

УДК 691.322

О.І. ВАЛОВОЙ, канд. техн. наук, проф.,
О.Ю. ЄРЬОМЕНКО, М.О. ВАЛОВОЙ, кандидати техн. наук, доц.,
Криворізький національний університет

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ БЕТОНІВ НА ЗАПОВНЮВАЧАХ З ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

На теперішній час в будівництві активно використовують багатокомпонентні дрібнозернисті бетони. Однією з переваг останніх є можливість використання місцевих матеріалів, в тому числі відходів промисловості.

Натурні спостереження показують, що бетонні будівельні конструкції та споруди в процесі експлуатації стають не придатними до подальшої експлуатації раніш відведеного терміну, внаслідок дії агресивного середовища. В свою чергу це призводить до додаткових витрат на їх ремонт, а також на будівництво нових споруд. Підвищити корозійну стійкість таких конструкцій можна за рахунок раціонального вибору в'язучих та застосування активних заповнювачів. Ефективними методами підвищення корозійної стійкості бетонів і конструкцій на їх основі є застосування заповнювачів з відходів гірничорудної та металургійної промисловості. Останні дозволяють зменшити матеріаломісткість виробництва заповнювачів, поліпшити якість, зменшити собівартість продукції, частково вирішити питання утилізації промислових відходів. Наразі, в літературі, немає чітких науково-обґрунтованих рекомендацій щодо раціонального застосування бетонів з різними активними заповнювачами в тих агресивних середовищах, де їхня перевага проявляється найбільшою мірою.

Підвищити стійкість бетону по відношенню до дії основних видів корозії можна шляхом використання таких активних заповнювачів, як доменні шлаки, а також шлаки фосфорного виробництва. Аналіз існуючих, на теперішній час, експериментальних даних, стосовно опору дрібнозернистих бетонів на відходах гірничорудної та металургійної промисловості, дії агресивного середовища дозволяє зробити наступні, попередні, висновки:

заміна граніту на заповнювач із гідравлічно-активних матеріалів, наприклад, доменний гранульований шлак, підвищує корозійну стійкість бетонів в розчинах сульфатів натрію і магнію, а також в кислих середовищах;

використання відходів мінераловатного виробництва, в якості заповнювача, призводить до підвищення опору бетону дії сірководневого агресивного середовища в порівнянні з бетонами на "класичних", інертних заповнювачах.

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Проблема довговічності бетону та залізобетону виникла більше ста років тому і з часом, у зв'язку з величезними масштабами застосування цих будівельних матеріалів, гострота і значимість цього питання тільки зростала. Особливо інтенсивно роботи з вивчення механізму і кінетики корозійних процесів проводилися у другій половині минулого століття. Наростання інтенсивності досліджень по вивченню стійкості будівельних матеріалів в агресивних середовищах пояснюється насамперед економічними причинами. Корозія будь-якого виду завдає великої шкоди економіці країни, і боротьба з нею вимагає величезних матеріально-технічних витрат. Згідно різних відомостей дочасного вичерпання несучої здатності зазнають від 15 до 75 % будівельних конструкцій в результаті корозії бетону того чи іншого виду [1].

У світі налічується понад 1000 найменувань техногенних продуктів, перспективних для застосування у вигляді вторинної сировини. Основними видами техногенних продуктів України є золи і шлаки ТЕС, відходи вуглевидобутку гірничо-збагачувальних комбінатів, переробки горючих сланців, металургійні відходи та ін. Встановлено, що одним з шляхів підвищення корозійної стійкості бетону є раціональний вибору в'язучих та застосування заповнювачів з відходів гірничорудної та металургійної промисловості у якості активних заповнювачів. Застосування останніх не тільки дозволяє підвищити корозійну стійкість бетонних та залізобетонних конструкцій, а і знизити собівартість таких конструкцій, розв'язати певні екологічні проблеми пов'язані з утилізацією відходів промислового виробництва.

Незважаючи на величезну кількість робіт в області корозії бетонних і залізобетонних конструкцій, виконаних в останні десятиліття в промислово розвинених країнах світу, проблема ця залишається до теперішнього часу актуальною. Показником цього є велике число міжнародних конференцій, присвячених загальним питанням корозії бетону та залізобетону і окремим аспектам цієї проблеми. Проводяться поглиблені дослідження, здавалося б, добре вивчених питань і відкриваються нові аспекти проблеми. З появою нових експериментальних даних виникають нові напрямки досліджень. Нові умови застосування бетону та залізобетону, нові конструкції, характеристики навколишнього середовища що змінюються, розробка нових в'язучих, модифі-

каторів, покращених рецептур бетону ставлять нові завдання перед фахівцями в області технології, корозії та захисту будівельних конструкцій і створюють нові умови для розв'язання поставлених завдань. Накопичено великий експериментальний матеріал. Мається необхідність узагальнити результати виконаних досліджень, з тим, щоб уточнити норми проектування захисту бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії.

Аналіз досліджень і публікацій. Як відомо, корозія будівельних матеріалів представляє собою процес перенесення агресивного компонента в порах тіла, що супроводжується розчиненням твердої фази, хімічними реакціями з виділенням новоутворень та ін. Розглянемо основні види корозії, яких зазнає бетон в будівельних конструкціях.

Корозія вилуговування зумовлена тим, що коли бетонний виріб омивається м'якою водою, що містить мало іонів Ca^{2+} (р), відбувається розчинення в ній гідроксиду кальцію, який знаходиться в його поверхневому шарі [2]. У першу чергу при корозії вилуговування розчиняється вільний гідроксид кальцію (портландіт), розчинність якого при кімнатній температурі дорівнює 1,6 г/л. Вміст портландіта в цементному камені після повної гідратації може складати до 20-30% по масі.

Кислотна корозія має подібний з викладеним механізм, у середовищі таких кислот, як соляна, азотна, оцтова, молочна кислота і т.ін. Відмінність її від корозії вилуговування полягає в тому, що в даному випадку відбувається не гідроліз і розчинення в воді гідросилікатів кальцію та інших гідратних фаз, а руйнування останніх у водних розчинах кислот, сильніших, ніж крем'яні кислоти.

Складнішою є вуглекислотна корозія. Відомо, що в залежності від фазового стану агресивного агента, вуглекислотна корозія має різний механізм [3]. У всіх кліматичних зонах земної кулі всі без винятку будівельні вироби і конструкції зазнають впливу вуглекислого газу, що міститься в атмосфері в кількості близько 0,02 % за масою. У великих мегаполісах, на територіях промислових підприємств, а також поблизу автотрас з інтенсивним рухом вміст у повітрі CO_2 може бути в кратно число разів вище. Таким чином, корозія під впливом вуглекислого газу має глобальний характер. При правильному виборі в'язучого вона практично безпечна для бетону, але, викликаючи різке зниження лужності середовища цементної матриці через зв'язування гідроксиду кальцію, вона викликає депасивацію сталевих арматур залізобетонних виробів і конструкцій. Завдяки цьому саме корозія під впливом вуглекислого газу визначає терміни безаварійної експлуатації будівель і споруд із залізобетону.

Від цих видів корозії відрізняється сульфатна. Корозія в сульфатних середовищах супроводжується утворенням еттрінгіта і гіпсу, які викликають розширення цементного каменю. Останнє, очевидно, викликає декольматацію і запобігає захисній дії шару продуктів корозії.

При біологічній корозії цементного каменю мікроорганізми, завдяки інтенсивному розмноженню в порах бетону, роблять основний період процесу прискорюваним в часі, тому вона відрізняється рядом специфічних особливостей.

На практиці часто агресивні середовища мають багатокомпонентний склад, наприклад, містять іони магнію і мають кисле середовище.

Однією з головних умов корозійної стійкості бетону при дії на нього агресивних середовищ вважають хімічний склад цементу і щільність бетону. Однак дослідженнями встановлено, що слабкою ланкою структури будівельних матеріалів конгломератного типу є контактні поверхні між в'язучим і заповнювачем, саме по них відбувається дифузія агресивних агентів вглиб бетону [4-7]. Від характеру контактного шару залежить монолітність, проникність, а, отже, і стійкість бетону [8].

Таким чином, довговічність бетону при дії на нього агресивних середовищ залежить не тільки від виду та витрат в'язучого, В/Ц і щільності, форми та гранулометрії заповнювача, але в значній мірі від зчеплення між цементним каменем і заповнювачем, визначеним взаємодією цементного каменю і заповнювача.

Підвищити стійкість бетону по відношенню до дії сульфатних і магнезіальних середовищ можна шляхом використання, як заповнювачів, доменних шлаків, а також шлаків фосфорного виробництва [9-14]. Більш високу стійкість бетону на шлаковому заповнювачі показують і в розчинах хлоридів.

Вплив заповнювачів з доменних шлаків на корозійну стійкість дрібнозернистого бетону в середовищі сульфатів натрію і магнію, соляної, сірчаної та оцтової кислот було досліджено

Ш. Нурматовим під керівництвом Ш.М. Рахімбаєва в 1965 р. Тоді ж був встановлений механізм позитивної дії заповнювачів з доменних шлаків на соле-і кислотостійкість бетонів і дано обґрунтування пошуку нових хімічно-активних заповнювачів.

Встановлено [15], що дрібнозернисті бетони на основі доменного гранульованого шлаку характеризуються більш високою корозійною стійкістю в агресивних середовищах багатокомпонентного складу, що містять кілька агресивних агентів (цукор, жирні кислоти, сірководень, молочну та оцтові кислоти, як метаболіти життєдіяльності мікроорганізмів і т.ін.). В умовах газоподібної корозії, що містить пари неорганічних кислот, таких як соляна і сірчана, ефект активного заповнювача при використанні дрібнозернистих бетонів із заповнювачем з доменного гранульованого шлаку виражений слабше.

У роботах Н.І. Федініна та ін. [16] проведені дослідження на стійкість дрібнозернистого шлакобетону в розчинах сульфату натрію, хлориду магнію та в дистильованій воді. Результати досліджень показали, що в дистильованій воді шлакобетон практично не кородує та характеристики міцності його не змінюються. Магnezіальних корозія також не відбувалася.

Найбільш широко в якості заповнювачів застосовують доменні й мартенівські шлаки. За даними авторів [17], розчини на доменному шлаку повітряного охолодження схильні карбонізації в більшій мірі, ніж на річковому піску. У роботі [18] відзначається, що глибина карбонізації бетону на гранульованому доменному шлаку зі зростанням кількості шлаку зменшується.

Отже, немає загальної думки з цього питання, отже необхідні подальші дослідження в цій галузі.

Постановка завдання. Одним з важливих аспектів проблеми створення бетонів нового покоління є оцінка їх стійкості в різноманітних умовах експлуатації. У даній роботі, на основі існуючих експериментальних даних [15,19,20], обґрунтовується ефективність застосування відходів гірничорудної та металургійної промисловості в якості заповнювачів бетонів, які зазнають впливу агресивного оточуючого середовища багатокомпонентного складу.

Викладення матеріалу та результати. Згідно до означеної мети були проаналізовані результати експериментальних досліджень виконаних в різний час окремими дослідниками [15, 19,20].

Для оцінки корозійної стійкості дрібнозернистого бетону на заповнювачах з техногенної сировини в розчинах сульфатів натрію і магнію виготовлялися зразки балочок розміром 2,5×2,5×10 см. Хімічний склад заповнювачів, які використовувалися в бетонних зразках для дослідження впливу сульфатної корозії наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад використовуваних шлаків,%

Шлак	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O ₃	S
Доменний гранульований шлак	38,11	47,85	2,79	6,07	1,46	2,02	1,86
Електротермофосфорний шлак	43,24	45,51	1,24	2,81	1,65	0,91	0,45
Відходи мінераловатного виробництва (ВМВ)	42,55	36,36	7,85	10,36	0,23	-	-

Як заповнювач-еталон використовували гранітний заповнювач.

При проведенні випробувань на стійкість зразків від впливу сульфатної корозії керувались тим, щоб було забезпечено відповідність кінетики та механізму хімічних процесів в лабораторних і реальних умовах.

Враховуючи концентрацію розчину (3%-ий розчин) витрата агресивного середовища на одну балочку складала 250 мл. Зразки кожного складу випробовувалися на згин та на стиск - половинки, які залишилися після випробування на згин.

В якості кількісної характеристики корозійної стійкості зразків дрібнозернистого бетону використовували, крім механічної міцності, коефіцієнт стійкості (КС), що представляє собою відношення межі міцності зразків, що зберігалися в агресивних розчинах, до міцності аналогічних зразків, що тверділи у воді, і коефіцієнт, що характеризує відношення межі міцності після випробувань до межі міцності зразків перед зануренням в агресивне середовище.

Терміни випробувань на міцність відповідали: 1;3;6;12 міс.

Результати випробувань на корозійну стійкість, наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Міцність зразків дрібнозернистого бетону в розчинах сульфатів натрію і магнію, МПа

Вид заповнювача	В/Ц	В'язуче	Середовище зберігання	Терміни випробувань, діб												R_{cm}^{360} / R_{cm}^0
				перед випробуваннями		7		28		90		180		360		
				$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	
Шлак	0,48	ПЦ400	3%-й розчин Na_2SO_4	9,3	28,6	8,4	36,8	7,1	26,2	8,2	22,9	7,2	22,7	7,4	23,3	0,81
Граніт	0,38			12,8	40,3	12,4	51,2	12,0	42,7	12,6	40,1	11,8	38,4	10,0	29,1	0,72
Шлак	0,48		3%-й розчин $MgSO_4$	8,9	40,2	10,4	40,1	11,8	27,5	12,2	32,0	10,9	21,4	12,0	19,9	0,5
Граніт	0,38			10,6	46,0	11,1	41,4	11,9	26,5	11,4	27,3	10,6	24,1	9,6	24,4	0,53

Міцність бетону на шлаковому заповнювачі була нижчою, ніж на гранітному в усі терміни випробувань, але зниження міцності при стисненні в розчинах сульфатів натрію і магнію йшло повільніше, ніж у бетону на гранітному заповнювачі, про що свідчать значення коефіцієнта R_{cm}^{360} / R_{cm}^0 . При цьому спостерігалось незначне зниження межі міцності при згині для всіх складів. Це свідчить про позитивний вплив шлакового заповнювача на підвищення корозійної стійкості бетону.

Для оцінки впливу кислотної корозії використовували шлак природної гранулометрії і кварцовий пісок як еталон. Випробування проводили на зразках розміром 2,5×2,×510 см, складу Ц: П=1:3. Після 28 діб водного твердіння зразки занурювали в агресивне середовище кислих стічних вод. За вмістом сульфатів і величиною рН стічні води характеризуються сильним ступенем агресивності до звичайного портландцементу. Процеси корозії, що протікають під впливом стоків, аналогічні дії сірчаної кислоти.

Результати випробувань наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Міцність зразків дрібнозернистого бетону в стічних водах, МПа

Вид заповнювача	В/Ц	Терміни випробувань, діб						R_{cm}^{360} / R_{cm}^0
		перед випробуваннями		7		28		
		$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	
Кварцовий пісок	0,42	14,9	20,0	3,7	7,7	4,1	6,1	0,27
Шлак	0,78	6,2	10,7	4,0	9,2	2,8	7,2	0,45

Зразки, поміщені в агресивне середовище стічних вод, дуже швидко втрачали міцність і зменшувалися в розмірах.

Коефіцієнт зниження міцності при згині зразків бетону на кварцовому піску був менше приблизно в 1,6 рази в порівнянні з зразками бетону на шлаковому піску аналогічного складу, але чисельне значення міцності було нижче через високе В/Ц=0,78, обумовленого високою пористістю шлаку.

Випробування на корозійну стійкість в середовищі газоподібного сірководню проводилися на зразках дрібнозернистого бетону розміром 20×20×20 мм. Як заповнювачі використовували доменний гранульований шлак, відходи мінераловатного виробництва (ВМВ), граніт, склад суміші Ц:П=1:2.

В якості в'язучого використовували - ПЦ400. Результати випробувань наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Межа міцності при стисканні зразків в умовах газової сірководневої агресії, МПа

Вид заповнювача	В'язуче	В/Ц	Терміни випробувань, діб				R_{cm}^{285} / R_{cm}^0
			перед випроб.	30	90	285	
ВМВ	ПЦ400	0,35	43,6	36,0	39,8	11,5	0,26
Шлак		0,42	37,6	43,0	46,3	30,0	0,80
Граніт		0,37	68,1	55,4	38,5	Руйнув.	0

Дрібнозернистий бетон на гранітному заповнювачі характеризується різким падінням міцності вже через 3 міс випробувань. Причина полягає в тому, що портландцемент не стійкий в середовищі сірководню, тому визначальну роль відіграє вид заповнювача і сила зчеплення між заповнювачем і цементним каменем. Отже, експеримент показав, що бетон на шлаковому заповнювачі чинить більший опір корозії, ніж бетон на інертному заповнювачі.

Висновки та напрямок подальших досліджень. Досліджено корозію дрібнозернистих бетонів з активними наповнювачами. Підтверджено, що заповнювачі з гідравлічно активних матеріалів підвищують корозійну стійкість бетонів в розчинах сульфатів натрію і магнію, а також в кислих середовищах [15,19,20]. Це обумовлено тим, що активні заповнювачі, взаємодіючи з гідроксидом кальцію в'язучого, забезпечують підвищену щільність контактної зони штучного конгломерату і тим самим уповільнюють дифузію агресивного агента вглиб зразка.

Корозійна стійкість зразків бетону з активними заповнювачами, механізм дії яких обумовлений фізичним взаємодією із цементною матрицею бетону більше, ніж на традиційному заповнювачі, завдяки посиленню контакту між заповнювачем і цементною матрицею бетону.

Досліджувані види заповнювачів, умовно, можна розташувати в ряд у міру убування стійкості бетонів на їх основі в агресивних середовищах: уртіт-перліт-шлак-керамзит-бетонний лом-кварцовий пісок.

Список літератури

1. **В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев** Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. – М.: Стройиздат, 1980– 536 с.
2. **Бабушкин В.И.** Защита строительных конструкций / **В.И. Бабушкин.**– Харьков: Вища школа, 1989.–166 с.
3. **Алексеев С.Н.** Коррозионная стойкость конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н.Алексеев, Н.К. Розенталь.–М.: Стройиздат,1976.–206 с.
4. **Телесницкий, А.Ф.** Влияние растворов серной кислоты на структуру вяжущего бетона в процессе эксплуатации / **А.Ф.Телесницкий, Г.П.Тутаев** //Защита от коррозии в химической промышленности: сб. науч. тр. НИИ Техничко- экономические исследования.– Черкассы, 1975.– Вып. 2. - С.112–116.
5. **Idorn G.M.** Deterioration of some concrete structure of a sulfuric acid plant/ G.M. Idorn , H. Krogh //Highway Res. Board.Spec. Rept. 1970.– №10.–Р.65–66.
6. **Older I.** Structure and bond strength of cement-aggregate interface/ I.Older, A.Zurz // Bond.Cementitious Compos.: Symps., Boston, Mass., Des.2,1987.– Pitsburg, 1988.– S 21–27.
7. **Ярцев В.П.** Влияние состава на долговечность мелкозернистых бетонов / **В.П. Ярцев, А.Г. Воронков, А.В. Жариков** // Бетон и железобетон. –2006.– С.27–28.
8. **Виноградов Б.Н.** Влияние заполнителей на свойства бетонов / **Б.Н. Виноградов.**– М.: Стройиздат, 1979.– 224 с.
9. **Ермаков Г.И.** Коррозионная стойкость бетона на щебне из шлака фосфорного производства/ Г.И. Ермаков, К.А.Филатов, И.В. Шавернев //Бетон и железобетон. –1988.– №4.– С.43–44.
10. **Ю.И. Гончаров, Ш.М. Рахимбаев, М.Ю. Малькова и др.** Коррозионно-стойкие мелкозернистые шлакобетоны / **Гончаров Ю.И., Рахимбаев Ш.М., Малькова М.Ю и др.** // Строительные материалы. - 2004. - №6. - С. 38–39.
11. **Гончаров Ю.И.** Шлакобетоны с активным заполнителем / **Ю.И. Гончаров, Ш.М.Рахимбаев, М.Ю. Гончарова** // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: сб. науч. тр. науч.-практ. конф.– Ростов-на-Дону: РГСУ, 2000.– С.128–133.
12. **Ярцев В.П.** Границы работоспособности композиционных строительных материалов/ **В.П. Ярцев, О.А. Киселева** // Вестник ТГТУ.– 2004.– т. 10. –№2. –С.543–547.
13. **Бобык И.С.** Бетоны на граншлаке и золе ТЭС / **И.С.Бобык, И.А.Бродский** // Бетон и железобетон.–1986.– №3.–С.19–20.
14. **Бобык И.С.** Использование отходов и попутных продуктов промышленности для производства строительных материалов / **И.С. Бобык, И.А. Бродский, А.Ф. Тимошук** // Экспресс-информация. –М.: ЦБНТИ, 1987. –Вып. 6.– С. 9–10.
15. **Хахалева Е.Н.** Коррозия мелкозернистого бетона в агрессивных средах сложного состава: автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.23.05 / **Хахалева Елена Николаевна.**– Белгород: БГТУ, 2005. –20 с.
16. **Федынин Н.И.** Высокопрочный мелкозернистый шлакобетон / **Н.И. Федынин, М.И. Диамант.**–М.: Стройиздат,1975.–176 с.
17. **Yoda A.** Cocrete using blast-furnace slag sand/A.Yoda // Rev.32nd Gen. Meet. Assoc. Jap. Techn. Sess., Tokio, 1978. Synops.– P. 85–87.
18. **Efec Y.** Einfluss der Zemente mit unterschiedlichem Huttensandgehalt auf die Chloriddiffusion im Beton / **Y.Efec**//Betonwerk+Zertigteil-Techn.–1980–46.–№ 6.– S.365–368.
19. **Тольпина Н.А.** Повышение коррозионной стойкости бетонов путём рационального выбора вяжущего и заполнителей: дис.... д-ра техн. наук: 05.23.05/ **Тольпина Наталья Максимовна.** – Белгород, 2014. – 354 с.
20. **Курочка П.Н.** Стойкость бетона в органических агрессивных средах: дис. ...д-ра техн. наук: 05.23.05 / **Курочка Павел Никитович.**– Ростов-на-Дону, 2000.– 288 с.

Рукопис подано до редакції 02.04.15