



Чернявский В.Л.



Гасанов А.Б.

**Чернявский В.Л., доктор технических наук, профессор,
Гасанов А.Б., кандидат технических наук, доцент,
Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, г. Харьков**

К АДАПТАЦИИ АБИОТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Отдавая должное статистической природе цементного камня, включающего большое количество клинкерных реликтов различного размера (от нескольких до десятков микрометров), схематически представим возможный механизм их поздней гидратации. Речь пойдет о зерне произвольного размера, изолированном от ему подобных слоев продуктов первичной гидратации, являющихся своеобразной матрицей для клинкерных реликтов. Далее рассмотрим обобщенный цикл процессов, связанных с гидратацией зерна вяжущего, состоящий из нескольких этапов. Продолжительность каждого этапа и повторяемость цикла, в основном, зависят от размера реликтовых частиц, их состава, проницаемости слоя гидратных фаз, особенностей окружающей среды.

Этап I (этап активного взаимодействия) характеризуется тем, что слой первичных гидратов, состоящий в основном из гидросиликатов кальция коллоидной дисперсности и крупных кристаллов гидроксида кальция, обеспечивает возможность воде (в молекулярной или ионной форме) проникать к активным участкам реликтового зерна. Известно, что средняя величина пор гидросиликатов кальция составляет не менее 20 Å и это в 5...6 раз превышает диаметр молекулы воды (3,25 Å). Учитывая, что перенос в этих условиях подчиняется законам молекулярной диффузии, следует считать возможным перемещение воды через слой гидратов к поверхности негидратированных зерен. Вначале часть продуктов взаимодействия диффундирует в оставшиеся пустоты (между гидросиликатными агрегатами), попадает в сферу действия силового поля стенок пор и капилляров, осаждаясь на их поверхности. Остальная часть гидратных образований формируется вблизи места взаимодействия безводного минерала с водой по квазиэпитаксиальному механизму. Постепенно продукты вторичной гидратации уплотняют гидросиликатную оболочку, особенно на границе с реликтовым зерном, проницаемость ее уменьшается и создаются предпосылки к переходу процесса на следующий этап.

Этап II (этап кажущегося покоя) связан с резким снижением интенсивности гидратации из-за замедления переноса жидкой фазы и осложнением перемещения продуктов взаимодействия за пределы дальнего действия активных центров, ближе к инициаторам зародышеобразования. При этом вторичные гидраты фиксируются, как правило, на месте реакции. Кроме замедления диффузии за счет механической блокировки диффузионного потока твердой фазой, а также удлинения пути переноса вследствие, извилистости капилляров, существенную роль в таких условиях играют следующие факторы: торможение движения молекул диффундирующего потока неподвижными стенками пор (толщина не участвующей в переносе т.н. «граничной фазы» составляет 15...20 Å); аномальная вязкость поровой жидкости в капиллярах и микрополостях гидросиликатных образований, начиная с радиуса 100 Å и менее, когда вязкость воды и водных растворов увеличивается в десятки раз. При таких обстоятельствах возможны два пути протекания процесса гидратации. Первый наблюдается (исключительно редко) в условиях, способствующих подавлению внутренних напряжений в обо-

лочке, и состоит в постепенном затухании взаимодействия реликтового зерна с жидкой фазой. Второй, наиболее распространенный, связан с активным взаимодействием цементного бетона строительных конструкций с эксплуатационной средой (силовые, термические, химические, электрохимические, влажностные и др. воздействия), что инициирует напряженное состояние системы «зерно-оболочка».

Этап III (этап фрагментации) начинается с возникновения объективных предпосылок для нарушения монолитности слоя гидратов вблизи зерна, что связано, в основном, с действием окружающей среды. При этом собственно оболочка, зона ее контакта с зерном не являются пассивными участниками процесса формирования напряженного состояния системы «зерно-оболочка». Так, локальные напряжения в оболочке могут иметь место в качестве источника кристаллизационного давления в результате ряда физико-химических актов, связанных с участием гидросиликатной составляющей. В зоне контакта зерна и внутреннего слоя оболочки следует отдать предпочтение мембранному эффекту, возникающему вследствие взаимодействия оболочки с поровым раствором. Интенсивность проявления напряженно-деформированного состояния в цементном камне связана со степенью интенсивности внешних воздействий. Все указанные, как и сопутствующие им причины, приводят к тому, что зародившиеся в начале этапа зоны ослабления переходят вразличном образом ориентированную систему трещин, фрагментирующих гидратную оболочку (β -2CaO·SiO₂, шлаковое стекло), либо фрагментируют собственно зерно (3CaO·SiO₂, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) клинкерного реликта. Создавшаяся обстановка предопределяет наступление следующего этапа.

Этап IV (этап консолидации) начинается непосредственно вслед за появлением трещин в структуре оболочки и прилегающих участков цементного камня, внутреннее напряженное состояние которого переходит на более низкий уровень. Трещины определяют возобновление контакта воды (порового раствора) с частично освоенной ранее образованными гидратов активной («освеженной») поверхностью клинкерного зерна. Вновь получаемые продукты гидратации прежде всего формируются (осаждаются) на стенках трещин. Действие окружающей среды приводит к тому,

что наряду с классическими гидратными фазами появляются образования в виде модифицированных гидратов или продуктов коррозии. При этом возможно внедрение в структуру гидросиликатов кальция иона CO_3^{2-} взамен двух ионов OH^- , иона C^{6+} вместо иона Si^{4+} или группы, состоящей из Si^{4+} и 2H^+ , замещение ионов OH^- на ионы Cl^- . Наблюдалось также внедрение дополнительных катионов Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} – вместо ионов Ca^{2+} . Такого рода «примеси», как правило, меняют параметры кристаллической решетки гидросиликатов кальция, вызывая эффект модифицирования гидратных новообразований.

Обобщенные схемы взаимодействия с внешней средой реликтовых зерен вяжущего в структуре цементного камня приведены на рис.1.

Полученные методом рентгеновского микрозондирования концентрационные профили Ca, Fe, Al, Si в зернах $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ характеризуются несколькими участками падения концентраций указанных элементов, что подтверждает протекание фрагментации клинкерных зерен при их гидратации в структуре цементного камня. Реликтовые зерна $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и шлакового стекла, как правило, сохраняют сплошность и фрагментируется в основном гидратная оболочка. Оболочки зерен $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ состоят из гидросиликатов кальция, Al-, Fe-замещенных гидросиликатов, гидроалюмоферритов кальция с неярко выраженной стехиометрией, а также гидроксида кальция, количество которого имеет тенденцию к увеличению от внутренней границы оболочки к наружной.

Учитывая значительное количество реликтовых зерен в структуре бетона, а также условия внешней среды (повышенная влажность, положительные температуры, особенности напряженного состояния и др.), можно утверждать о существенности ресурса адаптивности, имеющегося в бетоне строительных конструкций объектов различного назначения. Что касается наших соображений относительно механизмов поздней гидратации вяжущего в структуре бетона, то они энергетически и кинетически вполне вероятны и до настоящего времени не встретили каких-либо серьезных возражений в среде специалистов.

Источники агрессивного воздействия на строительные объекты весьма разнообразны и их строгая классификация вызывает естественные затруднения, которые, однако, не идут в сравнение с трудностями, возникающими в связи с классификацией различных коррозионных

процессов в бетоне и железобетоне. Можно утверждать, что подавляющее число строительных объектов подвержены действию жидких, газообразных и твердых сред различного происхождения. Жидкие среды представляют наибольшую опасность, т.к. большинство коррозионных процессов в своем эволюционном проявлении определяется химическими реакциями, для которых наиболее благоприятна жидкая среда. Когда говорят о жидких средах, прежде всего, имеют в виду воду и водные растворы природного или технического происхождения, широкое распространение которых общеизвестно. Заметим, что органические жидкости также не всегда безопасны для бетона. Газообразные среды также достаточно разнообразны, однако по степени проявления агрессивного воздействия менее опасны для бетона и железобетона, при этом интенсивность коррозионного эффекта существенно зависит от влажности окружающей среды. Твердые среды, как таковые, наименее опасны для строительных конструкций из бетона и железобетона, однако при контакте с водой в ряде случаев твердые вещества в составе водных растворов могут оказаться чрезвычайно нежелательными, т.к. речь может идти о жидких средах, характеризующихся весьма высокими концентрациями агрессивных агентов. Остальные виды воздействий носят специфический характер и могут, как правило, усиливать агрессивное влияние обычных жидких, газообразных и твердых сред на бетон и железобетон.

В середине прошлого столетия В. М. Москвин [1], обобщив результаты своих предшественников, предложил разделить коррозионные процессы, протекающие в цементных бетонах под действием наиболее распространенных водных и газозвудушных агрессивных сред, по основным признакам на три группы.

К первой группе (коррозия I вида) были отнесены процессы, протекающие в бетоне под действием вод с малой временной жесткостью, влияющие которых водится к тому, что некоторые составляющие цементного камня (прежде всего CaO – содержащие соединения) растворяются в воде и удаляются при ее фильтрации сквозь толщу бетона.

Вторую группу (коррозия II вида) сформировали процессы, развивающиеся в бетоне под действием вод, содержащих вещества, которые вступают в химические реакции с цементным камнем и заполнителем. Образующиеся при этом продукты реакций либо легко растворимы и уносятся водой, либо выделяются на месте

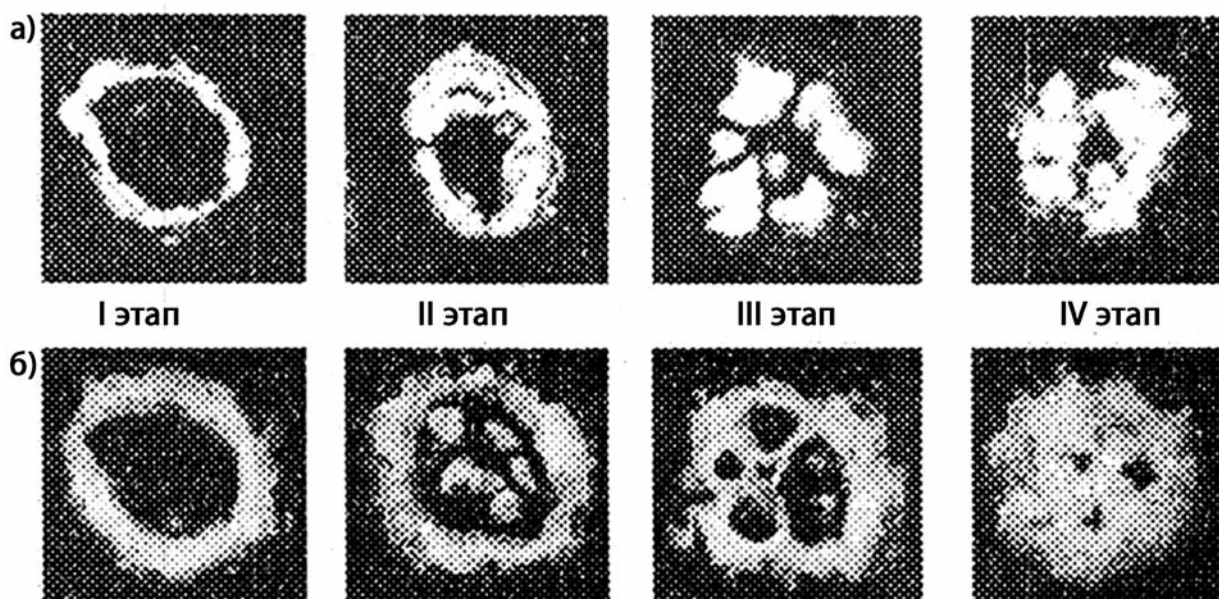


Рис. 1. Схемы этапов взаимодействия с активной средой в структуре цементного камня зерен: а – $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и шлакового стекла; б – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

реакций в виде аморфизированных масс, не обладающих вязкими свойствами. К этой группе могут быть отнесены, например, процессы коррозии, связанные с воздействием на бетон водных растворов различных кислот, магниевых солей, щелочных растворов, а также некоторых сред органического происхождения.

В третьей группе (коррозия III вида) объединены процессы коррозии, вызванные обменными реакциями агрессивной среды с составляющими цементного камня, дающими продукты, которые, кристаллизуясь в порах, капиллярах и иных дефектных участках бетона, сначала колюматрируют, а затем разрушают его. К этому же виду относятся процессы коррозии, обусловленные отложением в порах цементного камня солей, которые выделяются при испарении растворов, насыщающих бетон.

В связи с описанной классификацией нельзя не обратить внимание на некоторую неоднозначность в физической интерпретации результатов коррозии II вида, при которой продукты коррозии, с одной стороны, могут оставаться в структуре бетона, а с другой – удаляться из нее. Поэтому такая классификация процессов коррозии не вполне строго применима к жидким и еще менее эффективна по отношению к газозвудушным агрессивным средам.

Позднее возникла естественная мысль о целесообразности объединения всех многочисленных коррозионных процессов в три условные группы: физические, физико-химические и химические, что и было осуществлено В. И. Бабушкиным [2]. Такой подход к классификации практически исключает концепцию В. М. Москвина, но все же полнее охватывает все многообразие механизмов коррозионных процессов в бетоне строительных конструкций.

Физическая коррозия. К числу физических воздействий, вызывающих коррозию бетона и железобетона, предлагается отнести их попеременные нагрев и остывание, увлажнение и высыхание, что сопровождается деформациями усадки и набухания материала, попеременное замораживание и оттаивание бетона в водонасыщенном состоянии, а также стационарные температурные воздействия. На тепловой обмен между средой и конструкциями существенно влияют процессы массообмена и фазовые превращения, происходящие в бетоне. При нарушении термовлажностного равновесия между средой и бетоном от градиента температур и влажности в нем возникают внутренние напряжения и температурные деформации, которые также присущи всем конструкциям, эксплуатируемым в специфических климатических или производственных условиях, когда изменения температуры среды носят циклический характер. К физическому виду коррозии, по мнению А. И. Минаса [3], также относится разрушение бетона из-за кристаллизации солей (т.н. «солевая коррозия») в результате капиллярного подсоса и испарения жидкой фазы минерализованных вод в условиях службы бетона в районах с жарким и сухим климатом.

Физико-химическая коррозия. Этот вид разрушения бетона происходит из-за выщелачивания, осмотических и контракционных процессов. Возможно, что к этому виду коррозии стоило бы отнести также процессы разрушения, прямо или косвенно связанные с диффузионным (капиллярным) прониканием жидких и газообразных сред в структуру бетона.

Химическая коррозия. К этому виду относятся: разрушение бетона кислотами, щелочами, растворами солей, различными органическими соединениями, а также всеми агрессивными газами и биологическими соединениями, приводящими к коррозии строительных конструкций из бетона и железобетона. Химический (электрохимический) вид коррозии бетона особенно характерен для условий транспортной среды. Действие газов на бетон в воздушно-сухих условиях обычно бывает незначительным, но при повышенной влажности и высоких температурах оказывается не менее опасным чем коррозия в жидких агрессивных средах.

Деление коррозионных процессов на физические, физико-химические и химические далеко небезупречно хотя бы

по той причине, что оно почти всегда производится субъективно, по преобладающей, но не всегда единственной составляющей общего механизма коррозионного разрушения. На самом же деле практически в каждой из этих групп, как правило, имеют место все виды процессов: химические, физико-химические и физические.

Не умаляя общенаучной полезности описанных классификаций коррозионных процессов, остановимся на разработанной нами в Харьковском Промстройиниипроект принципиально иной классификации [4], которая на протяжении последних тридцати лет достаточно эффективно используется при обследовании и прогнозировании срока службы строительных объектов различного назначения. Предварительно обратим внимание на три обстоятельства. Во-первых, практически все бетоны на основе технических силикатов ко времени начала действия внешней среды содержат в своей структуре значительное количество непрогидратированных частиц вяжущего в виде клинкерных, шлаковых, зольных, пуццолановых и иных склонных к гидратации реликтов. Большинство так называемых «агрессивных сред» при контакте с такими неиндифферентными к воде реликтами побуждают их гидратацию в бетоне, что приводит к протеканию соизидательных структурообразующих процессов. Долгое время это не рассматривалось в качестве источника соизидательных процессов, в той или иной степени компенсирующих коррозионное разрушение бетона. Во-вторых, о механизме процесса коррозии бетона почти во всех случаях судили по его заключительной стадии, когда наступало «полное» разрушение лабораторного образца либо аварийное разрушение конструкции реального объекта. Опыт обследования строительных конструкций показывает, что для обеспечения их несущей способности прочность бетона не должна опускаться для обычных бетонов ниже 70%, а высокопрочных – ниже 50% от нормативной. В противном случае строительная конструкция согласно действующим международным нормам считается находящейся в неработоспособном или даже в аварийном состоянии и подлежит усилению либо замене. Естественно, что именно сведения о коррозионном состоянии бетона вначале агрессивного воздействия являются первостепенно важными в определении реального механизма коррозии бетона в целом. И наконец, в-третьих, возвращаясь к классификации В. М. Москвина, которая: рассматривается в настоящее время как классическая, заметим, что «второй вид» коррозии, когда речь идет о вымывании компонентов бетона, в т.ч. продуктов коррозии, похож на «первый вид», а в остальном (если сдержанно относиться к морфологии продуктов коррозии) напоминает «третий вид» коррозии бетона, когда продукты коррозии остаются в структуре бетона. Кстати, сам автор трехвидовой классификации, особенно в своих ранних работах, постоянно отмечал, что в реальных эксплуатационных средах редко наблюдаются обособленные «виды коррозии», сведения о которых сформировались у него, главным образом, на основании лабораторных опытов.

Поддерживая мнение большинства исследователей, которые владеют опытом изучения коррозии бетона, автор монографии подтверждает тот факт, что в реальных условиях, как правило, речь может идти о сосуществовании в бетоне эксплуатируемых конструкций нескольких коррозионных процессов с весьма сложными механизмами. Заметим, что в ряде случаев речь может идти лишь о преобладающей форме (виде) коррозионного разрушения. На основании опыта предшественников, собственных многолетних систематических лабораторных исследований, а главное – многочисленных натуральных наблюдений за бетонными и железобетонными конструкциями строительных объектов различного назначения, нами сформулированы следующие положения.

Положение 1. При взаимодействии бетона с внешней средой в его структуре имеют место разрушительные (связанные с коррозией) и соизидательные (связанные с продол-

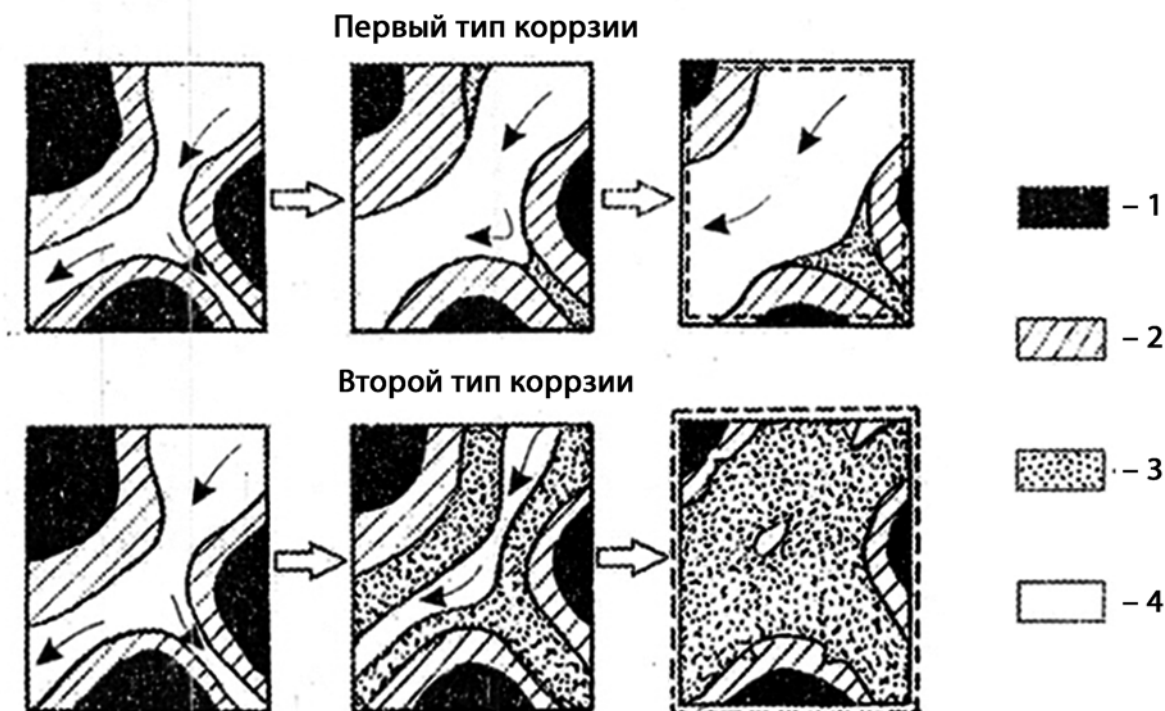


Рис. 2. Схемы последовательности процессов первого и второго типов коррозии цементного камня в бетоне:
1 – негидратированный цемент; 2 – продукты гидратации; 3 – продукты коррозии; 4 – пустоты (поры, капилляры, трещины)

жающейся гидратацией реликтов вяжущего) процессы, на взаимоотношения между которыми влияют особенности бетона, вид и интенсивность эксплуатационной обстановки.

Положение 2. Результат действия на бетон коррозионно-активной среды может реализовываться по одной из двух существенно различных схем и быть связан либо с удалением структурных компонентов бетона, включая продукты коррозии, либо с накоплением продуктов коррозии, а также осадков в виде компонентов среды, равно как и продуктов «поздней» гидратации в структуре бетона.

Важно подчеркнуть, что чем ниже степень агрессивности среды (при прочих равных условиях), тем влияние созидающего фактора будет более существенным.

Таким образом, по предлагаемому нами варианту классификации, который следует рассматривать как развитие достаточно установившейся классификации В. М. Москвина, имеется два главных типа коррозионных процессов в бетоне на основе минеральных вяжущих веществ и их модификаций. Первый тип реализуется по схеме удаления компонентов твердой фазы из структуры бетона, второй тип – по схеме накопления твердых продуктов в структуре бетона. Имеет право на существование также «смешанный» (промежуточный) тип коррозии, связанный с совместным протеканием в бетоне коррозионных процессов первых двух типов. К первому типу могут быть отнесены процессы, которые вызывает движущаяся вода и водные растворы (растворение и удаление компонентов вяжущего, гидратных образований и продуктов коррозии, вымывание твердых частиц заполнителей), действие отрицательных температур, нагрева, радиоактивных излучений, электрического тока, усадки и механических нагрузок, превосходящих расчетные уровни, а также перемещение абразивных материалов. Ко второму типу можно причислить процессы соприкосновения бетона с сульфатсодержащими, углекислотными, нитратсодержащими, магнийсодержащими и др. водными растворами и газами, кислотами и щелочами, органическими и биогенными веществами, кристаллогидратными солевыми образованиями из внешней

среды, набухание вяжущей составляющей при интенсивном увлажнении бетона. Первый тип, как правило, сопровождается уменьшением объема твердой фазы бетона, второй – ее увеличением. Доля пустот в виде пор, капилляров, трещин, зон ослабления структуры в бетоне в первом случае увеличивается, а во втором – уменьшается (рис. 2).

При этом объем бетонного образца или изделия в первом случае может уменьшиться в результате усадки вяжущей составляющей, удаления части бетона либо его сокращения от сжимающих усилий, а во втором – увеличиться за счет набухания при увлажнении вяжущей составляющей, при растягивающих нагрузках либо за счет повышения в бетоне внутрискруктурного давления, например от сил кристаллизационного, гидростатического, осмотического происхождения.

Такая, на первый взгляд, грубая классификация не противоречит ситуационной сущности реальных физических, физико-химических и химических процессов в бетоне при действии среды и особенно полезна для прогнозирования функционального (адапционно-коррозионного) состояния строительных конструкций, а также при разработке конкретных противокоррозионных мероприятий. Эта классификация ни в коем случае не умаляет и тем более не исключает прошлые, настоящие и будущие попытки глубоких исследований по раскрытию механизмов коррозии бетонов (в т.ч. «бетонов нового поколения») в конкретной эксплуатационной обстановке.

Литература:

1. Москвин В.М. Коррозия бетона.- М.: Госархстройиздат. 1952.-344 с.
2. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона.- М.: Стройиздат, 1966.- 216 с.
3. Минас А.И. Границы безопасной скорости коррозии бетона, железобетонных конструкций//Изв. снцвш. техн. науки.- 1974.- №64.-С. 72-84.
4. Чернявский В.Л. Повышение антикоррозионных свойств бетона.-К.: Будівельник, 1983.- 88 с.