозирования коррозии бетона основаны на уравнениях механизма коррозии с постоянным во времени коэффициентом диффузии. Поэтому проблема повышения коррозионной стойкости бетонов и прогнозирования долговечности материалов и изделий является актуальной сегодня.

Объектом исследования являются способы, с помощью которых можно уменьшить подвержение бетонов к коррозии.

Предметом исследования является выбор вяжущего и заполнителя, способствующих устойчивости бетонов к коррозии.

Целью исследования является анализ существующих способов повышения коррозионной стойкости бетонов в зависимости от вида вяжущего и заполнителей и совершенствование способов для решения проблемы неустойчивости бетонов к коррозии.

Гипотеза исследования состоит в том, что с помощью разработки мероприятий по повышению коррозионной стойкости бетонов, происходит повышение прочности и долговечности бетонных конструкций, увеличивается их эксплуатационный период безопасного использования.

Для достижения поставленной цели определены следующие **задачи исследования:**

1. Анализ проблем и методов повышения коррозионной стойкости бетонов;
2. Подбор оптимальных составов, вяжущих и заполнителей для уменьшения коррозии бетонов;
3. Исследование составов бетонов с высокоактивным метаксаолином, микрокремнеземом, пластификатором Sika ViscoCrete 25RU на прочность и пористость.

Методы исследования: анализ, прогнозирование и эксперимент.

Научная новизна.

1. Данные о применении высокоактивного метаксаолина и микрокремнезема в качестве заполнителя, который позволяет уменьшить процесс коррозии в бетоне и повысить его прочность;
2. Данные об оптимизации состава смеси, которая приводит к замедлению процесса коррозии бетона.

Практическая значимость.

Практическая значимость состоит в разработке эффективного выбора вяжущего и заполнителя для повышения коррозионной стойкости бетона и в дальнейшем применении данного бетона.

Личное участие автора состоит в изучении способов повышения коррозионной стойкости бетонов, проведении экспериментальных исследований и обработка полученных данных.

Апробация результатов исследования. В ходе написания диссертации было опубликовано 2 статьи:

1. Шишканова В.Н., Санкеева К.В. Коррозионная стойкость бетонов в зависимости от вида заполнителя / В.Н. Шишканова, К.В. Санкеева // XIX Международная научно-практическая конференция «Экология и безопасность жизнедеятельности». – 2019.
2. Шишканова В.Н., Санкеева К.В. Исследование влияния метаксаолина на пористость и прочность бетона / В.Н. Шишканова, К.В. Санкеева // XXII

Международная научно-практическая конференция «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии». – 2020.

На защиту выносятся:

1. Анализ влияния вида заполнителя и состава цемента на стойкость бетона к коррозии;
2. Исследование свойств коррозионностойкого бетона с применением различных вяжущих и заполнителей;
3. Расчет прогнозирования степени коррозионного повреждения по результатам краткосрочных испытаний.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, содержит 17 таблиц, 20 рисунков, 54 источника используемой литературы, 5 из которых зарубежных авторов и переведены на русский язык. Основной текст работы изложен на 890 страницах.

1 Коррозия бетонов

Огромное значение имеет обеспечение расчетного срока эксплуатации и долговечности строительных конструкций. Долговечность зданий и сооружений помогает сохранить материальные фонды, так как на практике из-за агрессивного воздействия окружающей среды до $\frac{3}{4}$ построек в различных отраслях народного хозяйства подвергаются преждевременному разрушению строительных конструкций.

На конструкции зданий и сооружений, которые изготовлены из бетона действуют силовые нагрузки и разнообразные внешние факторы – физические и химические. Например, вызвать химическую коррозию могут водные растворы различных веществ, вода, органические вещества в различных агрегатных состояниях.

Физическая коррозия бетона проявляется при смене отрицательных и положительных температур, по переменным высыханием и увлажнением, вследствие чего проявляется усадка и набухание, в порах бетона скапливаются соли при проникании солевого раствора и длительным воздействиям высоких температур.

«Разработка теоретических основ процессов взаимодействия бетонов с агрессивными средами приводит к успешной борьбе с процессом коррозии бетонов и дает возможность обеспечивать необходимую прочность и долговечность бетонных зданий и сооружений. Изучением сложных вопросов коррозии бетона на протяжении многих лет занимались наши крупнейшие ученые А.А. Байков, Н.Н. Лямин, Н.А. Белелюбский, В.И. Чарномский, С.И. Дружинин, А.Р. Шуляченко, В.А. Кинд, В.М. Юнг, Б.Г. Скрамтаев, В.М. Москвин, С.В. Шестоперов и др. русским и советским ученым принадлежит ведущая роль в изучении коррозионных явлений» [26].

1.1 Классификация агрессивных сред и принципы получения высоко коррозионностойких бетонов

При получении высоко коррозионных бетонов следует определять характеристики агрессивной среды и условий, в которых происходят те или иные коррозионные процессы.

В зависимости от физического состояния агрессивные среды подразделяют на газообразные, жидкие и твердые.

Среды подразделяют на неагрессивные, слабоагрессивные, среднеагрессивные и сильноагрессивные в зависимости от интенсивности агрессивного воздействия на бетонные конструкции.

В зависимости от характера воздействия агрессивных сред на бетон среды подразделяют на химические (например, сульфатная, магниевая, кислотная, щелочная и т.п.) и биологические (например, прямое воздействие растений, мхов, грибов, бактерий; биохимическая агрессивность, вызванная жизнедеятельностью микроорганизмов; биохимическая газогенерация и т.п.).

Согласно ГОСТ 31384-2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования» в зависимости от условий воздействия агрессивных сред на бетон среды подразделяют на классы, которые определяют по отношению к конкретному не защищенному от коррозии бетону и железобетону. Классы сред с указанием их индексов по возрастанию агрессивности указаны в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация агрессивных сред

Индекс	Среда эксплуатации	Примеры агрессивных сред эксплуатации
1	2	3
1. Среда без признаков агрессии		
ХО	Для бетона без арматуры и закладных деталей: все среды, кроме воздействия попеременного замораживания-оттаивания, истирания или химической агрессии	Внутри сухих помещений

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
2. Коррозия вследствие карбонизации		
XC1	Постоянно сухая или постоянно сырая среда эксплуатации	Внутри помещений с низкой влажностью или бетон постоянно под водой
XC2	Влажная, иногда сухая	Бетонная поверхность подвергается длительному увлажнению. Большинство фундаментов
XC3	Умеренно влажная (влажные помещения, влажный климат)	Бетон внутри помещений с умеренной влажностью. Бетон на открытом воздухе, но защищен от дождя
XC4	Попеременное увлажнение и высушивание	Бетонная поверхность периодически имеет контакт с водой
3. Коррозия вследствие хлоридов, за исключением морской воды		
XD1	Умеренная влажность	Бетон подвергается воздействию аэрозолей, содержащих хлориды
XD2	Влажная, иногда сухая	Плавательные бассейны. Бетон подвергается действию промышленных вод, содержащих хлориды
XD3	Попеременное увлажнение и высушивание	Покрытия тротуаров, дорог, мостов
4. Коррозия под действием морской воды		
XS1	Воздействие солей, но без прямого контакта с морской водой	Береговые сооружения
XS2	Постоянно находящийся в воде	Фундаменты морских сооружений
XS3	Приливная зона, действие соленых брызг, волн	Части морских сооружений в зоне переменного уровня воды
5. Коррозия, вызванная попеременным замораживанием и оттаиванием		
XF1	Умеренное водонасыщение без антиобледенителей	Вертикальные поверхности зданий и сооружений при действии дождя и мороза
XF2	Умеренное водонасыщение с применением антиобледенителей	Вертикальные поверхности транспортных сооружений
XF3	Сильное водонасыщение без антиобледенителей	Горизонтальные поверхности дорог и других сооружений при действии дождя и мороза
XF4	Сильное водонасыщение (в том числе морской водой) с применением антиобледенителей	Горизонтальные поверхности дорог и мостов, ступени наружных лестниц и др. Зона переменного уровня для морских сооружений при действии мороза

Появление коррозии бетона и дальнейшее её развитие зависят от: состава и свойств агрессивной среды, температуры и скорости обмена среды на поверхности материала, плотности и состава бетонной смеси, напряженного состояния, структуры, толщины и условий взаимодействия материала со средой.

Во всех случаях, оценку агрессивного воздействия окружающей среды на строительную конструкцию следует рассматривать в совокупности всей системы. Важно учитывать количественные и качественные коррозионные потери материалов.

Для конструкций из бетона и железобетона, степень агрессивности среды оценивается изменением внешнего вида и уменьшением прочности. Для армируемых конструкций часто основным признаком, показывающим ее состояние, является глубина карбонизации, наличие в защитном слое депассивирующих ионов и т.д.

Для получения бетонов высокой коррозионной стойкости важно обращать внимание на такие показатели бетонов, как проницаемость, способность цементного камня и заполнителя вступать в химические реакции с компонентами агрессивных сред. Для обеспечения низкой проницаемости коррозионностойкого бетона необходимо: применение водоредуцирующих и гидрофобизирующих добавок, контролирование гранулометрического состава заполнителей и минеральных добавок, обеспечивающих получение структуры бетона с минимальным объемом пор и капилляров, плотной структуры бетона.

Агрессивная среда в пористом теле переносится как вязкое течение под действием давления и капиллярных сил и по механизму диффузионного переноса. Так при снижении пористости бетона относительная доля вещества, переносимая по механизму вязкого течения, уменьшается, и перенос осуществляется диффузией. Объем переносимого вещества уменьшается. В бетонах с микроскопическими порами, основной объем вещества переносится диффузией. Заряд поверхностных пор, зависящий от вещественного состава цементного камня, оказывает влияние на механизм диффузии. Сложнее

осуществляется перенос агрессивных анионов, а именно сульфатов и хлоридов, отрицательный заряд поверхности цементного камня.

Множество агрессивных сред и процессов коррозии сильно затрудняет выбор эффективного метода борьбы с коррозией. Основные виды коррозии, которые выделили на основе результатов изучения характера разрушения эксплуатируемых конструкций:

- «коррозия бетона в результате его взаимодействия с растворами солей аммония, называют аммонийной коррозией;

- коррозия бетона в результате его взаимодействия с кислотами, называют кислотной;

- магниальная коррозия бетона, происходящая в результате взаимодействия цементного камня с растворами магниальных солей;

- радиационная коррозия бетона представляет собой изменение свойств бетона вследствие действия на него потоков ионизирующих излучений;

- сульфатная коррозия бетона, проявляется в результате взаимодействия цементного камня с сульфатами;

- углекислая коррозия бетона проявляется в результате взаимодействия бетона с агрессивной углекислотой, содержащейся в воде;

- коррозия бетона, происходящая в результате взаимодействия бетона с щелочами, называют щелочной;

- карбонизация бетона представляет собой процесс взаимодействия цементного камня с углекислым газом, приводящий к снижению щелочности жидкой фазы бетона;

- коррозия бетона под действием электрического тока в результате электрохимических и электроосмотических процессов, возникающих под действием постоянного или переменного тока, называют электрокоррозией;

- электрохимическая коррозия железобетона, происходящая вследствие того, что арматурная сталь при погружении в раствор электролита начинает корродировать» [31].

Все эти виды коррозии могут протекать под действием природных, промышленных и бытовых сточных вод.

В.М. Москвин выделил основные три вида коррозии бетонов. Рассмотрим более подробно каждый из них.

1.1.1 Коррозия выщелачивания

Первый вид коррозии бетона часто называют физической коррозией. Отличительной чертой этой коррозии представляется растворение и выщелачивание, то есть вынос гидроксида кальция $Ca(OH)_2$. Разложение силикатов и алюминатов кальция со снижением прочности бетона начинается вследствие понижения содержания гидроксида кальция в жидкой фазе бетона до критических значений. Воздействие на бетон пресных вод влечет за собой коррозию первого вида. Скорость повреждения бетона является важной при оценке коррозионной стойкости бетона в пресных водах. Разработки НИИЖБ показали, что в условиях коррозии I вида при свободном омывании поверхности бетона чистой водой глубина повреждения бетона за длительные промежутки времени составляет несколько миллиметров. «Так, в плотине ГЭС глубина разрушения бетона вследствие выщелачивания (в отсутствие замораживания и оттаивания) за 50 лет была ограничена тонким наружным слоем растворной части бетона. Обнажена лишь наружная поверхность зерен крупного заполнителя. Похожая степень повреждения обнаружена в подводной части железобетонных опор мостов на севере. После 50-70 лет эксплуатации глубина разрушения бетона железобетонных колонн резервуаров чистой воды станций водоподготовки составила около 10 мм. Не превышающее 10 мм повреждение бетона от выщелачивания обнаружено в подводной зоне после 70 лет эксплуатации шлюза на Волге. В то же время обследования аналогичных резервуаров в Уфе показало, что в условиях периодического заполнения и опорожнения резервуаров за 40-70 лет эксплуатации бетон марок по водонепроницаемости W2-W4 вследствие выщелачивания извести в слое

толщиной 10-20 мм утратил защитное действие по отношению к стали; развивается коррозия стальной арматуры» [34].

Исследования показали, что повреждение бетона в указанных условиях для массивных конструкций из бетона малозначимо и представляет опасность лишь для тонкостенных конструкций, имеющих малую толщину защитного слоя.

При длительной фильтрации воды сквозь трещины в бетоне возникает опасность возникновения коррозии. Снижение в трещине величины pH происходит из-за вынесения гидроксида кальция $Ca(OH)_2$. Электрохимическая коррозия может быть вызвана прогрессивной транспортировкой кислорода к поверхности стальной арматуры, фильтрующейся водой.

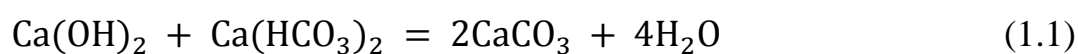
Выщелачивание 15-30% гидроксида кальция снижает прочность более чем на 50%. Белые пятна/подтеки на поверхности бетона могут так же говорить о коррозии первого вида.

После вымывания и снижения концентрации гидроксида кальция начинается разложение гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция. В результате выщелачивания пористость цементного камня повышается, а прочность снижается.

Ускорить процесс первый вид коррозии путем действия мягкой воды или воды под напором на цементный камень.

Так, например, при потере 10% CaO цементным камнем, прочность снижается на 10%, при потере 20% CaO – на 25% соответственно, а при 33% CaO – полное разрушение.

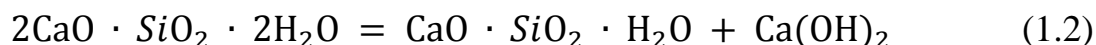
Жесткая пресная вода вызывает упрочнение структуры из-за кристаллизации соли углекислого кальция (карбоната) в порах согласно реакции (1.1):



Упрочнение в начальный период может оказаться эффективнее снижения прочности от растворения кристаллического $Ca(OH)_2$. Упрочнение в

начальный период эксплуатации конструкции прямо пропорционален от содержания негидратированного цемента.

При вымывании значительной части $Ca(OH)_2$, концентрация кислоты поровой жидкости уменьшается и дальше возможны процессы гидролитического распада $Ca(OH)_2$, в основном C-S-H (II), сопровождающиеся уменьшением их основности согласно реакции (1.2):



Так происходит значительное ослабление гидросиликатного каркаса цементного камня, а $Ca(OH)_2$, который образовался, вымывается водой, оставляя поры и пустоты.

Содержание растворенных веществ в воде может привести к появлению химической коррозии, помимо физической. Одновременное воздействие данных видов коррозий может привести к скоротечному разрушению материала. Химическую коррозию подразделяют на углекислотную, магниезальную и сульфатную.

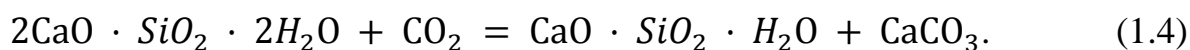
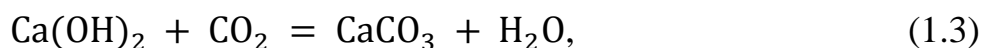
1.1.2 Кислотная коррозия

Второй вид коррозии бетона, называют кислотной или магниезальной коррозией. Большинство проявлений коррозии II вида является коррозия бетона в растворах кислот. Портландцемент принципиально нестойк в кислотах, однако при малой концентрации кислоты скорость разрушения бетона может быть небольшой. Чаще всего такая среда типична для различных промышленных предприятий. Встретить такой вид коррозии можно при кислотном поражении бетонных коллекторов сточных вод в городской инфраструктуре. В таких сооружениях сероводородная газовая среда является благоприятной для развития аэробных тионовых бактерий. Эти бактерии выделяют серную кислоту с концентрацией 5-20%, используя сероводород в

жизненном цикле, вследствие чего бетон разрушается, образуя соответствующие соли.

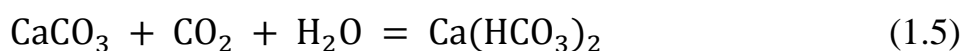
От проницаемости бетона, насыщенности кислоты и уникальностей образующих на поверхности кальциевых солей зависит то, насколько быстро будет развиваться коррозия.

Диоксид углерода CO_2 , растворенный в воде вызывает действие углекислотной коррозии на цементный камень. Само по себе действие CO_2 на бетон не опасно, напротив положительно сказывается на долговечности. При помощи реакций (1.3) и (1.4) карбонизации портландита и декальцинации высокоосновных гидросиликатов кальция:



Коррозионная стойкость увеличивается в результате образования плотной массы из водостойких карбонатов и гидросиликатов кальция и уменьшения пористости бетона.

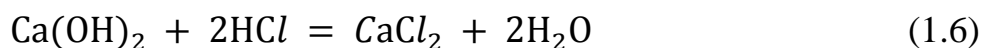
При воздействии на бетон подземных вод, содержащих углекислоту, а именно растворенную углекислоту высокой концентрации возникает углекислотная коррозия. Повышенная концентрация CO_2 может возникнуть при продолжительном взаимодействии воды с порами, трещинами, пустотами, концентрированных углекислым газом. Карбонат кальция переходит в водный раствор в виде гидрокарбоната при действии воды, содержащей более 20 мг/л CO_2 , на бетон. После чего выносится водой на поверхность согласно реакции (1.5):



Пористость, возникающая, как и при физической коррозии, приводит к снижению прочности бетона и разрушению самих изделий.

В растворах любых кислот, при $pH < 7$ можем проследить за ускоренным процессом кислотной коррозии бетона. Исключение поликремниевая и кремнефтористоводородная кислоты. Скорость коррозии, в растворах соляной кислоты с кислотностью 1, бетонов марки по проницаемости W4 может достигать 60 мм в год. А происходит это, потому что агрессивное воздействие кислот на бетоны высоких марок по водонепроницаемости значительно ниже, чем с обычными плотными бетонами.

В первую очередь происходит разрушение портландцемента под действием кислых вод по реакции (1.6):



При повышенной кислотности раствора происходит разложение всех компонентов цементного камня, вплоть до полного перехода в раствор кальция, алюминия и железа в виде растворимых хлоридов и образованием геля кремниевой кислоты по реакциям (1.7), (1.8), (1.9):



Так происходит полное разрушение цементного камня и бетона, потому что портландцементный камень не является кислотостойким материалом. Таким образом, в агрессивных кислотных средах необходимо применять иные вяжущие, например, кислотоупорный цемент.

В зонах с повышенной опасностью контакта с кислотами должны использоваться другие вяжущие вещества, например, кислотоупорный цемент на основе жидкого стекла.

«Исследования, выполненные в НИИЖБ, показали, что кислые болотные воды Среднего Приобья содержат гуминовые кислоты – до 200 мг/л (а именно

фульвокислоту) и агрессивную углекислоту – до 50 мг/л. При одновременном воздействии отрицательных температур такие болотные воды обладают средней степенью агрессивности по отношению к бетону марки по водонепроницаемости W4» [34].

1.1.3 Сульфатная коррозия

Сульфатная коррозия является одним из наиболее распространенных видов солевой коррозии. Бетон на гипсосодержащем заполнителе подвергается внутренней сульфатной агрессии с момента его затворения, в результате возникает самоупругение, причем тем больше, чем больше гипса в заполнителе и в цементе. Внешней сульфатной коррозии бетон, может быть, подвергнут, если в цементном камне содержится большое количество C_3A , взаимодействующий с ионами SO_4^{2-} грунтовой воды, образует этtringит и приводит к разрушению из-за направленного роста кристаллов. Очевидно, что содержание гипса в заполнителе и цементе в достаточном количестве для быстрого связывания в этtringит все количество C_3A , имеющееся в цементе, то для последующей внешней сульфатной агрессии бетона уже нет возможностей.

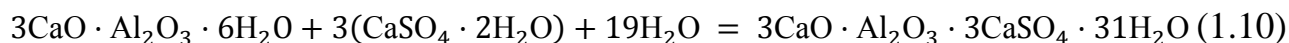
Данный вид коррозии наблюдаем при использовании заполнителей с гипсом или воздействии растворов сульфатов.

В природных и промышленных водах часто содержатся сульфаты, которые вступают в обменную реакцию с гидроксидом кальция, тем самым образуя гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Цементный камень разрушается под давлением кристаллов двуводного гипса.

В природе весьма широко представлены сульфатно-хлоридно-магнезиальные среды. Морская вода, которая воздействует на бетон морских сооружений, представляет один из наиболее типичных представителей данных сред.

Возможны разные виды коррозии при воздействии на бетон минерализованной морской воды. Например, взаимодействие аниона SO_4^{2-} с

катионом кальция Ca^{2+} происходит образование кристаллического двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данный гипс слабо растворим в воде, но из-за роста кристаллов влечет появление трещин в порах и механического напряжения. В случае малого количества анионов SO_4^{2-} в воде возможна другая реакция (1.10):

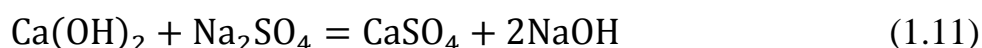


В результате последней реакции образуется этtringит $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Именно этtringит и таумасит $\text{Ca}_6 [\text{Si}(\text{OH})_6]_2 (\text{SO}_4)_2 (\text{CO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ привлекли внимание исследователей. Этtringит в 2,5 раза больше по объему кристаллов исходного гидроалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что способствует возникновению значительных растягивающих усилий в стенках пор и капилляров – под влиянием этих усилий они разрушаются и образуются трещины.

В начале XX века строители столкнулись с проблемой разрушения бетонов от данного вида коррозии. В морских сооружениях бетон на портландцементе растрескивался, и прослеживалась белая масса из крупных кристаллов в трещинах. Причиной разрушения являлось образование гидросульфалюмината в цементном камне.

При строительстве морских сооружений, промышленных предприятий, где присутствуют агрессивные сточные или грунтовые воды, необходимо учитывать воздействие сульфатной коррозии.

Содержание сульфата натрия в воде влечет за собой реакции (1.11) гидрата окиси кальция:



Далее образуется гидросульфалюминат кальция ввиду взаимодействия образовавшегося сульфата кальция и гидроалюмината.

Рассмотрим под микроскопом кристаллы гидросульфатоалюмината кальция на рисунке 1.1. Кристаллы напоминают собранные вместе тонкие иглы в виде звездочек.

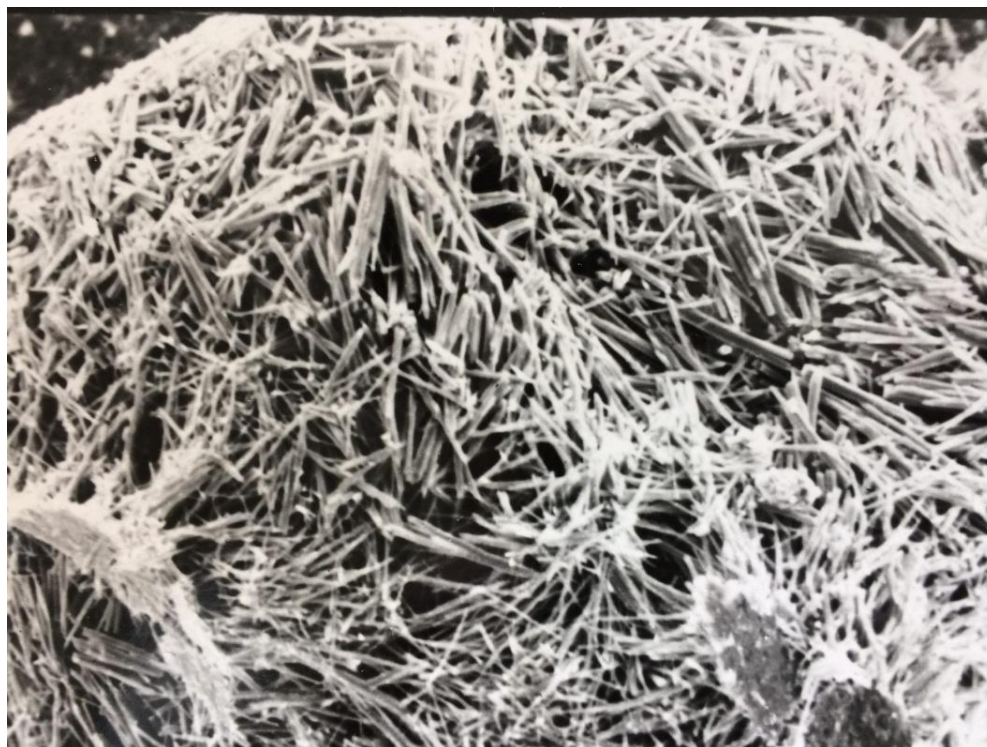


Рисунок 1.1 – Тонкие игольчатые кристаллы гидросульфатоалюмината кальция

Значение кислотного показателя агрессивной среды напрямую зависит от того как будет действовать сульфаты. Во время твердения бетона при повышенной температуре, коррозия III вида ослабевает, потому что происходит снижение концентрации извести в порах бетона, образуется в основном моносльфатная форма гидросульфатоалюмината. Далее данная форма может перейти в трехсульфатную с увеличением объема из-за присоединения дополнительного количества воды. В конструкциях прослеживается повреждение бетона вследствие образования этtringита в начальный период твердения бетона при температуре около 90°C. Цемент считается сульфатостойким, если при чрезмерном введении гипса. К сульфатостойким цементам относят глиноземистый и гипсошлаковый.

Таумасит возникает в более поздние сроки не зависимо от температурного режима. Сульфаты, карбонат-ионы, поступающие в бетон из подземных вод, углекислого газа и минеральных добавок, участвуют в образовании таумасита. Таумасит может заменить эттрингит при наличии карбонат-ионов. Эттрингит и таумасит достаточно сложно различить даже на рентгенограмме, несмотря на светочувствительный материал аппаратуры. В настоящее время таумасит изучен недостаточно. По мнению Й. Штарк, К. Бальмони, К. Зайфарт таумасит образуется в уже возникших трещинах в бетоне: «Нельзя считать доказанным образование трещин в бетоне от воздействия, образующегося таумасита».

Для предупреждения сульфатной коррозии бетона используют плотные бетоны на специальном сульфатостойком портландцементе с низким содержанием $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и других.

1.1.4 Щелочная коррозия

Данный вид коррозии может протекать в двух формах, при действии щелочей:

1. на затвердевший цементный камень;
2. в составе цемента.

Сода и поташ при кристаллизации расширяются в объеме и разрушают цементный камень. Они образуются под влиянием углекислого газа в порах бетона, при насыщении его раствором щелочи, например, едкого натрия или калия, и последующего высыхания.

Щелочная коррозия возникает вследствие внутренних процессов между компонентами бетона. Реакционноспособные модификации кремнезема встречаются в составе заполнителей для бетона, в особенности в песке. Данным модификациям кремнезема относят: опал, халцедон и вулканическое стекло. Данные модификации при нормальной температуре вступают в реакции со щелочами цемента, что впоследствии приводит к разрушению бетона. В

результате щелочной коррозии на поверхности зерен реакционноспособного заполнителя образуются набухающие, студенистые отложения белого цвета, трещины, вспучивание и шелушение поверхности бетона.

Рассмотрим дополнительную информацию о материалах, применяемых для изготовления цементов стойких к щелочной коррозии – это реакционноспособные оксид кальция CaO и диоксид кремния SiO_2 в клинкере.

Оксид кальция CaO может образовывать гидросиликаты или гидроалюминаты кальция при соответствующих условиях.

Из общего содержания оксида кальция вычитают ту часть, которая связана с измеренным количеством диоксида углерода CO_2 в карбонате кальция CaCO_3 и с измеренным количеством оксида серы (VI) SO_3 в сульфате кальция CaSO_4 , за вычетом количества SO_3 , связанного со щелочами.

Часть диоксида кремния SiO_2 в клинкере после обработки клинкера соляной кислотой переходит в раствор при кипячении с гидроксидом калия KOH .

Содержание реакционноспособного SiO_2 определяют вычитанием нерастворимого остатка после экстракции HCl и KOH из общего количества SiO_2 .

Применяют портландцемент с содержанием щелочей не более 0,6 % в пересчете на $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ и вводят в цемент химически связывающие минеральные добавки, такие как диатомит, трепел при наличии в заполнителе реакционноспособного кремнезема.

В соответствии с ГОСТ 26633 «Бетоны тяжелые мелкозернистые. Технические условия» допустимое содержание в заполнителях аморфных разновидностей диоксида кремния, растворимого в щелочах не более 50 ммоль/л.

При строительстве зданий и сооружений необходимо сначала определить характер возможного действия среды на бетон, а после проанализировать и осуществлять необходимые меры по предотвращению коррозии.

1.2 Способы защиты от коррозии

Методы повышения коррозионной стойкости бетона приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Методы повышения коррозионной стойкости бетона

№ п/п	Виды защиты от коррозии	Описание
1	Первичная	Данный вид защиты от коррозии заключается в выборе конструктивных решений, материала конструкции или в создании его структуры с тем, чтобы обеспечить стойкость этой конструкции при эксплуатации в соответствующей агрессивной среде.
2	Вторичная	Защита, заключающаяся в нанесении защитного покрытия, пропитке и применении других мер, которые ограничивают или исключают воздействие агрессивной среды на бетонные и железобетонные конструкции.
3	Специальная	Защита, заключающаяся в осуществлении технических мероприятий, не упомянутых в перечислениях 1) и 2), но позволяющих защитить бетонные и железобетонные конструкции и материалы от коррозии.

К мерам первичной защиты относится применение добавок, повышающих коррозионную стойкость бетонов и их защитную способность по отношению к арматуре, закладным деталям и соединительным элементам. Кроме того применение бетонов, стойких к воздействию агрессивной среды, снижение проницаемости бетонов и соблюдение дополнительных расчетных и конструктивных требований при проектировании бетонных и железобетонных конструкций, тоже относится к методам первичной защиты.

К числу вредных добавок для бетонов относятся те, которые способствуют образованию легкорастворимых веществ, например, сахар, образующий легкорастворимый кальциевый сахарит и др. Морская вода

является агрессивной средой для бетона из обычного цемента из-за возможности обменного образования кальциевых соединений с растворами солей легкорастворимых соединений.

При выборе цемента для бетонов следует руководствоваться следующими положениями:

– не применять пуццолановый портландцемент в зоне переменного уровня грунтовых вод;

– не допускать концентрации ионов в районе 300 мг/л в сульфатных водах для предотвращения сульфоалюминатной коррозии портландцемента;

– в сульфатных водах применять сульфатостойкий портландцемент или сульфатостойкий пуццолановый портландцемент.

Вторичная защита применяется в случаях, если защита от коррозии не может быть обеспечена мерами первичной защиты. Вторичная защита, как правило, требует периодического возобновления.

К мерам вторичной защиты относится защита поверхностей бетонных и железобетонных конструкций:

1) лакокрасочными, толстослойными (мастичными) покрытиями при воздействии жидких сред, при непосредственном контакте бетона с твердой агрессивной средой;

2) оклеечной изоляцией, применяемой при воздействии жидких сред, в грунтах;

3) обмазочными и штукатурными покрытиями;

4) облицовкой штучными или блочными изделиями;

5) уплотняющей пропиткой поверхностного слоя конструкций химически стойкими материалами;

6) обработкой гидрофобизирующими составами;

7) обработкой препаратами – биоцидами, антисептиками, с помощью данных препаратов устраняют грибковые образования на бетоне. Биоциды проникают в структуру бетона, и заполняют микротрещины и поры.

Данные методы повышения коррозионной стойкости бетона можно применять везде, где есть необходимость в защите бетона от коррозии. Для увеличения срока службы строительных конструкций и защиты от коррозии необходимо учитывать характеристику агрессивной среды, а именно вид и концентрацию агрессивного вещества, частоту и продолжительность агрессивного воздействия. Помимо этого необходимо обратить внимание на: климатические условия района строительства, результаты инженерно-геологических изысканий, предполагаемые изменения степени агрессивности среды в период эксплуатации здания или сооружения, механические и термические воздействия на конструкцию. Важными данными для проектирования защиты от коррозии являются условия эксплуатации: температурно-влажностный режим в помещениях, вероятность попадания на строительные конструкции агрессивных веществ, наличие, количество и состав пыли, в особенности пыли, содержащей соли.

При действии нескольких различных агрессивных сред необходимо определять зоны их действия и степень агрессивности, в случае если есть обоснование по особому проекту, то защита назначается комплексной.

Выводы по первой главе:

В первой главе была изучена классификация агрессивных сред, рассмотрены факторы влияющие на развитие коррозии и проблемы, которые влекут за собой разрушение бетонных конструкций. Изучены первичные и вторичные методы борьбы с коррозией.

2 Методики исследований и характеристики используемых материалов

2.1 Свойства используемых материалов

Портландцемент

В лаборатории «Центра архитектурных, конструктивных решений и организации строительства» «Архитектурно – строительного института Тольяттинского государственного университета проводилась экспериментальная часть диссертационной работы.

В эксперименте исследовали бетоны, для изготовления которых в качестве вяжущих использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Б М500 Д0 (ООО «Холсим (Рус)», г. Вольск, Саратовская область) (рис.2.1), который был выбран согласно ГОСТ 31108 – 2016 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515 – 2013 «Цементы. Общие технические условия».

Цемент быстротвердеющий – цемент, который отличается повышенной прочностью на третьи сутки твердения. Химический состав сырьевых материалов должен быть более однородным, применяемых для производства быстротвердеющего цемента и высокопрочного цемента. Необходимо обратить внимание на качество полученной муки сырьевых материалов, она должна быть весьма тонкой. В таблице 2.1 можем ознакомиться с основными характеристиками цемента.

Таблица 2.1 – Характеристики цемента ЦЕМ I 42,5 Б

№ п/п	Наименование	Значение
1	2	3
1. Технические и строительные свойства цемента		
1	Предел прочности при сжатии, 2 суток	22,9 МПа
2	28 суток	42,5 МПа
3	Начало схватывания, мин	180

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
4	Конец схватывания, мин	235
5	Удельная поверхность, м ² /кг	400
6	Тонкость помола, проход через сито № 008, %	97,2
7	Содержание вспомогательного компонента (опока), %	3,3
2. Химический состав цемента, %		
1	Оксид кальция CaO	65,8
2	Оксид кремния SiO ₂	21,8
3	Оксид алюминия Al ₂ O ₃	5,01
4	Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	4,26
5	Оксид магния MgO	1,21
6	Оксид серы (VI)	0,41
7	Щелочные оксиды (в пересчете на Na ₂ O)	0,78
3. Минералогический состав клинкера (расчетный), %		
1	Трехкальциевый силикат (C ₃ S)	61,5
2	Двухкальциевый силикат (C ₂ S)	16,3
3	Трехкальциевый алюминат (C ₃ A)	6,1
4	Четырехкальциевый алюмоферрит (C ₄ AF)	12,9



Рисунок 2.1 – Портландцемент Вольский Holcim M500

При производстве цемента применяется портландцементный клинкер. В нем суммарное содержание трехкальциевого и двухкальциевого силикатов

(3CaO·SiO₂+ 2CaO·SiO₂) составляет не менее 67% массы клинкера, а массовое отношение оксида кальция к оксиду кремния (CaO/SiO₂) – не менее 2,0. Содержание оксида магния (MgO) в клинкере не должно быть более 5,0% массы клинкера.

Мелкий заполнитель

Для осуществления эксперимента использовали природный Волжский песок в качестве мелкого заполнителя. Песок был выбран согласно ГОСТ 8736 – 2014 «Песок для строительных работ. Технические условия». Проанализируем в таблице 2.2 гранулометрический состав природного Волжского песка.

Таблица 2.2 – Гранулометрический состав природного Волжского песка насыпной плотностью 1470 кг/м³

№ сита, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	< 0,16	
Частный остаток, %	0,41	0,39	1,17	30,03	65,9	2,1	100,0
Полный остаток, %	0,42	0,79	2,01	31,48	98,52	100,0	

Модуль крупности Волжского песка по формуле равен:

$$M_{кр} = \frac{0,42+0,79+2,01+31,48+98,52}{100} = 1,332$$

В соответствии с ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия» природный Волжский песок по значению модуля крупности M_k , указанным в таблице 1 ГОСТ 8736-2014 относят к группе песка очень мелкий модуль крупности M_k 1,0 до 1,5. Использование Волжского песка

снижает водопотребность коррозионнстойкой бетонной смеси и повышает ее воздухоовлечение [12].

Природный Волжский песок изображен на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Природный Волжский песок

«Важное отличие зерновых составов природного и дробленого песков заключается в том, что дробленые пески могут быть получены практически любого зернового состава. Правильный выбор дробильного оборудования и режимов его работы, позволяют получать дробленые пески любого, необходимого для технологии бетонных работ, зернового состава. Это существенное преимущество дробленых песков перед обычно применяемыми природными. Еще одним положительным свойством дробленых песков является высокая однородность зернового состава. Эти положительные факторы позволяют свести до минимума отрицательное влияние формы зерен дробленых песков» [46].

Решающим фактором пластичного и затвердевшего бетона является удобоукладываемость смеси. Ухудшение свойств цементно-песчаного раствора происходит из-за избытка цементного теста, увеличивая тем самым усадку,

ползучесть, образование трещин и понижение долговечности. Необходимо регулировать состав зернового песка, связывающего поверхность и пустотность материала.

Высокоактивный метакраолин

В своих экспериментах мы использовали высокоактивный метакраолин в качестве микронаполнителя.

Для модификации бетонов метакраолин является высокоактивной пуццолановой добавкой.

Метакраолин – это искусственно изготовленная пуццолановая добавка, обладающая наибольшей активностью имеющихся на рынке активных минеральных добавок. Это связано с физическими и химическими свойствами метакраолина, такими как гранулометрия и высокое содержание глинозема. Благодаря специальной технологии обжига и дальнейшего помола метакраолин обладает высокими эксплуатационными характеристиками при проектировании составов и производстве смесей. Частицы метакраолина по форме представляют собой образования среднего размера 1-2 микрона пластинчатой формы. Такие частицы гораздо меньше частиц портландцемента и хорошо достаивают его гранулометрию. Данный факт положительно влияет на эксплуатационные характеристики бетонных смесей. Происходит улучшение пластичности смеси, увеличение тиксотропных свойств, что значительно облегчает работу с данными составами.

Молотый метакраолин представляет собой светлый порошок рисунок 2.3. Такой оттенок порошка позволяет вводить добавку в светлые цементы и добиться необходимого цвета готового цементного порошка. При добавлении метакраолина цвет цемента становится более насыщенным и ярким.

Модификация структуры бетона, его уплотнение достигается с помощью применения ВМК. Говоря о высоком содержании глинозема в метакраолине, необходимо отметить о связующей способности, способной связывать известь, которая присутствует в цементе. При сравнении метакраолина с другими добавками можно заметить, что он способен связать гораздо больше извести,

что показывает его значительную пуццолановую активность. Отметим, что глинозем обладает свойством также связывать щелочи, которые содержатся в портландцементе. Данное свойство защищает бетон от выщелачивания, то есть силикатно-щелочных реакций и выделения щелочей на поверхности готового изделия. Повышение плотности бетона, водонепроницаемости, стойкости к коррозии и повышение долговечности происходит с помощью уплотненной структуры бетона в виду введения ВМК.

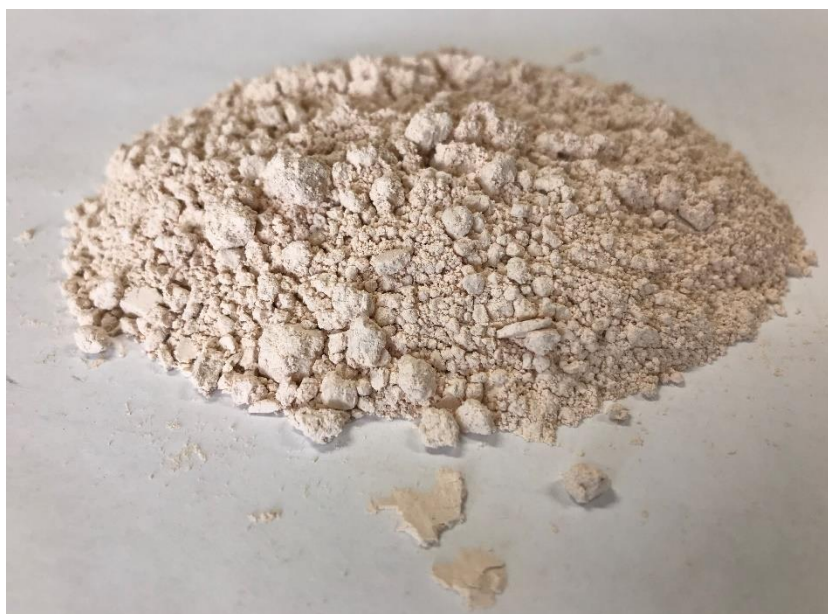


Рисунок 2.3- Метакаолин

В таблице 2.3 приведены химические, физические характеристики и гранулометрический состав метакаолина.

Таблица 2.3 – Характеристики метакаолина

№ п/п	Свойство	Значение
1	2	3
1. Гранулометрический состав		
1	Наибольший размер частиц (d_{99}), %	78-83

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3
2	Наибольший размер частиц (d_{50}), %	8-12
3	Остаток на сите 008, %	0,08
4	Остаток на сите 004, %	2
5	Массовая доля частиц размером меньше 20 мкм, %	> 90
2. Химический состав		
1	Потери при прокаливании при 1000 °С	1,1
2	Массовая доля оксида кремния SiO_2 , %	51,4
3	Массовая доля оксида калия (K_2O), %	> 1,1
4	Массовая доля оксида железа Fe_2O_3 , %	0,8
5	Массовая доля оксида кальция (CaO), %	> 0,2
6	Массовая доля оксида алюминия Al_2O_3 , %	> 42
3. Физические свойства		
1	Насыпная плотность (в уплотненном состоянии), кг/м^3	550
2	pH водной суспензии, ед.	6,5
3	Влажность, %	< 0,5
4	Пуццоланическая активность, мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$	> 1000
5	Удельная поверхность, г/см^2	12000 – 13000
6	Насыпная плотность (в рыхлом состоянии), кг/м^3	450

Метакаолин не способен заменить цементный клинкер полностью, не смотря на свои вяжущие свойства. Концентрация метакаолина должна быть строго определенной и зачастую не превышает 8% от массы цемента. Такое количество метакаолина позволяет достичь необходимого результата и одновременно сохранить прочность бетонных изделий на должном уровне [43].

В процессе ранее проведенных экспериментальных исследований (К.В. Никитиной «Совершенствование способов уменьшения водопоглощения цементно-содержащих материалов») высокоактивный метакаолин в

мелкозернистую бетонную смесь добавлялся в количестве 5, 8, 10 и 15% от массы цемента. При этом использовали бездобавочный портландцемент ЦЕМ I 42,5 Б в качестве вяжущего и природные Камский и Волжский пески в качестве мелкого заполнителя, а в качестве суперпластификатор Sika ViscoCrete 25RU.

«Введение МТК в мелкозернистую бетонную смесь должно производиться в строго определенных дозировках, не превышающих 8% от массы цемента. Превышение установленной дозировки МТК приводит к резкому снижению прочности мелкозернистых бетонов» [47].

Преимущественная процентное содержание метаксаолина от портландцемента в составе коррозионностойкого бетона, равна 8%; благодаря этому в бетоне обеспечивается максимальная прочность при сжатии (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Значения прочности бетона с добавлением метаксаолина в состав бетонной смеси

№ п/п	Количество МТК, % от массы цемента	Предел прочности при сжатии, МПа		
		7 суток	28 суток	в водонасыщенном состоянии
1	0	36,1	46,2	42,0
2	5	39,3	57,1	52,5
3	8	43,4	58,2	54,1
4	10	38,2	52,4	47,1
5	15	42,5	56,4	45,2

Таким образом, высокоактивный метаксаолин положительно влияет на свойства цементной смеси, что способствует получить экономические выгоды, которые связаны с частичной заменой клинкера и частичным или полным отказом от использования суперпластификаторов.

Микрокремнезем

Для улучшения свойств коррозионностойкого бетона и уменьшения расхода вяжущего в диссертации М.Н. Путиловой «Исследование и оптимизация состава мелкозернистого бетона» был применен микрокремнезем, с помощью которого можно уплотнить структуру бетона, взаимодействуя с гидроксидом кальция, и способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция, что позволяет получить бетоны высокой прочности [50]. Кроме того, микрокремнезем увеличивает срок службы конструкций из коррозионностойкого бетона. Гранулометрический состав 0,1 микрона – это в 100 раз меньше среднего размера зерна цемента. В среднем водородный показатель водной взвеси микрокремнезема 7,74.

«Происходит увеличение водопотребности вяжущего по нормальной густоте с 25 до 29 % при введении микрокремнезема в портландцемент 10-30% от массы цемента. При этом для равнопластичных бетонных смесей ($OK=Const$) сокращается расход цемента до 30%, тогда как такое же количество МК в бетонной смеси того же состава, но при постоянном расходе цемента – увеличивает пластичность по ОК в 4 раза» [51].

Поверхность частиц микрокремнезема гладкая, сферической формы рисунок 2.4. Диоксид кремния в аморфной форме является основным компонентом отхода. Рассмотрим в таблице 2.5 химический состав микрокремнезема.



Рисунок 2.4 – Микрокремнезем

Таблица 2.5 – Характеристики микрокремнезема

№ п/п	Компонент	Значение
1. Химический состав		
1	SiO ₂	90-92 %
2	Al ₂ O ₃	0,6-0,8 %
3	Fe ₂ O ₃	0,4-0,7 %
4	CaO	0,4-0,9 %
5	MgO	0,8-1,0 %
6	Na ₂ O	0,6-0,8 %
7	K ₂ O	1,2-1,4 %
8	C	0,9-1,2 %
9	S	0,2-0,3 %
2. Физические свойства		
1	Цвет	Серый
2	Насыпная плотность (в неуплотненном состоянии)	0,17-0,20 т/м ³
3	Насыпная плотность (в уплотненном состоянии)	0,4-0,7 т/м ³
4	Влажность	1,4 %
5	Удельная поверхность	200000-300000 см ² /г

«Микрокремнезем способствует уменьшению расхода цемента до 200 – 450 кг/м³, обладает высокой прочностью на сжатие 60 – 80 МПа и выше 80 МПа для бетонов, повышает антикоррозионную стойкость, снижает водонепроницаемость на 50%, что повышает долговечность бетонов.

Как и все пуццолановые материалы, микрокремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция Ca(OH)₂ [50], освобождаемой при гидратации портландцемента для образования вяжущих соединений. Очень высокая чистота и мелкость МК способствует более эффективной и быстрой реакции. При надлежащем рассеивании тысячи реактивных сферических микрочастиц окружают каждое зерно цемента, уплотняя цементный раствор, заполняя пустоты прочными продуктами гидратации и улучшая сцепление с заполнителями. Степень пуццолановой активности зависит от содержания

реактивного кремнезема, но на практике между двумя видами материала с высоким содержанием кремнезема существует довольно незначительное различие. МК может обеспечить прочность на сжатие, намного превышающую прочность обычных бетонов, и здесь ограничивающим фактором является только прочность заполнителя» [4].

«Эффект заполнения пор, создаваемый пуццолановыми сферическими микрочастицами, способствует значительному уменьшению капиллярной пористости и проницаемости бетона. Фактически непроницаемый бетон можно получить при умеренном содержании МК и сравнительно низком содержании обычного портландцемента. Поскольку МК оказывает большее влияние на проницаемость, чем на прочность, бетон с содержанием МК всегда будет гораздо менее проницаемым, чем бетон эквивалентной прочности на обычном портландцементе» [4].

«Таким образом, следует отметить универсальность добавки МК как дисперсии, влияющей на тиксотропные свойства системы, через изменение протяженности структурных элементов – цепочек и их перехода при контактных взаимодействиях в пространственные каркасные ячейки. Это условие соответствует минимальным значениям межфазного натяжения при максимальном развитии граничных поверхностей, что предполагает существование большого числа точечных коагуляционных контактов вплоть до создания предельно наполненной системы, в которой коллективный переход к сцеплению в ближнем порядке вызывает резкое упрочнение. Такой этап гидратообразования с коллоидацией кремнеземных частиц, за счет которых формируются пространственные упаковки, приводит к самоармированию твердеющей цементной системы композита» [29].

Пластификатор

Суперпластифицирующая и суперводоредуцирующая добавка Sika ViscoCrete 25RU относится к комплексным уплотняющим добавкам для жестких бетонных смесей. С помощью данной добавки возможно повышение ранней и конечной прочности, долговечности и водонепроницаемости бетона, а

также малый расход цемента при неизменных характеристиках бетона. Добавку используют при производстве изделий из цветных, серых изделий, в то время сама добавка представляет собой бесцветная жидкость, которую необходимо добавлять непосредственно в воду или растворенной в воде. Добавление в сухую смесь – недопустимо. Что касается требований к добавке по ТУ 2493-009-13613997-2011, то они удовлетворяются.

Данную суперпластифицирующую и суперводоредуцирующую добавку Sika ViscoCrete 25RU применяют при производстве высококачественного товарного бетона, изготовлении долговечных бетонов с высокими требованиями по прочности, водонепроницаемости, морозостойкости, трещиностойкости, коррозионной стойкости и устойчивости к истиранию, при изготовлении тротуарной плитки, бордюров и бетонных камней применяют суперпластифицирующую и суперводоредуцирующую добавку Sika ViscoCrete 25RU.

Основные характеристики Sika ViscoCrete 25 RU:

- на водной основе модифицированных поликарбокстилатных эфиров;
- уменьшение воды в составе смеси до 40%;
- плотность (при 20 град. С): 1,070 – 1,085 кг/дм³;
- интенсивный набор прочности бетона на времени сохранения подвижности бетонной смеси до 80 минут;
- возможность изготовления высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонных смесей;
- возможность изготовления железобетонных изделий с высокой ранней прочностью;
- повышение стойкости бетонов к химическим и механическим воздействиям;
- уменьшение деформаций усадки и ползучести бетонов;
- отсутствие в составе веществ, вызывающих коррозию, например, хлоридов;
- показатель pH: 4,0 – 6,0;

– рекомендуемая дозировка: 0,3 – 1,6 % жидкой добавки от массы цемента.

Проанализируем достоинства данной суперпластифицирующей и суперводоредуцирующей добавки Sika ViscoCrete 25RU:

1. повышение прочности и плотности изделий;
2. повышение формуемости, связности, уплотняемости;
3. уменьшение расхода цемента;
4. снижение амортизации формообразующей оснастки;
5. быстрая формовка и доводка поверхности;
6. высококачественная лицевая поверхность;
7. снижение налипания бетона;
8. минимальное количество брака;
9. понижение капиллярного водопоглощения;
10. высокая морозостойкость.

Технические характеристики пластификатора приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Технические характеристики

№ п/п	Характеристики	Описание
1	Основа добавки	Смесь сурфактантов и сополимеров насыщенных углеводородов.
2	Внешний вид	Жидкость прозрачно-белого цвета
3	Дозировка	0,2 – 1,0 % от массы цемента
4	Плотность	1,00 – 1,01 кг/дм ³ (при 20°С)
5	Показатель рН	5,0 – 7,0
6	Особые отметки	Недопустимо введение пластификатора в сухую бетонную смесь до добавления воды. Не подвергать замораживанию для сохранения её свойств. В случае применения замороженной добавки, необходимо проведение дополнительных лабораторных испытаний. Добавку следует перемешивать до однородной массы в течение 1 минуты.

2.2 Методы экспериментальных исследований

2.2.1 Песок, как мелкий заполнитель

Согласно методикам, ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний» и ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия» оценивались качество и свойства мелкого заполнителя.

Зерновой состав определяют путем отсева песка на стандартном наборе сит. Набор сит по ГОСТ 6613 и сита с круглыми отверстиями диаметрами 10; 5 и 2,5 мм. Аналитическую пробу песка массой не менее 2000 г высушивают до постоянной массы. Высушенную до постоянной массы пробу песка просеивают через сита с круглыми отверстиями диаметрами 10 и 5 мм.

Просеивание производят механическим или ручным способами. Продолжительность просеивания должна быть такой, чтобы при контрольном интенсивном ручном встряхивании каждого сита в течение 1 мин через него проходило не более 0,1 % общей массы просеиваемой навески.

При механическом просеивании его продолжительность для применяемого прибора устанавливают опытным путем. При ручном просеивании допускается определять окончание просеивания, интенсивно встряхивая каждое сито над листом бумаги. Просеивание считают законченным, если при этом практически не наблюдается падения зерен песка.

Определим по итогам эксперимента:

– частный остаток на сите по формуле (2.1):

$$a_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m_i – масса остатка на данном сите, г;

m – масса просеиваемой навески, г.

– полный остаток на каждом сите по формуле (2.2):

$$A_i = a_{2,5} + a_{1,5} + \dots + a_i, \quad (2.2)$$

где $a_{2,5}$, $a_{1,5}$, a_i – частные остатки на соответствующих ситах;

– модуль крупности песка определяют по формуле (2.3):

$$M_k = \frac{A_{2,5} + A_{1,5} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,16}}{100}, \quad (2.3)$$

где $A_{2,5}$, $A_{1,5}$, $A_{0,63}$, $A_{0,315}$, $A_{0,16}$ – полные остатки на сите с круглыми отверстиями диаметром 2,5 мм и на ситах с сетками 1,5, 0,63, 0,315, 0,16 мм.

Установление насыпной плотности.

Насыпную плотность определяют путем взвешивания песка в мерных сосудах.

Программа испытаний.

Песок насыпают совком в предварительно взвешенный объемом 1 дм³ с заранее определенной массой пустого сосуда с высоты 10 см от верхнего края до образования над верхом цилиндра конуса. Конус без уплотнения песка снимают вровень с краями сосуда металлической линейкой, после чего сосуд с песком взвешивают.

Подсчет насыпной плотности песка по формуле (2.4):

$$\rho_n = \frac{m_1 - m}{V}, \quad (2.4)$$

где m_1 – масса мерного сосуда с песком, кг;

m – масса мерного сосуда;

V – вместимость сосуда, м³.

2.2.2 Добавки

Качество и свойства добавок определяют в соответствии с ГОСТ 30459 – 2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и

оценка эффективности» и ГОСТ 24211 – 2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия».

Путем отбора точечных проб и последующего составления из них объединенной пробы отбирается средняя проба для экспериментального определения количественных и качественных свойств. Минимум две точечные пробы отбирают от порошковых добавок из любых точек массы добавки.

«Материалы, применяемые для приготовления смесей, бетонов или растворов, должны соответствовать нормативным или техническим документам на эти материалы и иметь документ о качестве.

Добавки должны иметь документ о качестве, подтверждающий их соответствие всем нормируемым показателям качества, регламентируемым в нормативном или техническом документе, по которому производится и применяется добавка конкретного вида.

Добавки следует вводить в смеси основных составов в соответствии с требованиями нормативных или технических документов на добавки конкретных видов. Сыпучие водонерастворимые добавки вводят в основные составы в сухом виде, после чего сухая смесь с добавкой должна быть тщательно перемешана до подачи в нее воды.

Испытание добавок, повышающих прочность.

Эффективность действия добавок, повышающих прочность бетонов и растворов, оценивают по увеличению прочности образцов основных составов по сравнению с контрольным.

Испытание гидрофобизирующих добавок.

Эффективность действия гидрофобизирующих добавок оценивают по степени уменьшения водопоглощения бетонов и растворов основных составов по сравнению с контрольным составом и по гидрофобизирующей способности добавок» [14].

2.2.3 Определение оптимального состава бетонной смеси

Для исследования способов повышения коррозионной стойкости бетонов в зависимости от вида, вяжущего и заполнителей в качестве заполнителей применяются высокоактивный метаксаолин, микрокремнезем, а в качестве добавки в бетонную смесь была использована суперпластифицирующая и суперводоредуцирующая добавка Sika ViscoCrete 25RU. В состав жесткой бетонной смеси добавляли высокоактивный метаксаолин в количестве 8% от массы цемента, а микрокремнезем 10% и 20%.

В соответствии с ГОСТ 27006 – 86 «Бетоны. Правила подбора состава» были подобраны оптимальные составы бетонной смеси.

Оптимизация состава бетона определяется расчетно-экспериментальным методом, который включает в себя:

1. Формирование состава с исходных данных, таблиц, графиков и формул;
2. Подбор состава методом пробных замесов;
3. Определение фактического расхода материалов, из которых будет состоять 1 м³ бетона, исходя из расхода составляющих самого оптимального замеса, учитывая объем замеса.

2.2.4 Изучение свойств бетонной смеси

До изготовления образцов, необходимо произвести оценку подвижности бетонной смеси в соответствии с ГОСТ 10181 – 2014 «Смеси бетонные. Методы испытаний».

Подвижность бетонной смеси оценивают по осадке конуса (ОК), отформованного из бетонной смеси.

Для данного эксперимента необходимые инструменты: конус, металлическая линейка, загрузочная воронка, кельма, прямой металлический гладкий стержень диаметром 16 мм, длиной 600 мм с округленными концами.

Конус устанавливают на гладкий лист и заполняют бетонной смесью марок П1, П2 или П3 через воронку в три слоя одинаковой высоты. Каждый слой уплотняют штыкованием металлическим стержнем в нормальном конусе 25 раз, в увеличенном – 56 раз. Конус во время заполнения и штыкования должен быть плотно прижат к листу. После уплотнения бетонной смеси снимают загрузочную воронку, избыток смеси срезают кельмой вровень с верхними краями конуса и заглаживают поверхность бетонной смеси. Процедуру от заполнения конуса до его снятия необходимо проделать за 3 минуты. Осадку конуса определяют, укладывая гладкий стержень на верх конуса и измеряя расстояние от нижней поверхности стержня до поверхности бетонной смеси с погрешностью не более 0,5 см.

Готовую смесь укладывают в металлические формы, заранее смазанные техническим маслом для простоты последующей распалубки. После производят уплотнение бетонной смеси на виброплощадке, покрывают влажной тканью для того, чтобы исключить испарение влаги на них. Температура помещения, в котором выдерживаются образцы, должна быть в пределах $t=20\pm 5$ °С [42]. По прошествии 24-ех часов образцы извлекают из форм, после чего выдерживают их в камере для твердения в течение 7, 14 и 28 суток при нормальных условиях ($t=20\pm 5$ °С, относительная влажность воздуха – 95 ± 5 %). Образцы в камере нормального твердения не должны орошаться водой. Допускается хранение образцов под слоем влажного песка, опилок или других систематически увлажняемых гигроскопичных материалов.

2.2.5 Физико – механические свойства бетонов

Одними из главных методов испытаний является определения предела прочности коррозионностойкого бетона на сжатие и на растяжение. Образцы бетона были изготовлены и испытаны партиями. Образцы испытывались на прочность при сжатии, пористость и коррозионную стойкость.

Перед изготовлением образцов для испытаний, необходимо произвести оценку подвижности бетонной смеси в соответствии с требованиями ГОСТ 10181-2014 «Смеси бетонные. Методы испытаний». Показателем, характеризующим подвижность бетонной смеси служит осадка конуса (ОК).

«Готовую бетонную смесь загружают в стандартный конус, установленный на металлический поддон. Перед испытанием конус и все приспособления очищают и протирают влажной тканью. Загрузку бетонной смесью производят в три слоя, штыкуя каждый слой 25 раз. Конус во время наполнения должен быть плотно прижат к поддону. После уплотнения бетонной смеси ее избыток срезают вровень с верхним краем конуса» [16]. Инструментальная погрешность испытания составляет не более 0,5 см.

Далее конус плавно снимают с бетонной смеси и определяют осадку ОК по формуле (2.5).

$$OK = \frac{D_1 + D_2}{2}, [\text{мм}] \quad (2.5)$$

где D_1 – максимальный диаметр расплыва, мм;

D_2 – диаметр расплыва в перпендикулярном направлении, мм.

После определения ОК, приготовленную смесь укладывают в кубические, металлические формы с размером ребра 70 мм и покрывают влажной тканью для того, чтобы исключить испарение влаги из них. Температура помещения, в котором выдерживаются образцы, должна быть в пределах $t=20\pm 5$ °С. По прошествии суток образцы извлекают из форм, после чего выдерживают их в камере для твердения в течение 7,14 и 28 суток при нормальных условиях ($t=20\pm 5$ °С, относительная влажность воздуха - 95 ± 5 %). Образцы в камере нормального твердения не должны орошаться водой. Допускается хранение образцов под слоем влажного песка, опилок или других систематически увлажняемых гигроскопичных материалов.

Одним из главных методов испытаний является определения предела прочности коррозионностойкого бетона на сжатие. Предел прочности при

сжатии $R_{сж}$ образцов определяли разрушающим методом, при помощи гидравлического пресса с нагрузкой 125 и 250 т. по формуле (2.6) согласно ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам», руководствуясь следующими требованиями. Нагрузка на образцы прикладывалась плавно без резких скачков.

$$R_{сж} = \frac{P_{разр}}{F}, \quad (2.6)$$

где: $P_{разр}$ – разрушающая сжимающая сила, МПа;

F – первоначальная площадь образца в $см^2$, равная среднему арифметическому площадей обеих опорных граней, округленная до 0,1 $см^2$.

Гидравлический пресс, применяемый во время исследований, изображен на рисунке 3.7.

Пористость бетонных образцов определяют в соответствии с ГОСТ 12730.4 – 78 «Бетоны. Методы определения показателей пористости».

Полный объем пор в % определяют по формуле (2.7):

$$P_{п} = \left(\frac{\rho_{\delta} - \rho_0}{\rho_{\delta}} \right) \cdot 100, \quad (2.7)$$

где ρ_{δ} – плотность измельченного в порошок бетона, определенная при помощи пикнометра;

ρ_0 – плотность сухого бетона.

Истинную плотность образца определяют путем измерения массы единицы объема измельченного высушенного материала.

Объем открытых капиллярных пор бетона в % определяют по формуле (2.8):

$$P_0 = W_0, \quad (2.8)$$

где W_0 – объемное водопоглощение бетона, %.

Водостойкость образцов характеризуется коэффициентом размягчения, который представляет собой отношение прочности в водонасыщенном состоянии к прочности в сухом состоянии. Коэффициент размягчения вычисляют по формуле (2.9):

$$K_p = \frac{R_{нас}}{R_{сух}}, \quad (2.9)$$

где $R_{нас}$ – предел прочности при сжатии образцов, насыщенных водой, Мпа;
 $R_{сух}$ – предел прочности при сжатии сухих образцов, Мпа.

Выводы по второй главе:

1. Установлены и описаны основные методы экспериментальных исследований;
2. Определены материалы, применяемые в экспериментальных исследованиях и изучены их свойства;
3. Проведена оценка влияния добавок и пластификатора на свойства и прочность бетона.

3 Исследование коррозионной стойкости бетона с использованием различных видов вяжущих, заполнителей и цементов

3.1 Коррозионная стойкость бетона в зависимости от вида заполнителя

3.1.1 Сцепление заполнителей с цементным камнем

Усиление сцепления заполнителя с цементным камнем является важным фактором долговечности, физико-механических свойств и повышения коррозионной стойкости бетонов. При сцеплении заполнителя с цементным камнем происходят определенные явления, которые могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от состава соприкасающихся фаз, способа формования и условий твердения бетона. К положительным явлениям можно отнести упрочнение структуры бетона, а к отрицательным образование дефектов структуры цементного камня. Контактная зона в растворах и бетонах является слабым местом структуры в особенности при технологии, когда не предусмотрены специальные меры для повышения сцепления заполнителей с цементным камнем. Хорошее сцепление бетона гарантирует благоприятное влияние разгрузки цементного камня и повышение прочности бетона [21].

Контактной зоной является микрообъем, ограниченный двумя концентрическими поверхностями, которые проходят в зерне заполнителя и в объеме цементного камня на определенном расстоянии от поверхности контакта. В поле действия данного расстояния почти не сказывается взаимное влияние соприкасающихся фаз. Состав контактной зоны, контактные слои: цементного камня, заполнителя и поверхность раздела между ними. При химическом взаимодействии поверхность раздела размыта, а контактный слой цементного камня представляет собой диффузный промежуточный слой, осуществляющий непрерывный переход от вяжущего к заполнителю.

Поверхность раздела представляет собой многослойную систему из продуктов гидратации цемента, пор, негидратированных частиц цемента. Кроме того, поверхность раздела состоит из различных слоев по плотности, структуре и составу контактного слоя, промежуточного слоя и слоя, переходного к цементному камню. Контактный слой портландцемента 2-3 мкм. Слой состоит в основном из ориентированных определенным образом относительно поверхности зерен заполнителя кристаллов этtringита и небольших кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ось которых строго перпендикулярна поверхности заполнителя. Далее контактный слой соединяется с довольно пористым, состоящим из кристаллов этtringита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и содержащим некоторое количество геля CSH, промежуточным слоем толщиной 5–10 мкм, а последний переходит в более плотный переходный слой толщиной также примерно 5–10 мкм. Контактный слой и поверхность зерен заполнителя связывается за счет физических и химических сил сцепления. Но контактная зона может быть различной по содержанию продуктов гидратации и структуре в зависимости от природы заполнителя. В работе Ицкович С.М. отмечается, что пониженное содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может быть при наличии известнякового заполнителя в промежуточной зоне, а повышенное содержание при использовании кварцита [20].

Факторы, которые влияют на прочность сцепления цемента с заполнителями:

- степень чистоты поверхности зерен заполнителей;
- характер поверхности зерен заполнителей;
- химико-минералогический состав зерен заполнителей;
- прочность цементного камня;
- влагосодержание бетона к моменту испытания.

При увеличении прочности цементного камня происходит увеличение прочности сцепления. И наоборот при увеличении влагосодержания бетона прочность сцепления цементного камня с заполнителем уменьшается.

Глинистые и пылевидные частицы увеличивают водопотребность бетонных смесей и уменьшают его сцепление с цементным камнем.

В работе Н.М. Толыпиной говорится о том, что максимальная прочность бетонов наблюдается при толщине связующего $(R-r)/r=0,2-0,25$ вокруг зерен крупного заполнителя. «Собственные деформации усадки и расширения могут играть как положительную, так и отрицательную роль. При правильном проектировании состава и условий формирования искусственного строительного конгломерата они могут приобретать исключительно высокую прочность, уникальные деформативные свойства и коррозионную стойкость» [45].

К основным способам усиления сцепления заполнителей с цементным камнем является применение активных заполнителей, которые взаимодействуя с цементной матрицей, уменьшают проводимость контактной зоны агрессивных компонентов. Классификация активных заполнителей при твердении бетона в нормальных условиях приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Классификация активных заполнителей

№ п/п	Тип активного заполнителя	Пример
1	Химически-активные заполнители	заполнители из доменного гранулированного и топливного шлаков, глиежа, перлита, нефелинсодержащих пород
2	Активные заполнители повышенной пористости поверхностных слоев	керамзит, разновидности известняка с повышенной пористостью, бетонный лом

Химически-активные заполнители реагирует в нормальных условиях с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащимся в капиллярно-пористой среде изделий с образованием гидросиликата кальция (C-S-H), что сопровождается срастанием заполнителей и цементной матрицы и полной ликвидацией зазоров между ними.

Благодаря активным заполнителям повышенной пористости поверхностных слоев на ранних стадиях твердения бетона происходит

проникновение наиболее дисперсных фракций вяжущего на глубину по крайней мере десятков микрометров внутрь заполнителя и образование дополнительных связей цементной матрицы бетона с поверхностью последнего. Это существенно уменьшает проницаемость контактного слоя и способствует усилению сцепления, увеличению силы отрыва цементного камня от заполнителя и росту долговечности изделий.

При автоклавной обработке заполнители приобретают свойства активного заполнителя и ведут себя, как химически-активные заполнители к ним относятся: кремнезем, кварц, полевой шпат, слюды (основные компоненты гранита), а также минералы доменного гранулированного шлака.

«Необходимо отметить, что некоторые заполнители из указанных типов активно взаимодействуют с супер- и гиперпластификаторами, вызывают их адсорбцию на своей поверхности, и благодаря этому снижают водопотребность бетонной смеси. Это усиливает обжатие заполнителей цементной матрицей бетона и повышает трещиностойкость ее под воздействием атмосферных факторов и внешних нагрузок» [45].

В диссертационной работе Н.М. Толыпиной отражено, что «в контактной зоне с заполнителями кислого состава (кварцевый песок, кварцитопесчаник, гранит) происходит отложение гидратных соединений, имеющих преимущественно положительный заряд поверхности: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидроалюминатные фазы, тогда как у заполнителя с преобладанием положительно заряженных активных центров: мрамор, известняк, нефелин – в поверхностной зоне формируется в основном слой отрицательно заряженных гидратных фаз – гидросиликатов кальция» [45].

Следовательно, бетоны на заполнителе с положительно заряженными активными центрами (мрамор, известняк и т.п.), где переходная зона содержит преимущественно гидросиликаты кальция (C-S-H), которые несут отрицательный заряд поверхности, будут иметь повышенную коррозионную стойкость при коррозии выщелачивания, сульфатной.

Повышенная коррозионная стойкость таких бетонов осуществляется благодаря медленному выносу ионов кальция в окружающую среду из-за отрицательно заряженных слоев гидросиликатов кальция и кремнекислоты. При кислотной агрессии происходит образование кольматанта из кремнекислоты в контактном слое из гидросиликатов кальция. Повышение коррозионной стойкости в растворах солей магния, атмосферостойкость происходит при заполнителе гранита, тогда в контактной зоне кристаллизуется портландит. При воздействии газообразного диоксида углерода, портландит в переходном слое благоприятствует для создания плотного малопроницаемого слоя, по сравнению с гидросиликатом кальция. Усугубить коррозионные процессы может гидроксид кальция, который при растворении может привести к появлению сквозных каналов.

Таким образом, в зависимости от свойств агрессивной среды можно правильно выбрать состав заполнителя по знаку его электроповерхностного заряда.

3.1.2 Влияние вида заполнителя на коррозионную стойкость бетона

Химический состав цемента и плотность бетона являются важными характеристиками коррозионной стойкости бетона. Долговечность коррозионностойкого бетона зависит от вида вяжущего, водоцементного отношения, плотности и сцепления между цементным камнем и заполнителем. Взаимодействие между цементным камнем и заполнителем может основываться на механических явлениях, химическом взаимодействии и явлении эпитаксии, при котором кристаллы новообразований закономерно нарастают на заполнителе.

Первый вид коррозии практически не зависит от видов заполнителей, потому что они нерастворимы. Но применение высокопористых зерен с открытыми сообщающимися порами приводит к повышению проницаемости бетона. Благодаря проницаемости бетона ускоряется процесс выщелачивания.

К данным материалам относят шлаковую пемзу, известняк ракушечник. Усиление коррозии второго вида происходит при образовании растворимых соединений заполнителем.

«В составе заполнителей для бетона, в гравии и песке, встречаются реакционноспособные модификации кремнезема: опал, халцедон, вулканическое стекло, различные кремнистые сланцы. Они вступают при обычной температуре в разрушительные для бетона реакции со щелочами цемента» [19]. Реакционноспособные минералы, способные реагировать со щелочами, могут содержаться в изверженных, осадочных и метаморфических горных породах. Перечень горных пород приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Горные породы, содержащие минералы, способные реагировать со щелочами

№ п/п	Горные породы	Минералы, реагирующие со щелочами
1	2	3
Изверженные горные породы		
1	Граниты Гранодиориты	Кварц с деформированной решёткой волнистого погасания, полевошпатовые выветрелые минералы, открытые контакты зёрен
2	Риолиты Дациты Андезиты Трахиаандезиты Базальты	Силикатные стёкла или базальтовые стёкла в разной степени девитрифицированные, тридимит, кристобалит, опал
3	Обсидианы Вулканические: туфы, шлаки Ретиниты Кварцевый порфир Перлиты	Стёкла с большим содержанием кремнезёма, более или менее расстеклованные, часто с микротрещинами
Осадочные горные породы		
1	Песчаники Кварциты Грауваки Кварцевые сланцы Силициты	Кремнезёмистый цемент, плохо закристаллизованный. Филлитовые минералы. Микрористаллический опал.

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3
Метаморфические горные породы		
1	Гнейсы Слюдослоистые	Кварц волнистого погасания, вторичный микрокварц, открытые контакты зёрен, полевошпатовые и слюдистые минералы
2	Кварциты Роговые обманки	Кварц, сцементированный кварцевым или опаловым цементом, вторичный микрокварц. Филлосиликаты. Кварц волнистого погасания или микротрещиноватый кварц
Силиксы		
1	Известняки Доломитизированные Известняки Доломиты	Кремнезём типа опала в микрозёрнах или диффузно в решётке, соединённой или нет с осадочными соединениями серы и филлитами

В соответствии с ГОСТ 8736-2014 и ГОСТ 8267-93 аморфных разновидностей диоксида кремния, растворимого в щелочах, в песке и щебне для строительных работ не должно превышать 50 ммоль/л [13,19].

Обширные исследования процессов коррозии бетона в результате взаимодействия реакционноспособного диоксида кремния со щелочами цемента выполнили Г.С. Рояк, Москвин В.М., Токарев Н.Я., Розенталь Н.К. и зарубежные ученые. По современным представлениям процесс взаимодействия кремнезема со щелочами протекает в несколько стадий. Происходит разрыв кислородных связей, образуется гель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся гель реагирует со щелочами и образует силикат щелочного металла. Далее в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется силикат кальция, при этом щёлочь освобождается и может участвовать в процессе вновь. Конечным продуктом является гидросиликат кальция C-S-H. В действительности указанные процессы протекают одновременно, хотя на микроуровне могут быть пространственно разделены. В образующемся в бетоне геле имеются все перечисленные компоненты.

В первоначально образующемся силикате щелочных металлов реакция смещена вправо, где происходит замещение калия и натрия кальцием. Вместе тем происходит образование малорастворимого силиката кальция. Силикаты натрия, калия и кальция присутствуют в геле [42].

Химический состав геля достаточно сложен. Силикатный гель, полученный взаимодействием опала с раствором, содержащим 1 моль NaOH и 1 моль KOH в литре, имел состав, %: SiO₂ - 24,3; Na - 6,6; K - 8,2; Al - 0,2; O - 31,8.

По данным Токарева Н.Я., гель в бетоне состоит из смеси гидросиликатов натрия, калия и кальция и содержит 50-80 % SiO₂, 0,5-20 % Na₂O, 0,5-20 % K₂O, 0,3-22 % CaO [44].

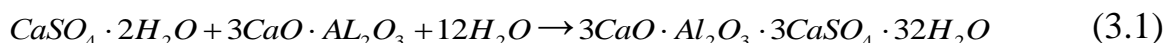
Для предотвращения коррозии, в заполнитель реакционноспособного диоксида кремния, используют портландцемент, который содержит щелочь не более 0,6% (в пересчете на Na₂O + K₂O). Кроме того, вводят в цемент высокодисперсные минеральные добавки, а именно золы-уноса, трепел, микрокремнезем, пуццоланы, химически связывающие щелочи.

Стандартами ГОСТ 8736-2014 и ГОСТ 8267-93 ограничено в песке и щебне для строительных работ содержание сульфатов (гипс, ангидрит) соответственно не более 1% и 1,5% по массе в пересчете на SO₃ [13,19].

Гипс и ангидрит в форме гнезд, скоплений зерен встречается в известняках, песках и песчаниках. Присутствие гипса, как компонента заполнителя, нежелательно ввиду его низкой прочности и способности реагировать с алюминатными фазами цементного камня. В результате чего происходит разрушение монолитных бетонов и кладочных растворов в швах кладки зданий. Разрушение характеризуется увеличением в объеме, пучением и резким ухудшением прочностных характеристик [20].

Процесс внутренней коррозии бетона и раствора на гипсосодержащем заполнителе развивается следующим образом [37, 51]. На первой стадии при приготовлении бетона и раствора происходит растворение гипса, растворимость которого достаточно велика – 2,09 г/л. При этом ионы Ca²⁺ и

SO_4^{2-} диффундируют в поры цементного камня. Вода, заполняющая поры цементного камня в зоне контакта с зерном гипса, насыщается сернокислым кальцием. Раствор сернокислого кальция, контактируя с гидратирующимися минералами алюмината кальция, образует менее растворимый (на два порядка меньше, чем гипс) на первых порах мелкодисперсный этtringит согласно реакции (3.1).



Повышение концентрации в воде ионов кальция и сульфата обеспечивает большое пересыщение и ускорение образования этtringита. Постепенно масса мелкого этtringита образует сферолиты (рис. 3.1, 3.2), которые заполняют поры цементного камня, уплотняют контактную зону гипса с цементным камнем.

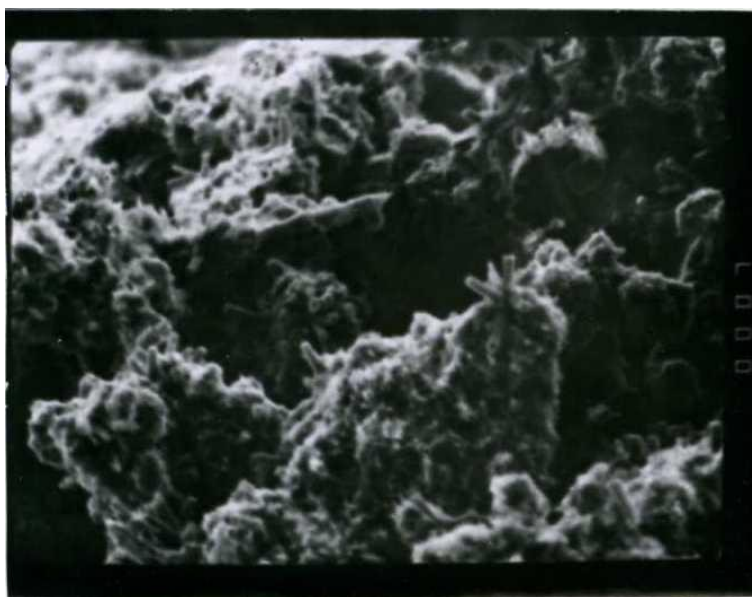


Рисунок 3.1 – Сферолиты этtringита в контактной зоне зерна гипса с цементным камнем, образец в возрасте 28 сут. (ув. 3000^{\times})

По мере гидратации цемента в растворной части цементного камня происходит накопление гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Концентрация гипса в

зоне с высокой концентрацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигает критической величины, начинается осаждение с образованием и ростом кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по реакции (3.2).

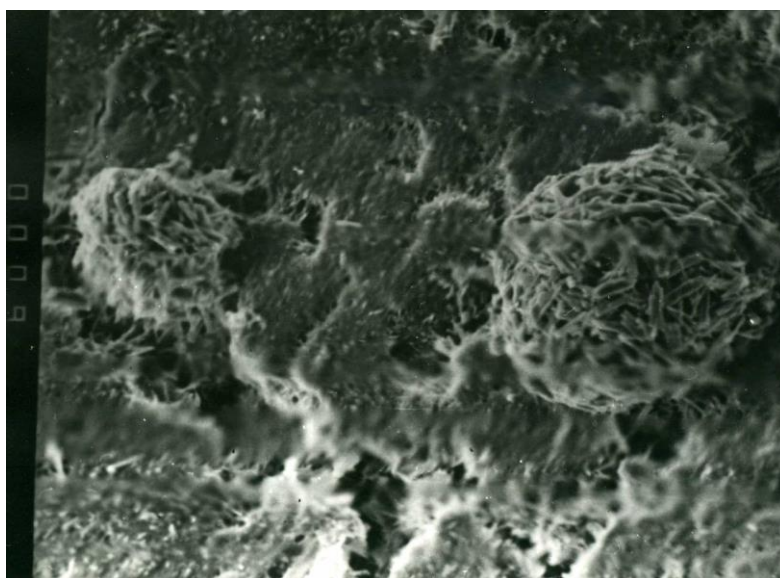


Рисунок 3.2 – Образование сферолитов этtringита внутри поры, образец в возрасте 1 год (ув. 2000^{\times})

Образование этtringита с началом образования вторичного гипса не затухает, а продолжается растворение зерен гипса с образованием на его поверхности этtringита (рис. 3.3, 3.4). Реакция взаимодействия начинается с поверхности зерна гипса и постепенно захватывает внутренние слои.

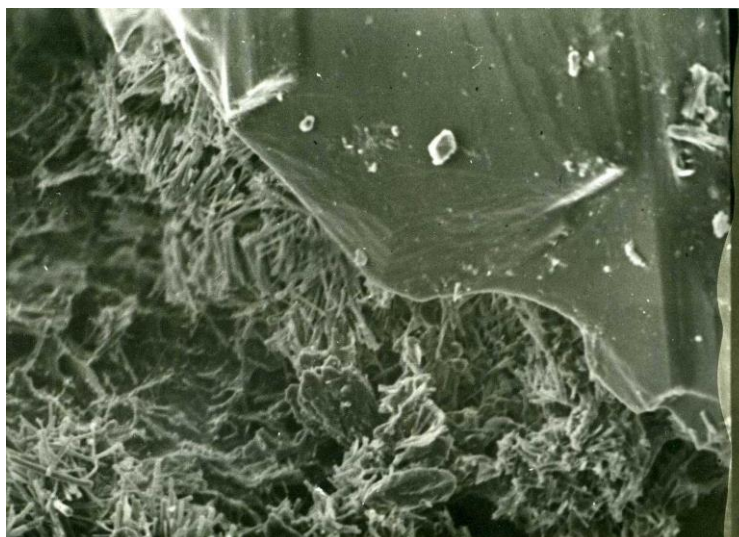


Рисунок 3.3 – Разъедание зерна гипса с образованием этtringита, образец в возрасте 1 год (ув. 1500^x)



Рисунок 3.4 – Образование этtringита на поверхности зерна гипса, образец в возрасте 1,5 года (ув. 2000^x)

Длительные наблюдения показали, что зерна гипса малого диаметра полностью вступили в реакцию с образованием этtringита, а остатки крупных зерен в слое этtringита продолжают растворяться с образованием вторичного гипса. Поскольку объем новообразований этtringита в 2,6 – 3 раза больше объема исходных продуктов реакции происходит уменьшение пор, и в

результате наблюдается очень плотное прилегание цементного камня к зернам заполнителя.

В дальнейшем объем новообразований становится больше объема пор, в которых они откладываются, возникает кристаллизационное давление с последующим разрушением стенок пор. Как показали микроскопические исследования, образовавшиеся трещины в цементном камне заполняются этtringитом и продуктами продолжающейся гидратации цемента, т. е. идет процесс залечивания новообразованиями трещин в цементном камне. Прочность цементного камня не снижается, а даже наблюдается некоторое ее повышение. И наконец, кристаллизационное давление растущих зерен этtringита на стенки пор достигает такого уровня, что происходит разрушение структуры цементного камня.

В цементном камне в местах скопления этtringита появляются усадочные трещины (рис. 3.5).

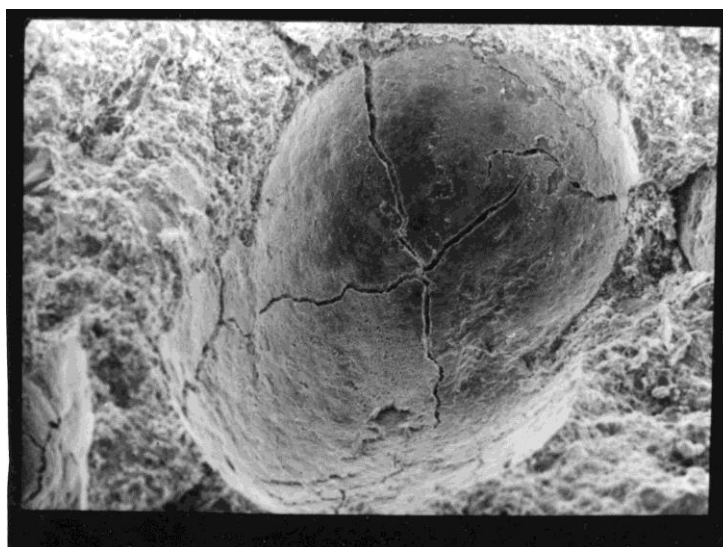


Рисунок 3.5 – Усадочные трещины в матрице от вывалившегося заполнителя (часть матрицы покрыта этtringитом), образец в возрасте 3,5 года (ув. 450^x)

Степень разрушения структуры зависит от количества, образовавшегося этtringита, что в свою очередь определяется количеством и крупностью зерен гипса, содержащегося в заполнителе, минералогическим составом и видом

цемента (количеством SO_3 , C_3A , наличием в нем активной добавки), тонкостью помола его, условиями эксплуатации бетонов и растворов, их пористостью, проницаемостью и составом.

Исследования деформации цементно-песчаных образцов на мелком заполнителе с 1,5 % содержанием гипса можно увидеть на рисунке 3.6.

Характер и степень влияния гипса находятся в зависимости от вида и минералогического состава цемента. Наибольшее влияние гипс, содержащийся в заполнителях, оказывает на растворы и бетоны, изготовленные с бездобавочным портландцементом, снижение прочности в возрасте 180 суток достигает 43%.

С увеличением размера зерна гипса влияние на его прочностные и деформативные характеристики бетонов и растворов уменьшается. Наибольшее влияние на долговечность бетонов и растворов оказывают зерна размером от 0 до 2,5 мм. Хотя крупные зерна гипса менее опасны, однако возможность их измельчения в процессе приготовления бетонной и растворной смеси не дают возможность увеличить допустимое их количество в заполнителе.

Характер и степень влияния гипса находятся в зависимости от вида и минералогического состава цемента.

Так, для повышения сульфатостойкости цемента в его клинкере ограничивают содержание C_3A и C_3S , а также вводят различные гидравлические добавки, связывающие гидрат окиси кальция, чем понижают его концентрацию в жидкой фазе цементного камня. Образование гидросульфатоалюмината кальция при ограниченном содержании в клинкере C_3A лимитируется наличием C_3A у места реакции, с увеличением содержания C_3A образование гидросульфатоалюмината кальция будет лимитироваться количеством ионов SO_4^{2-} у места реакции.

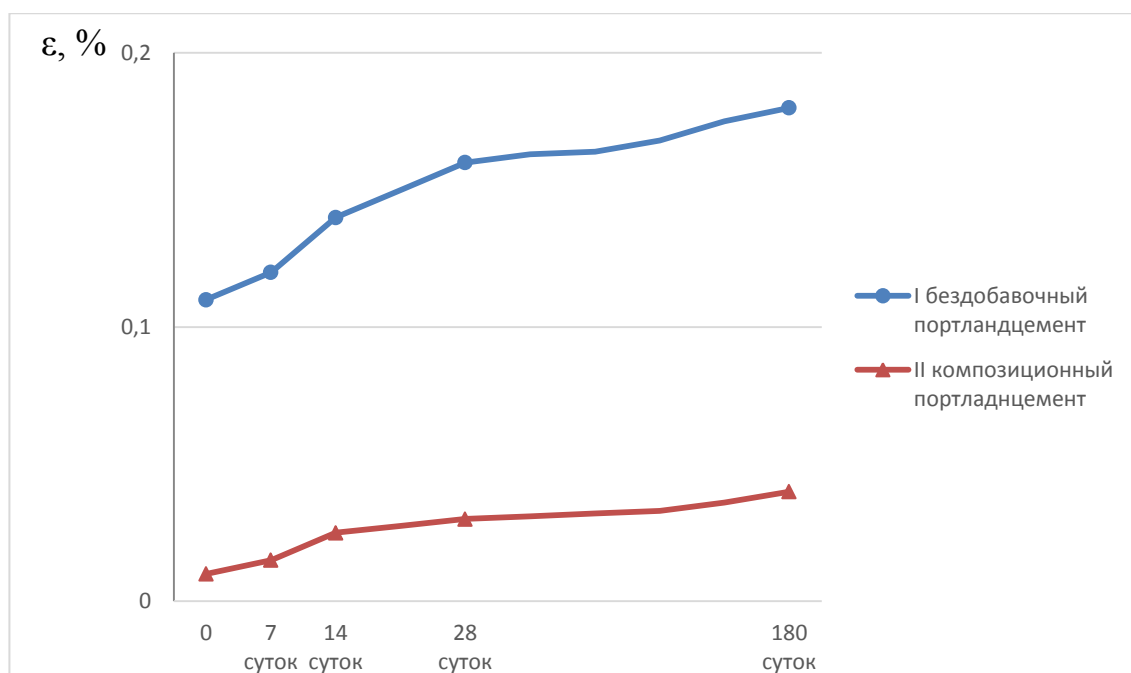


Рисунок 3.6 – Деформация цементно-песчаных образцов (Ц:П=1:3, В/Ц=0,79) на песке с 1,5% гипса и цементах

Ограничения в клинкере C_3A не решают окончательно проблему сульфатной коррозии. Одним из методов повышения сульфатостойкости портландцементов является замещение C_3A на C_4AF , однако показано, что повышение содержания C_4AF понижает сульфатостойкость низкоалюминатных цементов и потому оно не должно превышать 15%.

Для предупреждения или снижения вредного действия примесей гипса необходимо, чтобы растворы и бетоны с момента изготовления находились в наиболее благоприятных условиях для твердения и набора прочности. Особенно необходимо обеспечить надлежащий уход за твердеющим бетоном в монолитных конструкциях, создавая летом влажную, а зимой теплую и влажную среду для его твердения.

Пропаривание бетона за счет ускорения внутреннего процесса образования этtringита приводит к расширению бетона в первоначальные сроки твердения. С получением достаточно высокой прочности на ранней стадии дальнейшее образование этtringита идет в затвердевшем бетоне, что снижает его отрицательное влияние на прочность и долговечность бетона.

С помощью подбора рационального гранулометрического состава с применением пластификаторов возможно снижение водопотребности бетонной смеси.

3.2 Влияние состава цемента на стойкость цементного камня

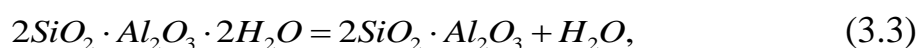
3.2.1 Коррозия выщелачивания

Серьезной проблемой являются пресные воды, приводящие к снижению прочности и долговечности бетонных конструкций. Причиной этого является способность пресных вод растворять гидроксид кальция, разрушающий силикаты и алюминаты, за счет чего увеличивается проницаемость и порообразование в бетоне.

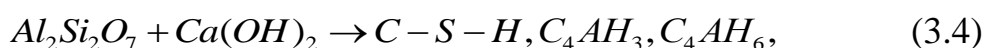
При действии пресных вод проявляется коррозия первого вида, которая обусловлена растворением и выщелачиванием гидрата окиси кальция из цементного камня [2]. Выщелачивание 15-30% гидроксида кальция от общего содержания бетона вызывает понижение его прочности в 2 раза. В результате выщелачивания гидроксида кальция повышается пористость цементного камня и снижается его прочность.

Один из вариантов снижения негативного воздействия пресных вод является добавление активных минеральных добавок, связывающих гидроксид кальция в низкоосновные малорастворимые силикаты кальция.

Метакаолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) – высокодисперсный алюмосиликатный материал, который обладает пуццолановой активностью. Данная минеральная добавка образуется в результате обжига каолиновых глин при температуре (650-900°C). При данной температуре происходит освобождение химически связанной воды и распад кристаллического каолинита на аморфный метакаолин согласно реакции (3.3).



«Метакаолин в бетоне реагирует с гидроксидом кальция с образованием гидратов силиката кальция (CSH-гель) вместе с кристаллическими продуктами, такими как гидраты алюмината кальция и алюмосиликатные гидраты, они заменяют гидроксид кальция, тем самым способствуя улучшению микроструктуры бетона» по реакции (3.4) [2].



Было изучено влияние вида цемента, В/Ц, качества заполнителя на стойкость цементного камня к коррозии выщелачивания. Для данного исследования применялись материалы доступные в нашем регионе: портландцемент ООО «Холсим (Рус)», г. Вольск, Саратовская область, песок Волжский, метакаолин и микрокремнезем, суперпластификатор Sika ViscoCrete 25RU.

Подбор оптимального состава бетонной смеси, для получения коррозионностойких бетонов является конечной точкой исследования.

Для получения коррозионностойкого бетона, был изготовлен ряд бетонов различных составов, вяжущих и заполнителей.

При изготовлении коррозионностойкого бетона важным фактором является оптимизация гранулометрического состава цемента. При получении коррозионностойкого бетона необходимо использовать тонкомолотые цементы, в которых обеспечивается нормированное содержание частиц размером менее 16 мкм, в частности частиц размерами менее 9 мкм. При недостатке данных частиц повышенный объем пустот между частицами вяжущего заполняется водой, в результате чего снижаются свойства смесей, в том числе устойчивость.

Для улучшения свойств коррозионностойкого бетона и снижения расхода вяжущего вводим добавки: метакаолин, микрокремнезем. Данные добавки уплотняют структуру бетона, взаимодействуя с гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$, и способствуют образованию низкоосновных гидросиликатов кальция, что позволяет получить бетоны высокой прочности [50].

Определяющими показателями здесь являются удельная поверхность и пустотельность смеси. Удельная поверхность цемента $4000\text{см}^2/\text{г}$ (таблица 2.1), а наполнители цемента метаксаолин, микрокремнезем с удельной поверхностью $12000\text{-}13000\text{ см}^2/\text{г}$ (таблица 2.3), $200000\text{-}300000\text{ см}^2/\text{г}$ (таблица 2.5), соответственно. Вследствие этого получаем высокую стойкость помола, гидратация цемента происходит быстрее.

Состав бетонных смесей полученных в ходе исследований отражен в таблице 3.3. В процессе экспериментов метаксаолин вводился в бетонную смесь в количестве 8% от массы цемента, микрокремнезем в количестве 10% и 20% от массы цемента. Количество данных добавок было определено в результате предыдущих экспериментов.

Таблица 3.3 – Составы коррозионностойких бетонов, участвующих в исследовании коррозии выщелачивания

Серии	I				II			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав	единица измерения - $\text{кг}/\text{м}^3$							
Композиционный портландцемент ЦЕМ II А-К/(II-И)	866	797	779	693	866	797	779	693
Песок Волжский	2600	2600	2600	2600	2600	2600	2600	2600
Метаксаолин (МТК) 8%	-	69	-	-	-	69	-	-
Микрокремнезем (МК) 10 %	-	-	87	-	-	-	87	-
Микрокремнезем (МК) 20%	-	-	-	173	-	-	-	173
Суперпластификатор Sika ViscoCrete 25RU, 1%	-	-	-	-	8,6	8,6	8,6	8,6
Вода	660	660	660	660	548	548	548	548
В/В	0,76	0,76	0,76	0,76	0,63	0,63	0,63	0,63

С целью определения эффективности применения вяжущих и заполнителей на коррозионную стойкость в составе бетонной смеси и дальнейшей оценки их воздействия на коррозию бетона были изготовлены

партии без добавления суперпластификатора и с добавлением суперпластификатора. Смесь укладывали в формы размером 70x70x70 мм для определения прочности на сжатие $R_{сж}$, и для определения прочности на растяжение при изгибе $R_{тф}$ в формы размером 40x40x160мм. После чего утрамбовывали на виброплощадке 15 раз. Твердение образцов коррозионностойких бетонов происходило при нормальных условиях в течение 28 суток. Результаты по прочности фиксировались на 7, 14, 28 сутки. Пресс для испытаний на прочность изображен на рисунке 3.7.

Результаты исследования физико-механических характеристик коррозионностойких бетонов приведены в таблице 3.4.



Рисунок 3.7 – Пресс испытаний образца бетона на прочность при сжатии

Таблица 3.4 - Результаты исследования коррозионностойкого бетона

№ партии	Наименование добавок	В/В	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность, МПа, в возрасте, сут			
				7	14	28	$\frac{R}{R_{\text{контр}}}$, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Контрольный состав КВ (без добавок)	0,76	2244	15,4	21,7	25,0	100
2	КВ+МТК	0,76	2244	14,7	21,1	27,1	108,4
3	КВ+10% МК	0,76	2244	8,9	15,8	18,0	72
4	КВ+20%МК	0,76	2244	10,7	17,3	20,6	82,4
5	КВ+Sika ViscoCrete 25RU	0,63	2259	17,5	20,3	27,7	110,8
6	КВ+Sika ViscoCrete 25RU+МТК	0,63	2259	21,2	27,7	31,2	124,8
7	КВ+Sika ViscoCrete 25RU+10% МК	0,63	2274	16,9	21,2	29,5	118
8	КВ+ Sika ViscoCrete 25RU+20% МК	0,63	2274	16,4	19,6	25,5	102

На рисунках 3.8 и 3.9 приводятся графики набора прочности образцов коррозионностойких образцов бетона на композиционном вяжущем без добавления пластификатора Sika ViscoCrete 25RU и с добавлением соответственно.

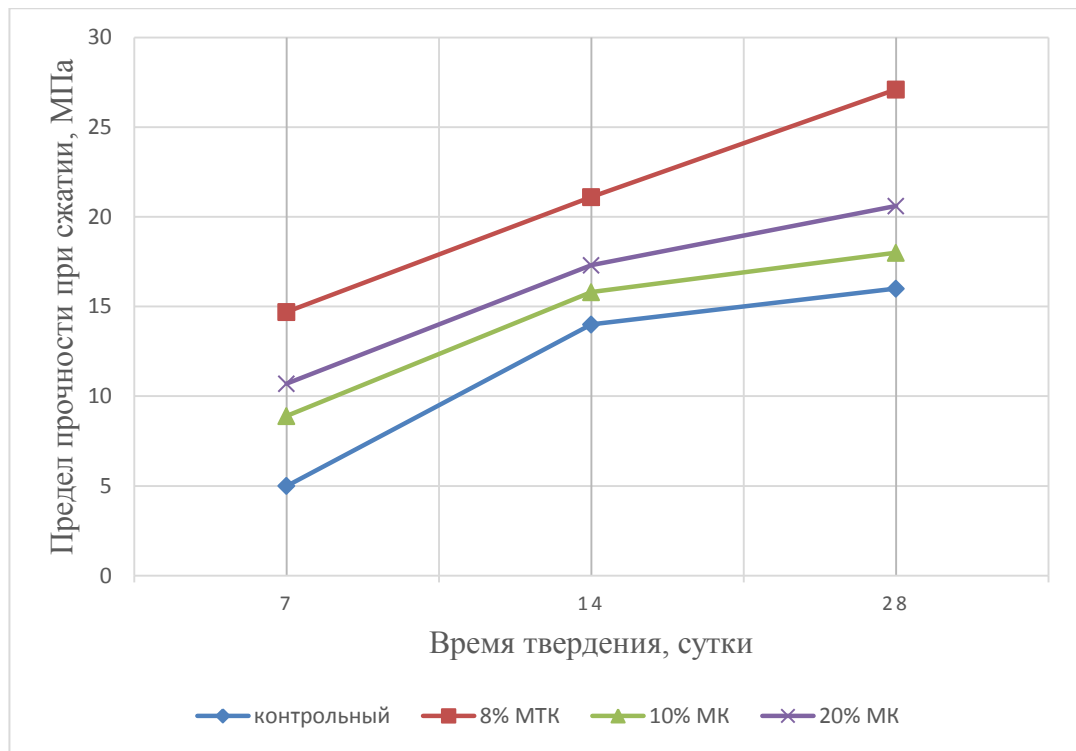


Рисунок 3.8 – Динамика набора прочности образцов бетона партий 1-4

Образцы бетона после разрушения изображены на рисунке 3.10.

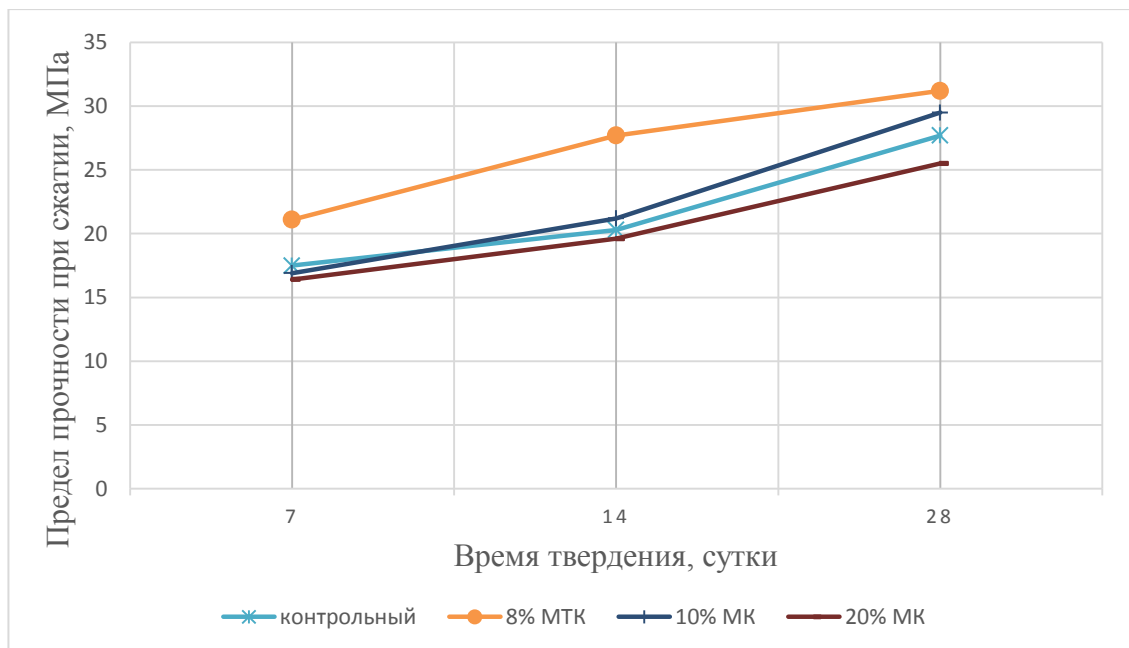


Рисунок 3.9 – Динамика набора прочности образцов бетона партий 5-8 с добавлением пластификатора Sika ViscoCrete 25RU



Рисунок 3.10 – Образцы коррозионностойкого бетона после испытания на предел прочности при сжатии

Характеристики пористости бетона.

Расчеты для определения полной пористости образцов коррозионностойкого бетона были проведены на основании полученных данных истинной плотности и плотности бетона в сухом состоянии.

Результаты исследований приведены в таблице 3.5 и на рисунке 3.11.

Таблица 3.5 – Пористость и прочность бетонных образцов

Бетоны серии I	п.1	п.2	п.3	п.4
Количество добавок, %,	0	8% ВМК	10% МК	20% МК
Пористость, %	12,5	11,3	11,7	15,2
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте 28 суток	25	27,1	18	20,6
Бетоны серии II	п.5	п.6	п.7	п.8
Количество добавок, %,	0	8% ВМК	10% МК	20% МК
Пористость, %	17,1	14,4	16,7	16,5
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте 28 суток	27,7	31,2	29,5	25,5

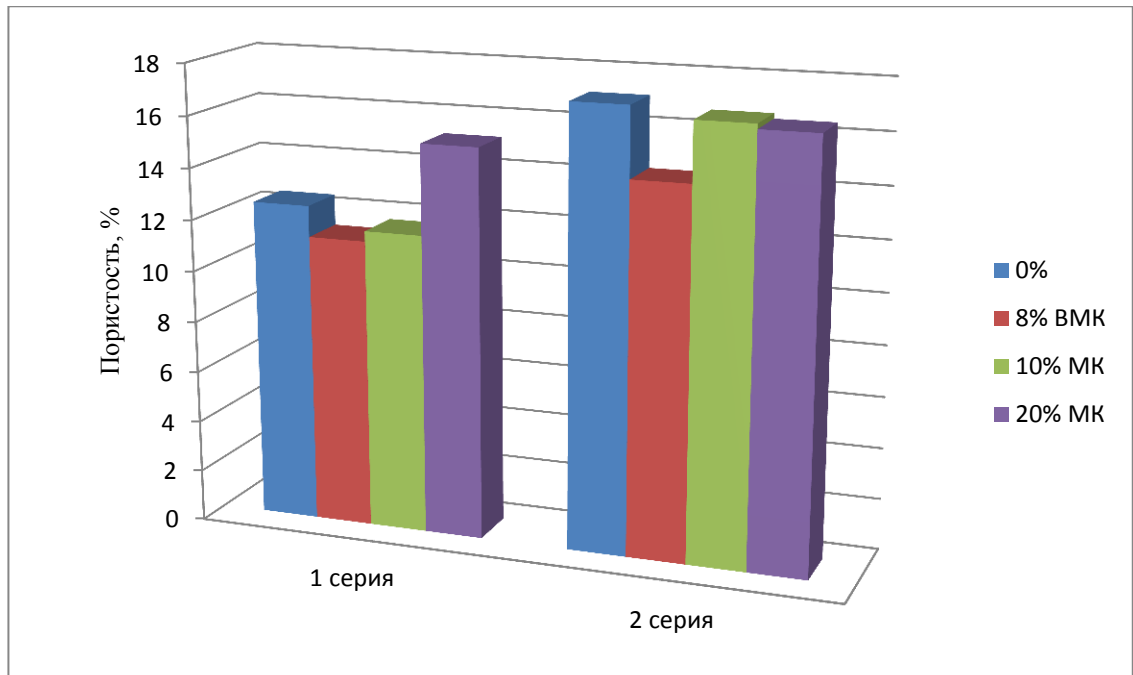


Рисунок 3.11 – Показатели пористости бетона

Микроструктура цементного камня представлена на рисунках 3.12, 3.13.

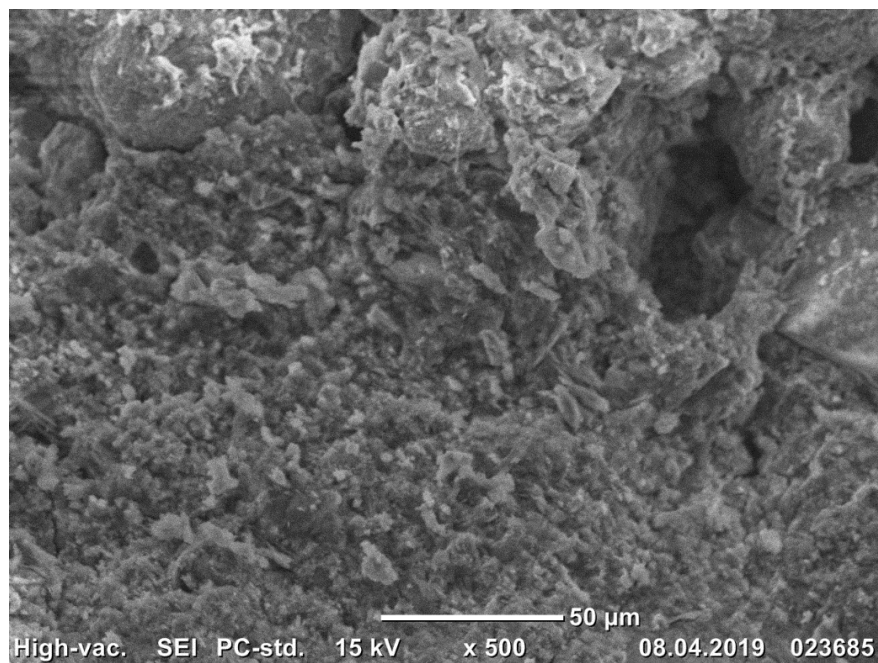


Рисунок 3.12 – Микроструктура цементного камня в составе с метакаолином без суперпластификатора

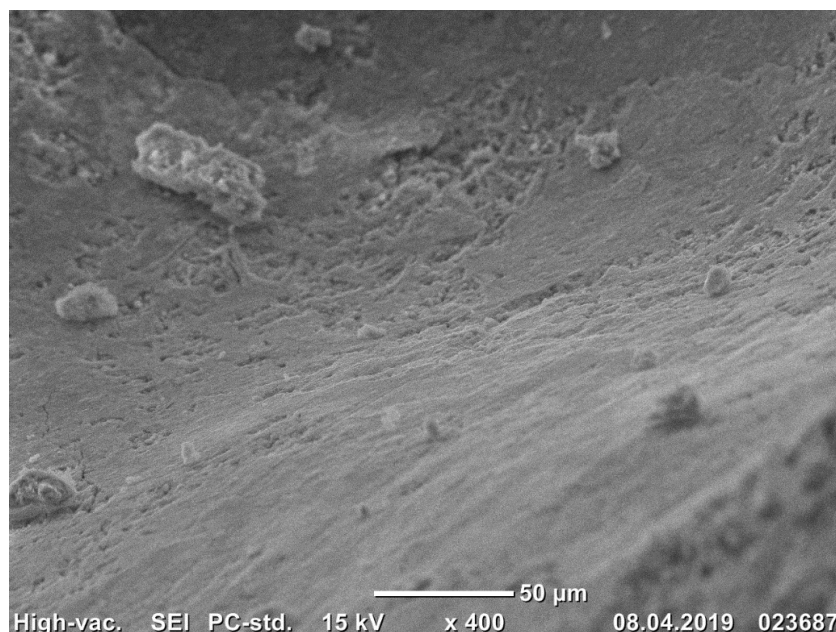


Рисунок 3.13 – Микроструктура цементного камня в составе с метакатолиноми суперпластификатором Sika ViscoCrete 25RU

В результате реакции между добавками микрокремнезема и метакатолина и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ формируется плотная структура порового пространства. Сокращение пористости бетона происходит с помощью образования и роста первичных кристаллических гидросиликатных фаз, которые заполняют пространство на микроуровне. Таким образом, выщелачивание бетона понижается, следовательно, происходит повышение прочности.

На гистограмме видно, что максимальные значения $R_{\text{сж}}$ у образцов с добавкой метакатолина 8 % - 27,1 и 31,2 МПа соответственно для серий I и II. По сравнению с прочностью бетона, не содержащем метакатолин, прочность бетона с 8% содержанием его, возрастает на 25,8 и 34,7% соответственно для серий I и II.

Таким образом, экспериментально установлено, что при замене портландцемента высокоактивным метакатолином в количестве 8% обеспечивается наибольшая прочность коррозионностойкого бетона при сжатии.

3.2.2 Сульфатная коррозия

Сульфатная коррозия является одним из наиболее распространенных видов солевой коррозии. Бетон на гипсосодержащем заполнителе подвергается внутренней сульфатной агрессии с момента его затворения, в результате возникает самонапряжение, причем тем больше, чем больше гипса в заполнителе и в цементе. Внешней сульфатной коррозии бетон, может быть, подвергнут, если в цементном камне содержится большое количество C_3A , взаимодействующий с ионами SO_4^{2-} грунтовой воды, образует этtringит и приводит к разрушению из-за направленного роста кристаллов. Очевидно, что содержание гипса в заполнителе и цементе в достаточном количестве для быстрого связывания в этtringит все количество C_3A , имеющееся в цементе, то для последующей внешней сульфатной агрессии бетона уже нет возможностей.

Согласно ГОСТ 8267 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия» к основным компонентам, вызывающим ухудшение качества поверхности и внутреннюю коррозию бетона, носят включения серосодержащих пород и минералов, такие как пирит, марказит, пирротин и другие сульфиды, а также гипс, ангидрит и другие сульфаты. Следовательно, сульфатная коррозия протекает медленнее или вовсе отсутствует при дефиците данных включений.

Классификация сульфатостойких цементов приведена согласно ГОСТ 22266-2013 «Цементы сульфатостойкие. Технические условия».

По вещественному составу цементы подразделяют на типы:

ЦЕМ I СС - сульфатостойкий портландцемент;

ЦЕМ II/A СС и ЦЕМ II/B СС - сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками;

ЦЕМ III/A СС - сульфатостойкий шлакопортландцемент.

Типы, классы и подклассы прочности сульфатостойких цементов указаны в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Типы, классы и подклассы прочности сульфатостойких цементов

Наименование цемента	Тип цемента	Применяемые классы и подклассы прочности	Разрешаемые минеральные добавки – основные компоненты
Сульфатостойкий портландцемент	ЦЕМ I СС	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н; 42,5Б	не допускаются
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	ЦЕМ II/A-III СС ЦЕМ II/B-III СС	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н	Доменный гранулированный шлак
	ЦЕМ II/A-II СС		Пуццолана
	ЦЕМ II/A-K(Ш-II) СС ЦЕМ II/A-K(Ш-II,МК) СС		Смесь шлака с пуццоланой или микрокремнеземом
Сульфатостойкий шлакопортландцемент	ЦЕМ III/A СС	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н	Доменный гранулированный шлак

Химический и минералогический состав клинкера приведен в таблице 3.7.

Таблица 3.7. – Химический и минералогический состав клинкера

Наименование показателя	Тип цемента		
	ЦЕМ I СС	ЦЕМ II/A-III СС ЦЕМ II/B-III СС ЦЕМ II/A-II СС ЦЕМ II/A-K СС	ЦЕМ III/A СС
Трехкальциевый алюминат C_3A , не более	3,5	5,0	7,0
$(C_3A + C_4AF)$, не более	не нормируется	не нормируется	22
Оксид алюминия Al_2O_3 , не более	5,0	5,0	не нормируется
Оксид магния MgO	5,0	5,0	5,0

Химический состав цемента приведен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Химический состав сульфатостойкого цемента

Наименование показателя	Типы сульфатостойких цемента			
	ЦЕМ I СС классов и подклассов прочности 32,5Н; 32,5Б; 42,5Н	ЦЕМ I СС класса и подкласса прочности 42,5Б	ЦЕМ II/A-III СС, ЦЕМ II/B-III СС, ЦЕМ II/A-II СС, ЦЕМ II/A-K СС всех классов и подклассов прочности	ЦЕМ III/A СС всех классов и подклассов прочности
Потери при прокаливании (ППП), не более	3,0	3,0	5,0	не нормируется
Нерастворимый остаток (НО), не более	3,0	3,0	3,0	не нормируется
Оксид серы SO ₃ , не более	2,7	3,0	3,0	3,5
Ион хлора Cl ⁻ , не более	0,1	0,1	0,1	0,1
Щелочные оксиды P ₂ O в пересчете на Na ₂ O	0,6	0,6	0,6	не нормируется

Рассмотрим дополнительную информацию о материалах, применяемых для изготовления сульфатостойких цементов – это гранулированный доменный шлак, пуццолана, зола-уноса, микрокремнезем.

Гранулированный доменный шлак получают с помощью быстрого охлаждения шлакового расплава состава, образующего в доменной печи при плавке чугуна. Он включает в себя 2/3 по массе остеклованного шлака и проявляет гидравлические свойства при определенных условиях.

Гранулированный доменный шлак на 2/3 состоит из оксида кальция CaO, оксида магния MgO и диоксида кремния SiO₂, остальное это оксид алюминия

Al_2O_3 и небольшое количество других соединений. Массовое отношение $\frac{(CaO+MgO)}{SiO_2} > 1,0$.

Пуццолана - материал силикатного или алюмосиликатного состава, или их комбинация.

Пуццоланы не твердеют самостоятельно при затворении водой, однако в тонкоизмельченном виде и в присутствии воды при нормальной температуре реагируют с раствором гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, образуя гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, обуславливающие прочность твердеющего материала. Образующиеся гидросиликаты и гидроалюминаты кальция аналогичны тем, которые образуются при твердении гидравлических вяжущих веществ.

Пуццоланы состоят преимущественно из реакционноспособного диоксида кремния (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3 , остальное – оксид железа (Fe_2O_3) и другие оксиды. Массовая доля реакционноспособного оксида кальция (CaO) в пуццолане для твердения незначительна, массовая доля реакционноспособного диоксида кремния (SiO_2) - не менее 25%.

Пуццоланы готовят следующим образом: в зависимости от природного и производственного состояния их гомогенизируют, высушивают или подвергают термообработке и измельчению. Для производства цементов используют пуццоланы, для которых значение t -критерия (значимость различия между прочностью на сжатие цемента с добавкой и с песком), определенное по ГОСТ 25094, составляет не менее 15.

Природная пуццолана является материалом осадочного (диатомиты, трепелы, опоки) или вулканического (пеплы, туфы, трассы, вулканические шлаки, цеолиты и цеолитизированные породы) происхождения соответствующего химико-минералогического состава.

Золу-уноса получают электростатическим или механическим осаждением пылевидных частиц из отходящих газов агрегатов, в которых сжигают измельченный уголь или горючий сланец.

Зола-уноса по своему химическому составу может быть кислой (богатой SiO_2) либо основной (богатой CaO). Первая проявляет пуццоланические свойства, вторая может дополнительно проявлять гидравлические свойства.

Содержание щелочных оксидов (R_2O) в золе-уноса в пересчете на Na_2O должно быть не более 2,0% (масс.), содержание MgO – не более 5% (масс.). Потери массы при прокаливании (п.п.п.) золы-уноса не должно превышать 5,0% (масс.) (кроме сланцевой золы-уноса). Допускается применение золы-уноса с п.п.п. до 7,0% (масс.) при условии, что выполняются требования к долговечности и сочетаемости цементов с добавками к бетонам и растворам. При использовании в составе цементов зол-уноса с п.п.п. свыше 5,0% до 7,0% (масс.) предельное значение п.п.п. 7% (масс.) указывают на упаковке и в товаросопроводительной документации.

Равномерность изменения объема (расширение) цемента с добавкой золы-уноса должна быть не более 10 мм.

Для производства цементов используют золы-уноса, для которых значение t -критерия, определенное по ГОСТ 25094, составляет не менее 15.

Кислая зола-уноса представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий преимущественно из сферических частиц, обладающий пуццоланическими свойствами и состоящий в основном из реакционноспособных SiO_2 и Al_2O_3 . Остальное – Fe_2O_3 и другие соединения.

Содержание реакционноспособного SiO_2 в кислой золе-уноса должно быть не менее 25,0% (масс.).

Массовая доля реакционноспособного CaO в кислых золах-уноса должна быть менее 10,0% (масс.), массовая доля свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$) – не более 1% (масс.). Допускается использование для производства цементов кислых зол-уноса с содержанием $\text{CaO}_{\text{св}}$ до 2,5% (масс.) при соблюдении требований к равномерности изменения объема.

Основная зола-уноса представляет собой тонкодисперсный материал, проявляющий гидравлические и (или) пуццоланические свойства и состоящий в

основном из реакционноспособных CaO, SiO₂ и Al₂O₃. Остальное – Fe₂O₃ и другие соединения.

Массовая доля реакционноспособного CaO в применяемых основных золах-уноса должна быть не менее 10% (масс.). Зола-уноса с содержанием реакционноспособного CaO от 10% до 15% по массе должны содержать не менее 25% (масс.) реакционноспособного SiO₂.

Если содержание оксида серы (SO₃) в золах-уноса превышает предельное содержание SO₃ для цемента, установленное стандартом или технологической документацией, утвержденной предприятием-изготовителем, то это учитывают при изготовлении цемента путем соответствующего уменьшения содержания сульфата кальция в цементе.

Микрокремнезем образуется при восстановлении высокочистого кварца углем в дуговых печах при изготовлении кремния и ферросилиция и состоит из очень мелких сферических частиц, содержащих аморфный или стеклообразный диоксид кремния (SiO₂) в количестве не менее 85% массы добавки. Содержание элементарного кремния (Si) в микрокремнеземе не должно превышать 0,4% (масс). Характеристики микрокремнезема приведены в таблице 2.6.

Для микрокремнезема, применяемого в качестве минеральной добавки к цементам, потеря массы при прокаливании при 950°C-1000°C при времени прокаливании 1 ч не должна превышать 4,0% (масс).

Для совместного измельчения с клинкером и сульфатом кальция микрокремнезем допускается применять в исходном, уплотненном состоянии либо в виде брикетов, полученных прессованием с увлажнением.

Для производства цементов используют добавки микрокремнезема, для которых значение t-критерия, определенное по ГОСТ 25094, составляет не менее 15.

3.2.3 Щелочная коррозия

Данный вид коррозии может происходить под действием щелочей на затвердевший цементный камень и под влиянием щелочей в составе цемента.

Сода и поташ при кристаллизации расширяются в объеме и разрушают цементный камень. Они образуются под влиянием углекислого газа в порах бетона, при насыщении его раствором щелочи, например, едкого натрия или калия, и последующего высыхания.

Щелочная коррозия проявляется из-за внутренних процессов между компонентами бетона. В составе заполнителей для бетона, в особенности в песке, встречаются реакционноспособные модификации кремнезема – это опал, халцедон и вулканическое стекло. При нормальной температуре они вступают в реакции со щелочами цемента, что ведет к разрушению бетона. В результате щелочной коррозии на поверхности зерен реакционноспособного заполнителя образуются набухающие, студенистые отложения белого цвета, трещины, вспучивание и шелушение поверхности бетона.

Скорость процесса щелочной коррозии зависит от состава цемента, вида и количества химических добавок – общего числа щелочей, которые растворимы в бетоне. При повышении кислотности скорость коррозии увеличивается. Наличие щелочей в жидкой фазе бетона зависит от содержания определенного объема растворимых щелочей и влаги в бетоне.

Кроме того в составе цементного клинкера присутствуют щелочи. Во время обжига сырьевой смеси в цементной печи при температуре 1000-1200 °С щелочные алюмосиликаты, которые присутствуют в составе глин, разлагаются с выделением Na_2O и K_2O . С понижением температуры меньше 900°С они частично конденсируются на обжигаемом материале. Так же щелочи присутствуют в силикатах, алюминатах и алюмоферритах цементного камня, в основном в алюминатах кальция и белите. Щелочи в цементах имеются в C_3S в виде $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ и твердых растворов, в C^3A и C_4AF в виде KC_8A_8 и NC_8A_3 . Значительная часть щелочей в цементном клинкере, около 80% находятся в виде сульфатов, остальные связаны в минералах портландцементного клинкера. Сульфаты щелочных металлов при смешивании бетона водой быстро переходят в жидкую фазу. А щелочи, входящие в состав минералов цементного камня, наоборот, переходят в водный раствор медленно, на протяжении гидратации

минералов. «Около 75% щелочей, присутствующих в портландцементном клинкере переходят в жидкую фазу. Через месяц в раствор переходит почти 90% щелочей. Концентрация щелочей в жидкой фазе бетона в зависимости от содержания щелочей в цементе может достигать 50г/л (0,8моль/л по КОН) и увеличиваться по мере гидратации цемента и связывания воды. Процесс протекает в несколько стадий, включающих, в том числе разрыв кремнекислородных связей, и заканчивается образованием силиката кальция. В присутствии гидроксида кальция содержание кремнекислоты в растворе становится весьма малым. При избытке кремнезёма и концентрации в растворе щёлочи K_2O до 20 г/л и Na_2O до 95 г/л образуется низкоосновный гидросиликат кальция CSH (I). Образование тонкодисперсного гидросиликата способствует образованию полупроницаемой перегородки на зёрнах заполнителя. Освободившаяся щёлочь может вновь участвовать в процессе растворения кремнезёма. Часть щёлочи будет проникать через указанную перегородку, которая обуславливает диффузионное ограничение процесса» [41].

В цементах отечественных производителей, щелочи в цементе составляют 0,5-1,2%. Иногда содержание щелочей в цементе может достигать 2%, данный факт зависит от качества цементного сырья, способа производства цемента, который предусматривает возврат в технологическую линию цементной пыли с большим количеством щелочей, улавливаемой фильтрами. При таком содержании щелочей в цементе и расходе цемента 600 кг/м³ количество щелочей, вносимое цементом в бетон, достигает до 12 кг на м³.

Высокопрочные бетоны рекомендуется изготавливать на нереакционноспособных заполнителях, применять низкощелочные цементы или заменять 1/3 цемента доменным шлаком, потому что количество щелочей в данных бетонных обычно повышенное из-за большого содержания цемента.

Заполнители, содержащие доломит и доломитизированный известняк, допускается применять лишь в случае, если опытным путем доказано отсутствие повреждения бетона от расширения (реакции взаимодействия карбоната магния со щелочами цемента и химических добавок).

В соответствии с ГОСТ 25818-2017 качественные показатели зол-уноса содержание оксида кальция CaO , % масс для кислой золы не более 10, для основной свыше 10. Содержание щелочных оксидов в пересчете на Na_2O , % масс не более 3 для кислой золы и 1,5 для основной золы.

При наличии в составе заполнителей минералов, содержащих растворимый в щелочах кремнезем, следует предусматривать в качестве мер защиты от коррозии следующие мероприятия:

- подбор состава бетона с минимальным расходом цемента;
- изготовление бетона на цементах с содержанием щелочи не более 0,6% в расчете на Na_2O ; содержание щелочей в бетоне в расчете на Na_2O не должно превышать 3 кг/м^3 при условии использования портландцемента без минеральных добавок или портландцемента класса ЦЕМ I;
- изготовление бетона на портландцементах с минеральными добавками, пуццолановом портландцементе и шлакопортландцементе;
- применение активных минеральных добавок в составе бетона;
- введение в состав бетона гидрофобизирующих и газовыделяющих добавок;
- запрет на применение в бетоне противоморозных добавок и добавок ускорителей твердения, содержащих соли натрия и калия – поташ, нитрит натрия, сульфат натрия, формиат натрия и др.;
- введение добавок солей лития;
- разбавление заполнителей с примесями реакционноспособных пород заполнителем, не содержащим реакционноспособных компонентов;
- создание сухих условий эксплуатации по СП 50.13330.

Рассмотрим дополнительную информацию о материалах, применяемых для изготовления цементов стойких к щелочной коррозии – это реакционноспособные оксид кальция CaO и диоксид кремния SiO_2 в клинкере.

Оксид кальция CaO может образовывать гидросиликаты или гидроалюминаты кальция при соответствующих условиях.

Из общего содержания оксида кальция вычитают ту часть, которая связана с измеренным количеством диоксида углерода CO_2 в карбонате кальция CaCO_3 и с измеренным количеством оксида серы (VI) SO_3 в сульфате кальция CaSO_4 , за вычетом количества SO_3 , связанного со щелочами.

Часть диоксида кремния SiO_2 в клинкере после обработки клинкера соляной кислотой переходит в раствор при кипячении с гидроксидом калия KOH .

Содержание реакционноспособного SiO_2 определяют вычитанием нерастворимого остатка после экстракции HCl и KOH из общего количества SiO_2 .

Рассмотрим более подробно основные методы защиты с щелочной коррозией бетона в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Методы защиты бетона от воздействия щелочной коррозии

Способы повышения стойкости бетона и конструкций	Основные защитные мероприятия	Методы защиты
1	2	3
Уменьшение внутренних напряжений	Уменьшение объёма продуктов коррозии	<p>Снижение количества щелочей в бетоне:</p> <ul style="list-style-type: none"> – ограничение содержания щелочей в цементе, применение низкощелочных клинкеров, применение разбавляющих минеральных добавок (например, молотого доменного шлака); – сокращение расхода цемента; – сокращение количества добавок, содержащих щелочи; – сокращение применения заполнителей, содержащих водорастворимых щелочей. <p>Введение добавок, которые предотвращают образование геля, соединение лития.</p> <p>Применение бетонов малой проницаемостью и защитных покрытий</p>

Продолжение таблицы 3.9

1	2	3
		для ограничения проникновения щелочей из окружающей среды, например, противогололедных реагентов, морской воды и др.
	Равномерное распределение геля по объёму бетона	Применение тонкодисперсных минеральных добавок, реагирующих со щелочами, например, пуццоланы, зола-уноса, метакаолин и микрокремнезем
	Создание условий для оттока геля	Введение минеральных добавок, уменьшающих количество гидроксида кальция, возможность образования силиката кальция в геле.
Увеличение прочности бетона	Повышение прочности бетона к растягивающим напряжениям	Введение в состав бетона фибры
Ограничение расширения бетона внешним армированием	-	Создание прочных оболочек способных выдержать расширение бетона

Не допускается введение в бетон в качестве добавок солей натрия и калия при наличии реакционноспособного диоксида кремния.

На практике снижение расхода цемента, применение цементов с низким содержанием щелочей, исключение применения заполнителей, которые содержат реакционноспособный со щелочами кремнезем, во многих случаях затруднительны. В регионах поставляется в основном цемент, содержащий значительное количество щелочей или заполнители с высоким содержанием реакционноспособного диоксида кремния.

3.3 Прогнозирование степени коррозионного повреждения

Разработка способов прогнозирования степени коррозионного повреждения в короткие сроки является перспективным направлением оценки долговечности строительного материала и срока службы.

Критерием оценки долговечности бетона в агрессивных средах является коэффициент стойкости – отношение предела прочности образцов, которые находятся в агрессивной среде, к прочности образцов водного твердения. Данная методика оценки коррозионной стойкости не дает качественное прогнозирование процесса коррозии во времени, потому что прочность изменяется не монотонно, что затрудняет определение результатов прочности цементного камня в разные сроки. Поэтому для качественного прогнозирования процесса коррозии предлагается использовать монотонно меняющиеся во времени показатели, например, изменение линейных размеров образца, изменение вещественного состава, глубину проникновения агрессивного агента в бетон.

Для расчета кинетики коррозии бетона на основе теории массообменных процессов применим уравнения (3.5, 3.6).

Уравнение расчета времени, за которое степень коррозионного повреждения достигнет заданного значения:

$$\tau = [x_0 + k_1 x x] \quad (3.5)$$

Уравнение расчета степени коррозионного поражения за любой заданный промежуток времени:

$$x = \frac{\tau}{x_0 + k_2 \tau} \quad (3.6)$$

Для качественного прогнозирования коррозии в отдаленные сроки необходимо получить данные экспериментов, в виде монотонно меняющихся показателей за краткосрочный период испытаний. Так, например, по результатам испытаний кинетики нейтрализации бетона углекислым газом в зависимости от В/Ц в начальный период времени вычисляют кинетические константы по уравнениям теории переноса:

U_0 – начальную скорость коррозии;

$k_{тор}$ – коэффициент торможения.

Рассмотрим способ прогнозирования степени коррозионного повреждения применительно к кинетике поглощения углекислого газа CO_2 образцами цементно-песчаного раствора (1:3) с различным В/Ц (рисунок 3.14).

По результатам испытаний рассчитаны кинетические константы при помощи уравнений теории переноса. Для качественного прогнозирования процесса коррозии с помощью уравнения (3.4) получены численные значения глубины карбонизации (рисунок 3.15).

Разница между экспериментальными и прогнозируемыми данными по величине поглощенного углекислого газа (мл) составила примерно 5,14%.

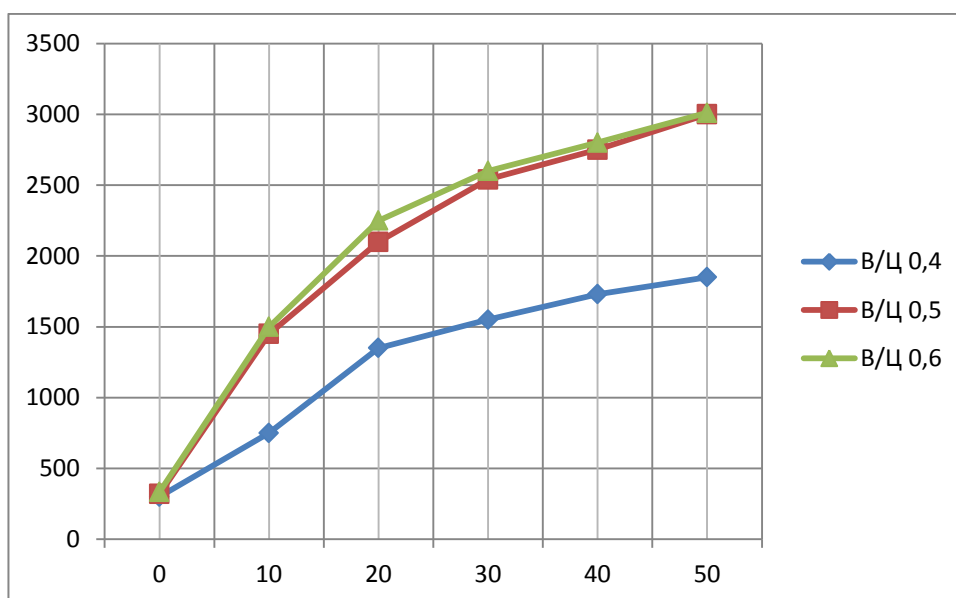


Рисунок 3.14 – Экспериментальные данные кинетики поглощения CO_2 образцами цементно-песчаного раствора

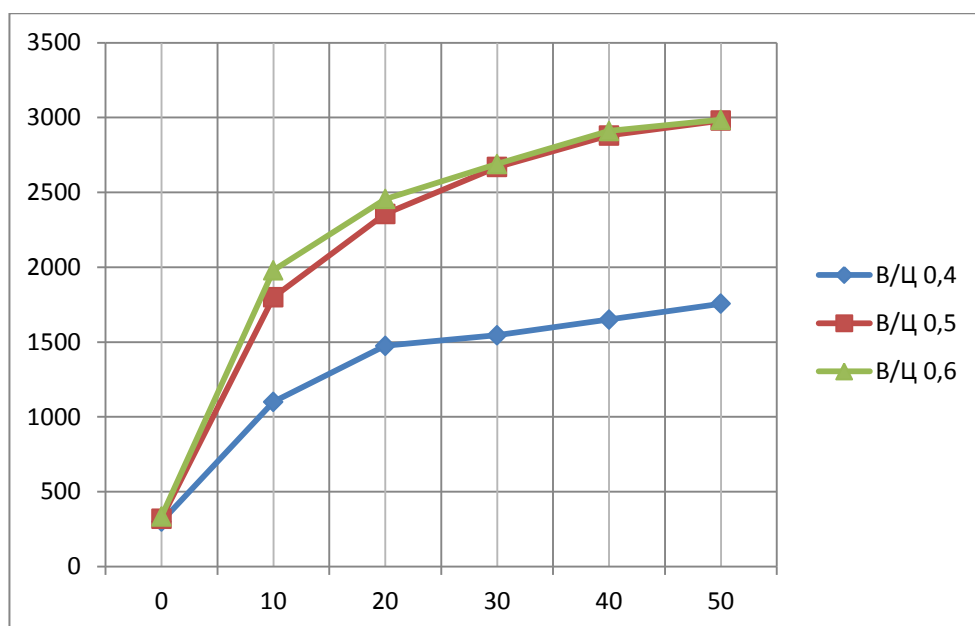


Рисунок 3.15 – Расчетные данные кинетики поглощения CO_2 образцами цементно-песчаного раствора

Таким образом, с помощью уравнений для расчета кинетики коррозии цементного камня на основе теории массообменных процессов можно выполнять качественное прогнозирование повреждения коррозии, используя кинетические зависимости монотонно меняющихся во времени показателей коррозии. К монотонно меняющимся показателям относят: глубину проникновения агрессивного агента в цементный камень, изменения линейных размеров образца, изменения вещественного состава. При этом прогнозируемая степень коррозионного поражения за любой заданный промежуток времени не превышает 13 %.

Выводы по третьей главе.

Определены показатели прочности на сжатие и изгиб, пористости коррозии выщелачивания. Выполнены расчеты по прогнозированию степени коррозионного повреждения по результатам краткосрочных испытаний.

Заключение

На основании результатов экспериментальных исследований приведенных в данной работе следует ряд выводов:

1. Анализ методов повышения коррозионной стойкости бетонов выявил один из важных факторов долговечности, физико-механических свойств и способ повышения стойкости к коррозии – это сцепление заполнителя с цементным камнем. Хорошее сцепление бетона гарантирует благоприятное влияние разгрузки цементного камня и повышение прочности бетона. С увеличением прочности сцепления происходит увеличение прочности цементного камня, следовательно, его долговечности.

2. Проведена оценка влияния вяжущих и заполнителей на устойчивость бетона к коррозии выщелачивания. В результате реакции между добавками микрокремнезема и метаксаолина и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ формируется плотная структура порового пространства. Установлено, что наиболее оптимальным вариантом понижения коррозии выщелачивания является применение добавки метаксаолина 8%. Сокращение пористости бетона происходит с помощью образования и роста первичных кристаллических гидросиликатных фаз, которые заполняют пространство на микроуровне и выщелачивание бетона понижается, следовательно, происходит повышение прочности. По сравнению с прочностью бетона, не содержащем метаксаолин, прочность бетона с 8% содержанием его, возрастает на 25,8 и 34,7% соответственно для серий I и II.

3. Проведена оценка влияния содержания сульфатов. Испытаниями установлено, что повышенные количества гипса, находящегося в заполнителе, оказывают отрицательное влияние, снижая прочность бетонов и увеличивая деформации. Для предотвращения сульфатной коррозии необходимо ограничить в песке и щебне для строительных работ содержание сульфатов (гипс, ангидрит) соответственно не более 1 % и 1,5% по массе в пересчете на SO_3 .

4. Проведена оценка влияния скорости процесса щелочной коррозии от состава цемента, вида и количества химических добавок – общего числа щелочей, которые растворимы в бетоне. При повышении кислотности скорость коррозии увеличивается. Наличие щелочей в жидкой фазе бетона зависит от содержания определенного объема растворимых щелочей и влаги в бетоне. Процесс щелочной коррозии должен прекратиться при высушивании бетона.

5. Выполнены расчеты по прогнозированию. С помощью уравнений расчета кинетики коррозии цементного камня можно спрогнозировать степень коррозионного повреждения в короткие сроки. Для качественного прогнозирования процесса коррозии предлагается использовать монотонно меняющиеся во времени показатели, например, изменение линейных размеров образца, изменение вещественного состава, глубину проникновения агрессивного агента в бетон.

Список используемых источников

1. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С, Шисль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. М., Стройиздат. 2000. – 260 с.
2. Алексеев С.И., Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде. М.: Стройиздат, 1975, 205 с.
3. Батраков ВТ. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект. 1998. 768 с.
4. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженков. - М.: АСВ, 1994. 264 с.
5. ГОСТ 7473-2010. Смеси бетонные. Технические условия. – Введ. 2012-01-01. – М. : Стандартиформ, 2011. – 16 с.
6. ГОСТ 12730.1-78. Бетоны. Методы определения плотности. - Введ. 2018-07-01. – М. : Стандартиформ, 2018. – 6 с.
7. ГОСТ 12730.2-78. Бетоны. Метод определения влажности. - Введ. 2007-06-01. – М. : Стандартиформ, 2007. – 4 с.
8. ГОСТ 22266-2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия. - Введ. 2015-01-01. – М. : Стандартиформ, 2015. – 11 с.
9. ГОСТ 12730.4-78. Бетоны. Методы определения показателей пористости. - Введ. 2007-06-01. – М. : Стандартиформ, 2007. – 7 с.
10. ГОСТ 31108-2016. Цементы общестроительные. Технические условия. - Введ. 2017-03-01. – М. : Стандартиформ, 2017. – 18 с.
11. ГОСТ 30515-2013. Цементы. Общие технические условия. Введ. 2015-01-01. – М. : Стандартиформ, 2014. – 41 с.
12. ГОСТ 8736-2014. Песок для строительных работ. Технические условия (с поправкой). Введ. 2015-04-01. – М. : Стандартиформ, 2019. – 7 с.
13. ГОСТ 8735-88. Песок для строительных работ. Методы испытаний. Введ. 1989-07-01. – М. : Стандартиформ, 2014. – 25 с.

14. ГОСТ 24211-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. Введ. 2011-01-01. – М. : Стандартинформ, 2010. – 10 с.
15. ГОСТ 27006-86. Бетоны. Правила подбора состава. Введ. 1987-01-01. – М. : Стандартинформ, 2006. – 6 с.
16. ГОСТ 10181-2014. Смеси бетонные. Методы испытаний. Введ. 2015-07-01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 28 с.
17. ГОСТ Р 52804-2007. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний. - Введ. 2009-01-01. – М. : Стандартинформ, 2008. – 32 с.
18. ГОСТ 8267-93 Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия.
19. Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Н. Шишканова. - Тольятти. : ТГУ, 2013. – 126с. - URL: <https://dspace.tltsu.ru/handle/123456789/383> (дата обращения 06.04.2020).
20. Ицкович С.М. Заполнители для бетона. – Минск: Высшая школа, 1983. – 214 с.
21. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях/ В.В. Кинд.– М.-Л.: Госэнергоиздат, 1955.– 320 с.
22. Кирсанова, А.А., Крамар, Л.Я. Комплексный модификатор с метаксаолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ, Серия «Строительство и архитектура». - №1. - 2012. - с.49-57.
23. Кирсанова, А.А., Крамар, Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метаксаолина для цементных бетонов / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. - №11. - 2013. - с.54-56.
24. Кирсанова, А.А., Крамар, Л.Я., Орлов А.А. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками - модификаторами, содержащими

метакаолин / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар, А.А. Орлов // Цемент и его применение. - №2. - 2015. - с.130-135.

25. Кирсанова, А.А., Крамар, Л.Я. Влияние добавки метакаолина на структуру и свойства цементного камня / А.А. Кирсанова, Л.Я. Крамар // Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве: Материалы международной научно - технической конференции. - 2012. - с.51-55.

26. Колокольникова Е. И. Долговечность строительных материалов (бетон и железобетон), Учеб. Пособие для вузов. М., «Высш. школа», 1975. 159с.

27. Красникова, Н.М., Степанов, С.В., Искандарова, А.Ф. Исследование влияния метакаолина на прочность бетона / Н.М. Красникова, С.В. Степанов, А.Ф. Искандарова // Международный научный журнал «Инновационная наука». - №7. - 2015. - с. 41-42.

28. Лепескин, Н.А., Образцов, В.В., Федюк, Р.С. Исследование проницаемости мелкозернистого бетона на композиционно вяжущем / Н.А. Лескин, В.В. Образцов, Р.С. Федюк // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: Материалы международной научно – практической конференции. – 2016. – с. 463 – 465.

29. Лукутцова, Н.П., Матвеева, Е.Г., Фокин, Д.Е. Исследование мелкозернистого бетона, модифицированного наноструктурной добавкой / Н.П. Лукутцова, Е.Г. Матвеева, Д.Е. Фокин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. № 4. С. 6-11.

30. Москвин В.М. Коррозия бетона. М.: Госстройиздат, 1952. 344 с.

31. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 2002. – 533 с.

32. Никитина К.В. Совершенствование способов уменьшения водопоглощения цементно-содержащих материалов / К.В. Никитина / Магистерская диссертация. – 2019 г. – 78с.

33. Путилова М.Н. Исследование и оптимизация состава мелкозернистого бетона / М.Н. Путилова, В.Н. Шишканова // Магистерская диссертация. – 2019 г. – 78с.

34. Розенталь Н.К., Степанова В.Ф., Чехний Г.В. Бетоны высокой коррозионной стойкости и нормирование их характеристик // Строительные материалы, оборудование, март-апрель 2017, с.14-19.

35. Розенталь Н.К., Степанова В.Ф., Чехний Г.В. О максимально допустимом содержании хлоридов в бетоне // Строительные материалы, оборудование, январь-февраль 2017, с.1-4.

36. Розенталь, Н.К. Гипсосодержащие пески как заполнители для строительных растворов / Н.К. Розенталь, В.Н. Шишканова, Е.А. Морозов. – М.: Строительные материалы. – 1991. – №2. – С. 20-22.

37. Розенталь Н.К., Любарская Г.В. Коррозия бетона при взаимодействии щелочей с диоксидом кремния заполнителя // Бетон и железобетон. 2012 №1(6).С. 50-60.

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

39. Розенталь Н.К. Коррозия и защита железобетонных конструкций в биологически активных средах / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний // Вестник НИЦ «Строительство». Исследования по теории сооружений, № 7-8 (XXXI), 2013, с. 111-118.

40. Розенталь Н.К. Методы коррозионных испытаний бетона // Экспозиция. Бетоны и сухие смеси. 2008. № 4. С. 11-14.

41. Рояк Г.С. Внутренняя коррозия бетона// Тр. ЦНИИС. М., 2002.

42. СП 28.13330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии. Введ. 2013-01-01. – М. : Минрегион России, 2012. – 17 с.

43. Степанова В.Ф. Защита арматуры от коррозии в бетонах на пористых заполнителях / В.Ф. Степанова, А.Ю. Степанов. – М.: ООО «Бумажник», 2016, - 192 с.

44. Токарев Н. Я. Связь реакционной способности заполнителей для бетона с генетическими и петрографическими особенностями горных пород. Автореферат канд. дисс. М., 1972.

45. Толыпина Н.М., Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей. Автореферат канд. дисс. Б., 2014.

46. Цементы общестроительные. Технические условия. Введ. 2017-03-01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 12 с.

47. Шишканова, В.Н. Бетоны и строительные растворы на заполнителях с примесью гипса: дис. канд. техн. наук / В.Н. Шишканова. – М., 1991.

48. Шишканова, В.Н., Никитина, К.В. Исследование влияния метакаолина на водопоглощение и прочность бетона [Электронный ресурс] / В.Н. Шишканова, К.В. Никитина // Международная научно – практическая конференция «Идеи и проекты молодежи России». – 2019. – URL: <https://emc21.ru/stati-ii-vserossijskoj-nauchno-prakticheskoy-konferentsii-idei-i-proekty-molodyozhi-rossii-s-izdaniem-elektronnogo-sbornika-materialov-rints/> (дата обращения 09.02.2020).

49. Шишканова, В.Н., Санкеева К.В. Коррозионная стойкость бетонов в зависимости от вида заполнителя [Электронный ресурс] / В.Н. Шишканова, К.В. Санкеева // Международная научно – практическая конференция «Экология и безопасность жизнедеятельности». – 2019. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_41846680_16500832.pdf/ (дата обращения 07.04.2020).

50. Ahuja H.N. et al. Project Management: Techniques in Planning and Controlling Construction Project. 2-nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2017. – pp 140 – 145.

51. Geddes D., Provis J.L., Bernal S.A. Effect of calcination method and clay purity on the performance of metakaolin-based geopolymers / D. Geddes, J.L. Provis, S.A. Bernal // International conference on alkali activated materials and geopolymers:

versatile materials offering high performance and low emissions. – Issue 5. - 2018. – pp 53 – 57.

52. Koval S.B. Analysis of various media concrete penetrating ability depending on different factors affecting water absorption [text] / S.B. Koval, M.N. Kagan // International conference on industrial engineering. – 2017. – P. 132-138.

53. Mideiros-Junior Ronaldo A. Service life of concrete structures considering the effects of temperature and relative humidity on chloride transport / A. Mideiros-Junior Ronaldo, G. Lima Maryagela, H.F Mideiros Marcelo // Environment Dev. Sustainability. 2015. Vol. 17, №5, pp. 1103-1119 [Срок службы изделий из бетона с учетом влияния температуры и относительной влажности на транспорт хлоридов].

54. Rodrigues A. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete / A. Rodrigues, J. Duchesne, B. Fournier // Cement and Concrete Research. – 2015. Vol. 73, p. 96-110 [Новый ускоренный метод испытания растворных балочек для оценки потенциально опасного влияния сульфидсодержащего заполнителя в бетоне].