

УДК 691.322

**КОРОЗИЙНА СТИЙКІСТЬ БЕТОНІВ НА ЗАПОВНЮВАЧАХ З
ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕТОНОВ НА ЗАПОЛНИТЕЛЯХ ИЗ
ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.**

**THE CORROSION RESISTANCE OF CONCRETE ON FILLERS FROM
WASTE IRON AND STEEL INDUSTRY**

**Валовой О.І., к.т.н., проф., Єрєменко О.Ю., к.т.н., доц., Валовой М.О.,
к.т.н., доц. (Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг)**

**Валовой А.И., к.т.н., проф., Ерєменко А.Ю., к.т.н., доц., Валовой М.А.,
к.т.н., доц. (Криворожский национальный университет, г. Кривой Рог)**

**Valovoj A.I., candidate of technical sciences, professor, Eremenko A.U.,
candidate of technical sciences, associate professor, Valovoj M.A., candidate
of technical sciences, associate professor (Kryvyi Rih National University,
Kryvyi Rih)**

**Викладені результати експериментальних випробувань корозійної
стійкості зразків дрібнозернистого бетону на активних заповнювачах.
Встановлена ефективність використання металургійних шлаків та
відходів мінераловатного виробництва у якості заповнювачів бетону.**

**Изложены результаты экспериментальных испытаний коррозионной
стойкости образцов мелкозернистого бетона на активных заполнителях.
Установлена эффективность использования металлургических шлаков
и отходов минераловатного производства в качестве заполнителей
бетона.**

**The results of experimental testing the corrosion resistance of samples of fine-
grained concrete on active fillers. The efficiency of the use of metallurgical
slag and wastes of mineral wool production as a concrete aggregate**

Ключові слова:

Бетон, заповнювач, відходи.

Бетон, заполнитель, отходы.

Concrete, filler, wastes.

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Забезпечення розрахункового терміну експлуатації і довговічності будівельних конструкцій має величезне значення, оскільки це сприяє збереженню матеріальних фондів і безпеці персоналу. Передчасному руйнуванню піддаються від 15 до 75% будівельних конструкцій в результаті агресивного впливу навколишнього середовища [1]. Корозія будь-якого виду завдає великої шкоди економіці країни, і боротьба з нею вимагає величезних матеріально-технічних витрат. Однак, незважаючи на це, останні три десятиліття проблемі корозії в нашій країні не приділяється належна увага. Багато питань теорії корозійних процесів і практики підвищення довговічності будівель і споруд недостатньо розроблені.

Підвищити корозійну стійкість цементних систем можна за рахунок раціонального вибору в'язучих та застосування активних заповнювачів, які взаємодіють із цементною матрицею за тих чи інших механізмів. Ефективними методами підвищення корозійної стійкості бетонів і конструкцій на їх основі є застосування заповнювачів з відходів гірничорудної та металургійної промисловості, запаси яких, по окремих регіонах, настільки значні, що в деяких випадках, створюють загрозу навколишньому середовищу. Промислові відходи дозволяють зменшити матеріаломісткість виробництва заповнювачів, поліпшити якість, зменшити собівартість продукції, частково вирішити питання утилізації промислових відходів.

У технічній літературі немає чітких науково-обґрунтованих рекомендацій щодо раціонального застосування бетонів з різними активними заповнювачами в тих агресивних середовищах, де їхня перевага проявляється найбільшою мірою. Дослідження та підвищення корозійної стійкості сучасних бетонів з метою застосування їх в агресивних умовах експлуатації без додаткового (вторинного) захисту, забезпечення служби бетону без ремонту протягом проектного терміну експлуатації будівель і споруд є актуальним завданням.

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. Зміст портландіта в цементному камені після повної гідратації може складати до 20-30% по масі.

Кислотна корозія, має подібний з викладеним механізм, в середовищі таких кислот, як соляна, азотна, оцтова, молочна кислота і т. п.. 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 CO₂ може бути в кратне 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 [4-6]. Від характеру контактного шару залежить монолітність, проникність, а, отже, і стійкість бетону [7].

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 магнезійних середовищ можна шляхом використання, як заповнювачів, доменних шлаків, а також шлаків фосфорного виробництва [8,9]. 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 [10], 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.п.). 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 Федина Н.І. та ін. [11] 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. Магнезійних корозія також не відбувалася.

Найбільш широко в якості заповнювачів застосовують доменні і мартенівські шлаки. За даними авторів [12], розчини на доменному шлаку повітряного охолодження схильні карбонізації в більшій мірі, ніж на річковому піску. В роботі [13] відзначається, що глибина карбонізації бетону на гранульованому доменному шлаку зі зростанням кількості шлаку зменшується. Таким чином, немає загальної думки з цього питання, отже необхідні подальші дослідження в цій області.

Постановка завдання. Метою дослідження було, на основі існуючих експериментальних даних [10, 14, 15], обґрунтувати 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 [10, 14, 15].

Для оцінки корозійної стійкості дрібнозернистого бетону на заповнювачах з техногенної сировини в розчинах сульфатів натрію і магнію виготовлялися зразки балочок розміром 2,5x2,5x10 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
1	Доменний гранульований шлак	38,11	47,85	2,79	6,07	1,46	2,02	1,86
2	Електротермо фосфорний шлак	43,24	45,51	1,24	2,81	1,65	0,91	0,45
3	Відходи мінераловатного	42,55	36,36	7,85	10,36	0,23	-	-

В якості заповнювача-еталона 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% -ний 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, наведені в таблиці 2.

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 $R_{ст}^{360}/R_{ст}^0$. При цьому спостерігалось незначне зниження межі міцності при згині для всіх складів. Це свідчить про позитивний вплив шлакового заповнювача на підвищення корозійної стійкості бетону.

Таблиця 2

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

Вид заповн.	В/Ц	В'язуче	Серед. ов. зберіг.	Терміни випробувань, діб												$R_{ст}^{360} / R_{ст}^0$
				Перед випроб.		7		28		90		180		360		
				$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{стг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	$R_{ст}$	$R_{зг}$	
Шлак	0,48	ЩЦ 400	3%-й розчин	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		Na ₂ SO ₄	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	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		и MgSO ₄	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

Для оцінки впливу кислотної корозії використовували шлак природної гранулометрії і кварцовий пісок як еталон. Випробування проводили на зразках розміром 2,5x2,5x10 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 наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Міцність зразків дрібнозернистого бетону в стічних водах, МПа

Вид заповнювача	В/Ц	Терміни						$R_{ст}^{360} / R_{ст}^0$
		Перед випроб.		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 20x20x20 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 наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

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

Вид заповнювача	В'язуче	В/Ц	Терміни випробувань, діб				$R_{ст}^{285} / R_{ст}^0$
			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. Приведені результати експериментальних випробувань дають змогу переконатися, що 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 [10, 14, 15]. 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.

Заповнювач для бетону з доменного гранульованого шлаку в тій чи іншій мірі схильний до силікатного і сульфідного розпадів, які посилюються в лужному середовищі цементного каменю. У зв'язку з цим було досліджено вплив активного заповнювача - відходів мінераловатного виробництва, які відрізняються більш високим силікатним модулем і стійкістю до різних видів розпаду, ніж доменний гранульований шлак. Позитивною особливістю цього заповнювача є більш щільна структура і низька пористість. Це обумовлює більш низьку водопотребу бетонних сумішей на заповнювачах з цього матеріалу.

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. **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.
6. 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. 7. Виноградов Б.Н. Влияние заполнителей на свойства бетонов/ Б.Н. Виноградов.– М.: Стройиздат, 1979.– 224 с. 8. 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. 9. Ю.И. Гончаров., Ш.М. Рахимбаев, М.Ю. Малькова и др. Коррозионно-стойкие мелкозернистые шлакобетоны/ //Строительные материалы.– 2004– №6.–С. 38–39. 10. 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. 11. Федьнин Н.И. Высокопрочный мелкозернистый шлакобетон/ Н.И. Федьнин, М.И. Диамант.–М.: Стройиздат,1975.–176 с. 12. Yoda A. Concrete using blast-furnace slag sand/A.Yoda // Rev.32nd Gen. Meet. Assoc. Jap. Techn. Sess., Tokio, 1978. Synops.– P. 85–87. 13. Efec Y. Einflub der Zemente mit unterchied-lichem Huttensandgehalt auf die Chloriddifflusion im Beton / Y.Efec//Betonowerk+Zertigteil-Techn.–1980–46.–№ 6.– S.365–368. 14. 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. 15. 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.