

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



ДАНИЛОВ ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БЕТОН
ПОВЫШЕННОЙ СУЛЬФАТОСТОЙКОСТИ**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Толыпина Наталья Максимовна**

Белгород 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	12
1.1 Виды коррозии материалов на цементной основе в агрессивных средах	12
1.2 Влияние минеральных наполнителей на коррозию бетона в агрессивных средах.....	23
1.3 Методы оценки коррозионной стойкости строительных материалов гидратационного твердения	30
1.4 Применение ультразвуковой диагностики для исследований процессов деструкции бетона.....	37
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	42
2.1 Методы исследований	42
2.2 Характеристика применяемых материалов.....	49
3 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ БЕТОНА ПОСРЕДСТВОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ	57
3.1 Обоснование возможности применения метода ультразвуковой диагностики для исследования кинетики коррозии бетона.....	57
3.2 Верификация метода УЗ-диагностики.....	61
4 ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕТОНОВ.....	75
4.1 Влияние минеральных добавок на эффективность суперпластификаторов и свойства бетонов с низким содержанием вяжущего	75
4.2 Стойкость модифицированного бетона в растворе сульфата магния	81
4.2.1 Влияние вида и дозировок наполнителей на стойкость бетона	81
4.2.2 Идентификация условных зон последовательного развития коррозии при помощи электронной микроскопии	86

4.2.3 Исследование кинетики сульфатно-магнезиальной коррозии с помощью метода УЗ-диагностики.....	96
4.3 Стойкость модифицированного бетона в растворе сульфата натрия.....	99
4.3.1 Влияние наполнителей на коррозию бетона с учетом их электроповерхностных свойств	99
4.3.2 Применение метода УЗ-диагностики для исследования сульфатной коррозии модифицированного бетона	103
4.3.3 Электронно-микроскопические исследования зонального развития сульфатной коррозии	106
4.4 Выбор математических моделей для кривых скорости прохождения УЗ-импульса в образцах, твердевших в различных средах	120
5 ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ БЕТОНОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ.....	130
5.1 Влияние активной минеральной добавки золы-уноса на коррозию бетонов с низким расходом вяжущего в растворах сульфатов натрия и магния.....	130
5.1.1 Коррозионная стойкость бетона, модифицированного добавками золы-уноса и СП.....	130
5.1.2 Исследование кинетики коррозии бетона с добавкой золы-уноса ультразвуковым методом	134
5.1.3 Влияние золы-уноса на состав и морфологию продуктов коррозии	136
5.2 Сравнительный анализ влияния минеральных наполнителей на коррозионную стойкость бетонов	145
5.3 Коррозия рециклированных бетонов с заполнителем из бетонного лома	148
5.3.1 Стойкость рециклированного бетона с низким расходом вяжущего	151

5.3.2	Стойкость рециклированного бетона стандартного состава.....	153
6	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕТОНОВ.....	157
6.1	Особенности технологии производства модифицированных бетонных смесей	157
6.2	Составы бетонов повышенной стойкости	160
6.3	Сравнительный анализ экономической целесообразности модифицирования бетона минеральными наполнителями	162
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	172
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	188
	Приложение А. Патент на изобретение №2839780	189
	Приложение Б. Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-091- 2025 «Порошково-модифицированный бетон с повышенной коррозионной стойкостью»	190
	Приложение В. Титульный лист рекомендаций по производству порошково- модифицированных бетонов с повышенной коррозионной стойкостью.....	191
	Приложение Г. Протокол о намерениях с ООО «ЭрионСтройГрупп»	192
	Приложение Д. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс.....	193

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Снижение долговечности бетонных конструкций является одной из основных проблем в практике современного строительства. Существующие эффективные решения, помогающие противостоять развитию коррозии в бетонных конструкциях, в основном ориентированы на высокомарочные бетоны, в то время как вопросы защиты широко распространенных бетонов низких классов прочности с малым расходом вяжущего остаются недостаточно изученными. Растущая агрессивность окружающей среды, обусловленная антропогенной деятельностью, усугубляет эти процессы, что требует разработки эффективных мер защиты строительных изделий и конструкций на основе бетонов, в том числе и низких классов прочности с ограниченным расходом вяжущего, на долю которых приходится около 30 % от общего производства.

Существующие традиционные методы исследований коррозионного повреждения бетона достаточно длительные и трудоемкие, они проводятся в лабораторных условиях с использованием большого количества испытуемых образцов, больших объемов периодически сменяемых агрессивных растворов, что создает определенные трудности при проведении исследований. При исследовании коррозии бетона рационально применение комплексного подхода, сочетающего традиционные и другие современные доступные методы. Особый потенциал имеет ультразвуковая диагностика, которая, несмотря на успешное применение для оценки дефектов и свойств бетона, практически не используется для исследования кинетики коррозии бетона. В этой связи актуальной задачей является разработка рациональных способов обеспечения долговечности цементного бетона с ограниченным расходом вяжущего и необходимость совершенствования методик испытаний коррозионной стойкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 25/22 в рамках мероприятий Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г.

Шухова на тему: «Высокоэффективные бетоны на основе многокомпонентных минеральных наполнителей».

Степень разработанности темы. Выполнен большой объем теоретических и экспериментальных исследований, установлены закономерности наиболее распространенных коррозионных процессов. В целях борьбы с коррозией реализованы различные способы снижения агрессивного воздействия среды на конструкцию: снижение водоцементного отношения, выбор стойких видов цементов, применение минеральных и органических добавок, и др. Проведенные исследования коррозионной стойкости и эффективные способы первичной защиты распространяются на высококачественные бетоны с низкой проницаемостью. Однако выполненные исследования не охватывают проблему коррозии строительных изделий и конструкций на основе бетона с низким расходом вяжущего, актуальность которой приобретает все более важное значение.

Цель работы. Повышение коррозионной стойкости цементных бетонов с низким расходом вяжущего путем модифицирования минеральными наполнителями и водоредуцирующими ПАВ.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- исследование влияния вида и дозировок наполнителей на эффективность водоредуцирующих добавок в смесях с низким содержанием вяжущего и свойства композита;
- исследование коррозионной стойкости бетонов, модифицированных минеральными добавками и ПАВ в растворах сульфатов магния и натрия;
- разработка методики исследования кинетики коррозионных процессов в цементных композитах посредством ультразвуковой диагностики;
- получение, анализ и систематизация эмпирических данных о стадиях и продуктах коррозионных процессов в модифицированных бетонах;
- подготовка нормативно-технических документов для промышленной апробации результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Научная новизна работы.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение коррозионностойких бетонов с низким содержанием цемента. Выявлены причины повышения коррозионной стойкости: физический фактор обусловлен уплотнением структуры цементной матрицы бетона за счет снижения водоцементного отношения (на 24-44 %) путем применения суперпластификатора и минеральных модификаторов (40-70 % от массы цемента); химический фактор связан с ослаблением химического взаимодействия цементного камня с агрессивной средой за счет сокращения содержания алюминатной фазы и свободного гидроксида кальция. Установлена функциональная взаимосвязь между дозировками наполнителей, видом агрессивной среды и коэффициентами стойкости бетона.

Уточнен механизм сульфатной и сульфатно-магнезиальной коррозии, предложены зональные модели послойного разрушения бетона. Продвижение зоны сульфатной коррозии вглубь бетона с инертными минеральными добавками сопровождается изменением морфологии кристаллов этtringита от тонковолокнистого до игольчатого, что обусловлено: повышением концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе бетона и снижением растворимости гидроалюминатных фаз; снижением интенсивности поступления сульфат-ионов в зону реакции и длительностью процессов. Повышение дозировки активной минеральной добавки золы-уноса приводит к уменьшению размеров волокнистых кристаллов этtringита и снижению кристаллизационного давления, что способствует уменьшению глубины корродированного слоя.

Доказана целесообразность применения для прогнозирования и оценки долговечности бетона метода ультразвуковой диагностики, позволяющей исследовать кинетику коррозии бетона в агрессивных средах. Установлено, что положительная динамика роста скорости прохождения ультразвукового сигнала в корродированных образцах на начальном этапе связана с процессами гидратации и кольтматацией пор бетона продуктами коррозии, а дальнейшее снижение скорости обусловлено доминированием эффекта разрушения (микротрещинообразования)

над эффектом уплотнения. В качестве критерия целесообразно использовать интервал времени от начала испытаний до момента стабильного снижения скорости УЗ-сигнала; чем медленнее протекает коррозия, тем длительнее период до сброса скорости

Степень достоверности результатов работы обеспечивается применением современных методов исследований на аттестованном оборудовании в соответствии со стандартными и специализированными методиками испытаний, а также сопоставимостью полученных результатов с основными положениями и данными фундаментальных наук.

Теоретическая и практическая значимость работы. Дополнены теоретические представления о механизмах сульфатной и сульфатно-магнезиальной коррозии. Представлены зональные модели поэтапного развития коррозии, выявлены морфологические особенности основных продуктов коррозии. Получены новые эмпирические данные о стадиях и формах основного продукта сульфоалюминатной коррозии – этtringита и дано их теоретическое обоснование. Показана зависимость морфологии кристаллов этtringита от условий образования: вида агрессивного носителя, активности минерального наполнителя и глубины осаждения в корродированной зоне.

Разработана и апробирована методика исследования кинетики коррозии цементных композитов посредством ультразвуковой диагностики, что позволяет снизить трудоемкость исследований и получить более полные данные о кинетике разрушения бетона под воздействием агрессивных сред в комплексе с традиционными методами испытаний, и на этой основе выбирать стойкие составы. Установлены и обоснованы закономерности влияния коррозионных процессов на динамику скорости ультразвуковых импульсов. Разработаны рекомендации по математической обработке данных УЗ-диагностики.

Разработаны и апробированы рецептуры коррозионностойких модифицированных бетонов со сниженным расходом вяжущего за счет усиления водоредуцирующего действия суперпластификаторов путем введения различных минеральных наполнителей (взамен заполнителей), что сопровождается

увеличением плотности, прочности и коррозионной стойкости. Разработанные составы модифицированного бетона не требуют принципиального изменения стандартной технологической схемы производства, что облегчает производство в промышленных условиях. Показано, что экономический эффект, заключается в повышении долговечности конструкций и снижении затрат на их ремонт и восстановление впоследствии.

Методология и методы исследования. В работе реализован комплексный методологический подход, включающий анализ мирового научного опыта, разработку способов решения поставленных задач, проведение экспериментов и интерпретацию полученных результатов с выявлением ключевых закономерностей и формулировкой рекомендаций для дальнейших изысканий. Использовалось современное высокотехнологичное оборудование, а также методы испытаний и анализа, соответствующие требованиям отечественных и международных стандартов. Применялись методы математической и статистической обработки результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- особенности кинетики коррозии модифицированного бетона в различных агрессивных средах;
- методика испытаний коррозионной стойкости цементных композитов при помощи ультразвуковой диагностики;
- зональные модели послойного разрушения бетона при сульфатной и сульфатно-магнезиальной коррозии;
- зависимость морфологии кристаллов этtringита от условий образования в корродированной зоне;
- рекомендации по выбору минеральных добавок и их рациональных дозировок для бетона повышенной стойкости;
- взаимосвязь физико-механических характеристик бетона и рецептурно-технологических параметров.

Апробация результатов исследований. Основные положения диссертационной работы были представлены на: VII Всероссийской научно-

практической конференции «Инженерное дело на Дальнем Востоке России» (Владивосток, 2023); Международной научно-практической конференции «Инновации в строительстве – 2023» (Брянск, 2023); Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященной 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова (Белгород, 2023); XV Международного молодежного форума «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2023); VIII Международной научно-практической конференции «Наука и инновации в строительстве» (Белгород, 2024); Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В. Г. Шухова; XVI Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2024); IX Международный студенческий строительный форум (Белгород, 2024); I Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь и наука» (Новокузнецк, 2025); Международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития исследовательских компетенций в условиях инновационного кластера» (Казань, 2025); финалист программы Акселератор 2.10 (проект «Разработка стойких к коррозии торкрет покрытий» (2025)).

Внедрение результатов исследований. С целью внедрения результатов работы разработан стандарт организации СТО 02066339-082-2025 и технологический регламент на производство порошково-модифицированного бетона с повышенной коррозионной стойкостью.

С ООО «ЭрионСтройГрупп» подписан протокол о намерениях производства порошково-модифицированного бетона с повышенной коррозионной стойкостью.

Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Вяжущие вещества», «Долговечность строительных конструкций» для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Строительство» (08.03.01-05 и 08.04.01).

Публикации. Основные положения работы изложены в 15 публикациях, в том числе: 4 статьи в российских журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; патент РФ №2839780.

Личный вклад. Выполнен комплекс экспериментальных исследований, последующая обработка и анализ полученных результатов. Все разделы диссертационной работы выполнены лично автором. Принято участие в апробации результатов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, шесть глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 187 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 77 рисунков, список литературы из 181 источника.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Виды коррозии материалов на цементной основе в агрессивных средах

Железобетон, как основа современной строительной отрасли, обеспечивает возведение долговечных и надежных конструкций. Однако в настоящее время наблюдается серьезная тенденция к снижению срока службы конструкций [63, 79, 82, 172]. Причиной нередко служит коррозия арматуры и бетона, которая представляет собой серьезнейшую угрозу долговечности, несущей способности и безопасности зданий и сооружений [8, 9, 106, 126, 134].

Актуальность проблемы обусловлена рядом факторов:

- коррозионные процессы ежегодно наносят колоссальный экономический ущерб. Эти затраты связаны с необходимостью преждевременного ремонта, усиления, а порой и полной замены поврежденных конструкций, а также с простоем объектов и рисками экологических инцидентов;

- прогрессирующая коррозия резко снижает несущую способность элементов, что чревато аварийными ситуациями, деформациями и даже обрушениями, ставя под угрозу жизнь людей и целостность инфраструктуры (мосты, тоннели, промышленные объекты, жилые здания);

- существующие методы защиты (пассивные, активные, конструктивные) требуют постоянного совершенствования, адаптации к новым материалам и условиям эксплуатации, а также оценки их реальной долговечности и экономической эффективности. Поиск и внедрение новых, более надежных и рентабельных технологий защиты – первостепенная задача;

- эффективная борьба с коррозией невозможна без современных и точных методов исследования (неразрушающего контроля, лабораторного анализа, моделирования и др.). Они позволяют выявлять коррозию на ранних стадиях, оценивать скорость ее развития, прогнозировать остаточный ресурс конструкции и обосновывать выбор оптимальных мер защиты или ремонта.

Весь период эксплуатации строительные конструкции помимо механических нагрузок испытывают дополнительно еще и влияние физических и химических факторов, которые могут вызывать разрушение материалов. К таким факторам можно отнести воздействие жидких агрессивных сред (речные, морские и грунтовые воды, промышленные и бытовые стоки) [162]; воздушных сред с высоким содержанием агрессивных веществ, в т.ч. с повышенной влажностью [67]; циклических температурных колебаний (годовых и суточных); попеременные циклы замерзания и оттаивания [17, 123]; деятельность микроорганизмов и воздействие продуктов их жизнедеятельности, агрессивно влияющих на цементный камень [52, 119]; циклическое увлажнение и высыхание [55], характерные для гидротехнических сооружений в зонах переменного уровня воды и кратковременные механические воздействия, такие как удары волн, выветривание, истирание и абразивное разрушение льдом [11, 108], термовлажностное и термическое воздействие [101, 105] и др.

Для эффективной защиты строительных материалов и изделий на цементной основе от коррозионных процессов, а также для обеспечения долговечности зданий и сооружений, необходимо разрабатывать теоретические основы взаимодействия цементных систем с агрессивными средами различного состава. В этом направлении ведутся активные исследования как отечественных, так и зарубежных ученых, результаты которых демонстрируют значительный прогресс. В этой связи важно подчеркнуть существенный вклад отечественных ученых: Москвина В.М., Алексеева С.Н., Розенталя Н.К., Иванова Ф.М., Минаса А.И., Кинда В.В., Полака А.Ф., Канцепольского И.С., Бабушкина В.И., Гусева Б.В., Федосова С.В., Барташевича В.Г., Батракова В.Г., Мчедлова-Петросяна О.П., Рахимбаева Ш.М., Мощанского Н.А., Ратинова В.Б., Степановой В.Ф., Латыпова В.М., Рубецкой Т.В., Соломатова В.И., Шейкина А.Е., Рояка Г.С., Самченко С.В., Ерофеева В.Т., Королева Е.В., Румянцевой В.Е., Курочки П.Н., Брыкова А.С., Толыпиной Н.М. и др.

Классификация химических видов коррозии, вызванных воздействием на цементные материалы жидких сред, была предложена профессором В.М. Москвиным [60] еще в 1952 г. (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Классификация коррозии, предложенная В.М. Москвиным

Представленная классификация ценна главным образом тем, что она демонстрирует взаимосвязь состава агрессивных сред и процессов физико-химической коррозии цементных материалов. Однако теоретическая база этой системы классификации остается недостаточно разработанной. Например, коррозия первого типа, обусловленная вымыванием ионов кальция (Ca^{2+}) и гидроксид-ионов из поверхностных и внутренних слоев изделий под воздействием мягких вод, вызывает гидролиз связующих веществ цементной матрицы бетона – гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Поэтому нельзя считать коррозию первого типа исключительно физическим явлением.

Стоит учесть, что деление весьма условно, на практике возможно одновременное либо последовательное протекание всех трех видов коррозии. В этом случае происходят сложные взаимодействия элементов, что делает весьма затруднительным прогнозирование сроков службы конструкции [51]. Более

подробная классификация коррозии цементных систем под действием химически-агрессивных сред была предложена В.В. Киндом [36] (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Классификация коррозии, предложенная В.В. Киндом

Одним из наиболее распространенных видов коррозии является воздействие на конструкцию агрессивных жидких сред, проблема распространения которых обостряется все больше, поскольку в последние годы наблюдается тенденция к усилению агрессивности окружающей среды. Это обусловлено ростом интенсивности производственных процессов, внедрением новых технологий и значительным увеличением единичных мощностей и других факторов [7, 154, 155].

Рассмотрим физико-химические процессы взаимодействия компонентов цементной матрицы бетонов с химически-агрессивными средами.

Коррозия выщелачивания. На первом этапе выщелачивания процесс коррозии определяется растворимостью гидроксида кальция в данной среде, поскольку выщелачивание происходит с поверхности. Однако по мере удаления извести из верхних слоев цементного камня, скорость выщелачивания становится зависимой от диффузии ионов кальция из более глубоких участков материала [63, 66].

Количество гидроксида кальция m , продиффундировавшее через данное сечение образца с концентрацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$, соответствующей C_1 за единицу времени, равно:

$$m = S (C_1 - C_2) D / \delta, \quad (1.1)$$

где S – площадь поперечного сечения;

D – коэффициент диффузии гидроксида кальция в цементном камне;

C_2 – концентрация гидроксида кальция в окружающей среде;

δ – толщина диффузионного пограничного слоя, равная десятым и сотым долям миллиметра.

При постепенном выщелачивании извести и снижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ниже 1,1 г/л (в пересчёте на CaO) начинается процесс гидролиза двухосновных гидросиликатов кальция, что приводит к уменьшению их основности: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Низкоосновные гидросиликаты кальция ($\text{CSH}(\text{B})$) обладают растворимостью 0,1–0,5 г/л (по CaO) и сохраняют устойчивость при $\text{pH} \geq 10$. В менее щелочной среде ($\text{pH} < 10$) данные соединения подвергаются разложению: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} + (n - m + 1)\text{H}_2\text{O}$. Вследствие этого гидросиликаты кальция разрушаются с выделением кремнекислоты, не проявляющей вяжущих свойств. Аналогичные процессы деструкции характерны для гидроалюминатных и гидроферритных фаз.

Магнезиальная коррозия связана с тем, что ионы магния, реагируя с гидроксильными группами жидкой фазы цементного камня, формируют слабо растворимый гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (его растворимость равна 18,2 мг/л [61]) согласно реакции: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$.

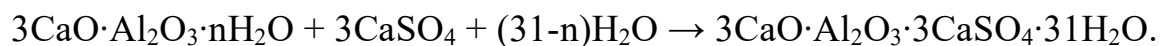
В сульфате магния дополнительно образуется малорастворимый гипс, который, кристаллизуясь в порах цементного камня с увеличением объема в 2,4 раза, усугубляет его деструкцию: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Продукт реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осаждается на поверхности камня, формируя пленку; плотность ее структуры возрастает с повышением концентрации магнезиальной соли. При концентрации соли 1-2 % формируется менее плотная, водопроницаемая пленка; при концентрации 5 % и выше образуется значительно более плотный барьерный слой [63].

В растворах сульфата и хлорида магния низкоосновные гидросиликаты кальция $\text{CSH}(\text{B})$ и ксонотлит подвергаются коррозии интенсивнее, чем

высокоосновные фазы $C_2SH(A)$ и $C_2SH(C)$. Это объясняется тем, что при взаимодействии высокоосновных соединений с ионами Mg^{2+} формируется слой коррозионных продуктов (преимущественно брусита $Mg(OH)_2$), создающий эффективный диффузионный барьер. В отличие от них, низкоосновные вяжущие, особенно портландцемент с активными минеральными добавками, быстро деградируют в магниевых растворах вследствие образования недостаточно плотного слоя $Mg(OH)_2$ на поверхности, что способствует ускоренной диффузии ионов магния вглубь цементного камня.

Сульфатная коррозия относится к наиболее сложным видам химической деградации цементов, сопровождаясь формированием малорастворимых соединений, объем которых при кристаллизации возрастает. Это провоцирует растрескивание и разрушение структурных элементов цементного камня [43, 63, 99, 109]. Данный процесс включает реакцию гидроалюминатов кальция с сульфатом кальция, приводящую к образованию комплексной соли – этtringита:



При дефиците сульфат-ионов в растворе этtringит трансформируется в моносulfатную форму гидросульфoалюмината кальция:



Кристаллизация трехсульфатного гидросульфoалюмината (этtringита) в порах цементного камня сопровождается увеличением объема в 2-4 раза. Разрушающее давление, создаваемое растущими кристаллами этtringита на стенки пор, служит основной причиной расширения и растрескивания материала. Моносulfoалюминат не индуцирует опасных напряжений, поскольку кристаллизуется со значительно меньшим объемным расширением.

Экспериментальные исследования В.М. Москвина [61, 63] показали, что заметное количество гидросульфoалюмината образуется при воздействии растворов с концентрацией сульфат-ионов от 250 мг/л и выше. С дальнейшим ростом концентрации до 500 мг/л образование гидросульфoалюмината существенно возрастает. Если концентрация сульфат-ионов превышает 1000 мг/л,

портландцементный камень подвергается также гипсовой коррозии ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), вызывающей дополнительное увеличение объема твердой фазы:



Механизм сульфатной коррозии отличается высокой сложностью. К настоящему времени выявлены определенные закономерности этого явления. Расширение цементного камня вследствие кристаллизации этtringита наблюдается при условии, когда концентрация извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в жидкой фазе близка к насыщению. Если же концентрация гидроксида кальция составляет менее 0,5-0,6 г/л (в пересчете на CaO), образование этtringита не приводит к возникновению опасных напряжений [74].

Специалистами проведены [90, 118] исследования по выявлению закономерностей процессов сульфатной коррозии для получения математического описания с возможностью прогнозирования, однако исчерпывающего метода не разработано. Для разработки и моделирования процессов деформирования и разрушения железобетона в условиях воздействия сульфатных сред необходимо иметь обширную базу экспериментальных данных. Поэтому сбор и систематизация таких данных о механизмах воздействия сульфатных сред на железобетонные конструкции являются крайне важными, открывая новые возможности для углубленного изучения данной темы [85].

Кислотная коррозия обусловлена протеканием обменных реакций между кислыми средами и компонентами цементного камня. Скорость и степень разрушения материала прямо зависят от интенсивности реакции взаимодействия и растворимости образующихся продуктов: чем они выше, тем быстрее и полнее деградирует камень [12, 62, 63, 124]. Наибольшую опасность для конструкций на портландцементе представляют среды с повышенным содержанием кислотных агентов: хлороводорода (HCl), сероводорода (H_2S), сернистого газа (SO_2), оксидов азота (NO_x), хлора (Cl_2). Растворяясь в поровой жидкости, эти вещества образуют кислотные растворы, что приводит к кислотной агрессии цементного камня.

Особого внимания заслуживает широко распространенная углекислотная коррозия [1-2].

Углекислотная коррозия возникает при воздействии на цементный камень воды, содержащей диоксид углерода (CO_2), который образует слабую угольную кислоту H_2CO_3 : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. Диссоциация в воде протекает по следующей схеме: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Взаимодействие угольной кислоты H_2CO_3 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цемента идет с образованием мало растворимого CaCO_3 : $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Последующее взаимодействие H_2CO_3 с цементным камнем приводит к образованию более растворимого гидрокарбоната кальция: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Для предотвращения разложения $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и его обратного превращения в CaCO_3 необходимо присутствие в растворе определенного количества "равновесной" (неагрессивной) углекислоты. Появление "сверхравновесной" углекислоты вызывает растворение новых порций CaCO_3 с образованием $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Этот избыток кислоты является агрессивным фактором.

Другим ключевым продуктом карбонизации выступает аморфный кремнезем [2], содержащий при комнатной температуре 9–10 молекул воды. Он выделяется совместно с карбонатом кальция и гелеобразными гидроксидами алюминия и железа, формируя поверхностные пленки, которые замедляют диффузию агрессивных ионов вглубь материала. Таким образом, после начальной стадии процесс коррозии переходит под диффузионный контроль.

При воздействии газообразного диоксида углерода (CO_2) обязательным условием взаимодействия с компонентами цементного камня является наличие капельной влаги в капиллярах [2]. Карбонизация не происходит при отсутствии капельной влаги на стенках капилляров. Максимальная скорость карбонизации наблюдается при относительной влажности 50-70 %, а минимальная – при 40-45 %. Для цементно-песчаных растворов и бетонов эти значения отличаются [54]. Толщина карбонизированного слоя меньше у бетона в наружных условиях и более размыта в сухом климате или внутри помещений, что объясняется различиями в кинетике процесса [49].

В среде газообразного CO_2 протекают процессы, противоположные наблюдаемым в водной углекислоте: высокоосновные гидросиликаты кальция

демонстрируют более высокую стойкость по сравнению с низкоосновными. При газовой углекислотной агрессии существенное диффузионное сопротивление оказывает карбонат кальция (CaCO_3), образующийся в значительных количествах при деструкции высокоосновных гидросиликатов. В таких условиях целесообразно применять клинкерные цементы без активных минеральных добавок или с их минимальным содержанием.

При *сероводородной агрессии* одновременно протекают различные химические процессы. Ключевыми из них являются нейтрализация гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) сероводородом (H_2S) как кислотой, а также образование слаборастворимых в воде сульфидов железа, алюминия и кальция, которые осаждаются в порах цементного камня.

Процесс способен протекать вплоть до полного разложения структурообразующих гидратных фаз цементного камня – гидросиликатов, гидроалюминатов и ферритных фаз, обеспечивающих его связующие свойства. Образующиеся сульфиды (железа, кальция и др.) кристаллизуются с увеличением объема [41]. При наличии кислорода в окружающей среде сульфиды могут окисляться до сульфата кальция (CaSO_4), что сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы и образованием трещин в материале.

Очевидно, на конструкцию различные среды могут воздействовать как одновременно, так и попеременно. В зависимости от концентрации вредных веществ среды классифицируют также по степени агрессивности: неагрессивные, слабо-, средне- и сильноагрессивные. В качестве критерия выступает временной интервал, в течение которого произошло появление признаков визуального повреждения.

Биологическая коррозия бетона обусловлена деятельностью микроорганизмов и их взаимодействием с цементным камнем [156]. Ухудшение прочностных характеристик бетона вследствие биологического разрушения обусловлено как химическими, так и физическими факторами, которые зависят от скорости заселения поверхности конструкции микроорганизмами и интенсивности выделяемых ими метаболитических продуктов. Микроорганизмы выделяют кислоты,

реагирующие с гидроксидом кальция жидкой фазы бетона, что приводит к снижению рН среды, в результате развивается кислотная коррозия. Биологическая коррозия может быть вызвана деятельностью грибков, бактерий, водорослей и др. [96, 119].

Помимо коррозии, вызванной воздействием жидких сред, конструкции подвержены *атмосферной коррозии*, которая может возникать из-за большого количества факторов: колебания температуры, влажность, осадки, содержание в атмосфере определенного рода газов и пр. Атмосфера с показателями относительной влажности менее 60% не представляет угрозы для бетона, но в противном случае в теле или на поверхности бетона будет конденсироваться влага с растворенными в ней газами [127], что может обернуться следующими негативными процессами:

- выносом растворимых компонентов из бетона;
- снижением величины рН, что грозит коррозией стальной арматуры;
- отслоением поверхностных слоев (как правило, под действием кислых газов);
- разрыхлением поверхности бетона [67].

Повышенная влажность опасна насыщением пор бетонных конструкций влагой. Запуская процессы капиллярной адсорбционной или химической конденсации, она становится причиной старта коррозионных процессов.

Коррозия в среде грунтовых вод. На практике в непосредственном контакте с водой находятся конструкции плотин, причалов, опор мостов, подпорных стен и т.д.) [4, 5, 42]. Заглубленные и полузаглубленные конструкции (фундаменты, сваи, подземные бетонные конструкции) находятся в сухих или обводненных грунтах, где контактируют с грунтовыми водами [29, 45, 46].

Степень загрязнения грунтовых вод химическими веществами постоянно повышается, источниками выбросов являются как стационарные (предприятия, промышленные сооружения и пр.), так и передвижные (транспортные средства всех типов).

Большую угрозу для конструкций представляет повышение уровня грунтовых вод под существующими зданиями и сооружениями. Конденсация влаги и

инфильтрация поверхностных вод приводит к тому, что уровень грунтовых вод становится выше, тем самым усугубляя агрессивное влияние среды, что может спровоцировать коррозию выщелачивания, сульфатную, уголекислотную и др. [115]. В условиях жаркого и сухого климата степень минерализации грунтовых вод более высокая. Содержание сульфатов в грунтовых водах, как правило, не более 60 мг/л, но в некоторых случаях концентрация сульфатов может достигать 4000-5000 мг/л. В России площадь распространения засоленных грунтов составляет от 43,4 до 66,4 млн га (в основном это территории Кавказа, Крыма и Западно-Сибирской низменности), причем эта цифра с течением времени будет только расти [117]. Засоленность почв относится к сульфатным, хлоридным и иным типам. Это создает опасность преждевременного разрушения изделий из бетона низких классов прочности (таблица 1.1), применяемых для подземных бетонных конструкций, в связи с малым количеством цементирующей связки и повышенной пористостью по сравнению с бетонами средних классов [95]. Установлено [152, 153], что вследствие длительного пребывания бетонных конструкций в контакте с грунтовой водой с содержанием SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , в структуре бетона появляются продукты коррозии, представленные таумаситом, этtringитом, гипсом и кальцитом.

Таблица 1.1 – Классы бетонов, применяемые для строительных конструкций

Наименование	Классы бетонов									
	B3,5	B5	B7,5	B10-12,5	B15	B20	B22,5	B25-B27,5	B30	B35
Несущие элементы жилых зданий	-	-	-	-	+	+++	+++	+++	+++	+
Конструкции производственных зданий	-	-	-	-	+	+	+	+	+++	+++
Подбетонное основание	+	+	+++	+	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 1.1

Коллекторы	-	-	-	+	+++	+++	-	-	-	-
Тоннели	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+++
Бетонные дороги	-	-	-	-	-	+	+	+++	+	-
Ограждающие конструкции (цокольные панели и пр.)	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-

Проблема загрязнения почв, атмосферы и грунтовых вод признана мировым научным сообществом. Специалисты разных стран регулярно проводят обсуждение результатов мониторинга состояния окружающей среды, влияния антропогенной деятельности на их состояние, способов защиты и сохранения грунтовых вод и пр. на экологических форумах. Однако, чрезвычайно важно понимать, что реализация разработанных мер, направленных в будущее, растянется на десятилетия. Пока будут решаться глобальные экологические проблемы, строительство не остановится в ожидании, а значит, меры по повышению долговечности изделий и конструкций в условиях агрессивного воздействия среды, требуются уже сейчас.

1.2 Влияние минеральных наполнителей на коррозию бетона в агрессивных средах

Проблема коррозии бетона исследуется практически с первых лет его применения. За столь продолжительное время исследований процессов коррозии бетона выработаны защитные меры по повышению долговечности конструкций. В настоящее время в РФ нормативно-техническая литература по защите бетона от коррозии представлена в первую очередь ГОСТ 31384-2017 [20], который является систематизированным стандартом в данной области. Этот стандарт детально регулирует все этапы проектирования защиты: от анализа агрессивности среды до

выбора материалов и методов защиты, в нем требования адаптированы под реальные условия. Документ практически универсален в применении, за исключением частных случаев радиоактивного воздействия и обращения со спецбетонами. В СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» представлены преимущественно положения, гармонизированные с европейскими стандартами [137].

Стандарт [20] и аналогичные ему руководства и методические рекомендации традиционно делят средства защиты строительных элементов, эксплуатируемых в агрессивных средах, на первичные и вторичные. Наиболее важным способом первичной защиты является правильный выбор вяжущего. Значительный вклад в изучение устойчивости разнообразных цементных систем в средах с различными агрессивными компонентами внесли как отечественные, так и зарубежные исследователи [2, 6, 9, 10, 53, 63, 79, 122]. При подборе вяжущего для производства изделий, эксплуатируемых в условиях агрессивных сред, целесообразно опираться на принципы концепции кольматации, фундамент которой заложил Ш.М. Рахимбаев [77]. Согласно данной концепции, химическая реакция между компонентами цементной матрицы и агрессивной средой в большинстве случаев приводит к формированию одного или нескольких малорастворимых в данной среде соединений. Эти соединения осаждаются в порах и капиллярах бетона, кольматируя (запечатывая) их, что создает барьер для диффузии разрушающих агентов вглубь материала. Данный процесс ингибирует скорость коррозионного разрушения. Именно поэтому многие виды химической коррозии, такие как карбонизация, кислотная, магниезиальная и др., считаются самотормозящимися. Ключевой задачей является выбор такого типа цемента, который в контакте с агрессивной средой генерирует наибольшее количество кольматанта, обладающего максимальным удельным диффузионным сопротивлением. Таким образом, грамотный подбор состава цемента позволяет активизировать механизмы самоторможения коррозии, существенно повышая долговечность и стойкость изделий и конструкций.

Наряду со специфическим способом повышения стойкости бетона за счет правильного выбора вяжущего эффективным методом является применение универсальных приемов. Специалистами НИИЖБ, занимающимися проблемой коррозии бетонных и железобетонных конструкций, был выявлен ключевой фактор повышения их долговечности – снижение проницаемости материала. Значительный вклад в фундаментальное изучение данного вопроса внесли такие ученые, как Н.К. Розенталь, Б.В. Гусев, В.Ф. Степанова, А.М. Подвальный, Г.В. Чехний и другие. Были созданы рецептуры высокостойких и малопроницаемых бетонов, характеризующихся пониженным водоцементным отношением (В/Ц), увеличенным расходом цемента и применением новейших модифицирующих добавок – супер- и гиперпластификаторов. Получаемые бетоны обладают высоким классом прочности и крайне низкой водопроницаемостью. Стоит отметить, что уплотнение структуры бетона за счет минимизации В/Ц представляет собой универсальный метод усиления его коррозионной стойкости к воздействию большинства сред, за исключением кислотных.

В литературе всесторонне отражен [64, 89, 122, 142] положительный эффект использования суперпластификаторов с целью снижения водопотребности бетонной смеси для увеличения коррозионной стойкости. Это обусловлено тем, что при гидратации образуется меньше капиллярных пор и структура цементного камня уплотняется. Однако в указанных исследованиях не затрагивается вопрос о том, что результативность этого подхода напрямую зависит от содержания цемента. Согласно требованиям [20] минимальное содержание цемента в бетонной смеси для защиты бетона от воздействия агрессивных сред составляет 380 кг/м^3 , и с таким содержанием вяжущего добавление суперпластификатора действительно способствует увеличению коррозионной стойкости. На ограниченность данного метода для бетонов с низким расходом вяжущего указывает ряд исследований [15, 40, 98, 130, 163], в которых по результатам экспериментальных данных получены однозначные выводы. Даже при высоких дозировках супер- и гиперпластификаторов снижение водопотребности бетонной смеси в составах с низким содержанием цемента не превышает 10-15 %, что не позволяет полностью

ликвидировать капиллярные поры [8, 106, 126]. Исследователями отмечается, что с такими смесями очень сложно работать и приходится увеличивать содержание цемента вопреки существующим нормам для низкомарочных бетонов.

Данное противоречие является особо актуальным, поскольку доля бетонов низких классов в строительстве остается значительной. В настоящее время они находят достаточно широкое применение на практике, например, используются в конструкциях, эксплуатирующихся в постоянном контакте с сухими или обводненными грунтами (элементы фундаментов, дорожные одежды, коллекторы, бетонные желоба для коммуникаций и т.д.).

Множество исследований [9, 100, 120, 133, 134, 149] утверждают, что для повышения эффективности действия водоредуцирующих добавок в бетонных смесях с низким расходом цемента целесообразно вводить тонкодисперсный минеральный наполнитель, но вопрос о коррозионной стойкости модифицированных бетонов требует дополнительного рассмотрения.

В научной литературе часто рассматривается подход к первичной защите бетона с добавлением в состав смеси мелкодисперсных минеральных порошков [57, 161, 179]. Исследователи сходятся во мнении, что их эффективность может быть обусловлена двумя ключевыми механизмами: физическим уплотнением микроструктуры и пуццолановой реакцией. Отмечается, что в первом случае мелкие частицы порошка (размером обычно $<10-20$ мкм, часто <1 мкм) заполняют мельчайшие поры и капилляры между более крупными частицами цемента и заполнителей, что затрудняет проникновение агрессивных агентов коррозии вглубь бетона. Во втором случае отмечается эффект пуццолановой реакции, когда микронаполнители содержат реакционноспособные формы кремнезема SiO_2 и глинозема Al_2O_3 , которые вступают в реакцию с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с образованием низкоосновных гидратных фаз.

В работах [27, 65, 94], в том числе зарубежных [171], продемонстрирована целесообразность применения микрокремнезема (МК) (5-25 %) для увеличения плотности и прочности бетона уже на 14 сутки, при этом отмечается результативность данной добавки для увеличения морозостойкости и

коррозионной стойкости. В работах [50, 68] помимо указанного эффекта отмечена возможность уменьшения расхода цемента, так как МК вступает в реакцию с гидроксидом кальция, образуя дополнительные количества гидросиликата кальция (C-S-H). С другой стороны, исследователи [25, 50] отмечают негативный аспект МК – ускорение процессов коррозии арматурной стали. Это обусловлено снижением pH среды, а также ростом содержания свободных хлоридов. Данное обстоятельство устраняется регулированием дозировок МК, ограничивающим его содержание в размере 5-10 %. Стоит отметить, что в научно-технической литературе практически отсутствуют системные исследования, оценивающие влияние различных дозировок МК на коррозионную стойкость низкомарочных бетонов при длительном воздействии агрессивных сред.

Большое внимание исследователей уделено одной из самых используемых минеральных добавок – молотого известняка, что особенно актуально для малоцементных бетонов. К достоинствам известняка авторы относят повышение прочности, которое достигается путем введения известняка в смесь (до 27 %) [30, 39, 81]. При этом определенную положительную роль играет экономический эффект, связанный с его доступностью в ряде регионов [23, 30]. К достоинствам тонкодисперсного известняка относят [81]: регулирование состава продуктов твердения цементного камня, микроструктуры, реологических свойств, сроков схватывания, механических свойств и коррозионной стойкости. Перечисленное особенно интересно в разрезе исследования бетонов с низким расходом вяжущего. Помимо достоинств приводятся противоречивые данные относительно влияния известняка на стойкость бетона в различных агрессивных средах. Так, авторы [136] отметили ухудшение хлоридной стойкости бетона с добавлением известняка в бетонную смесь. В противоположность этому, исследователи [170] утверждают о повышенной стойкости бетонных составов с известняком к атмосферной коррозии. Это указывает на необходимость дифференцированного подхода к применению известняка в зависимости от преобладающего типа агрессивного воздействия.

Применение микрокварца уплотняет структуру цементной матрицы и тем самым улучшает механические характеристики. Как показано в работах [71, 157],

этот тип добавок обычно применяют в изготовлении самоуплотняющихся бетонов, при этом опыт его введения в бетонную смесь для повышения коррозионной стойкости практически не зафиксирован в отечественных научных работах. В то же время зарубежные авторы активно исследуют [161, 175] использование микрокварца для борьбы с воздействием агрессивных сред и отмечают положительный эффект для повышения стойкости бетонов. Интересно, что в [175] описано применение микрокварца дозировкой от 5 % до 30 % от вяжущего, но наиболее эффективной признана дозировка в 20 %, а не максимальная. Это указывает на наличие оптимальной дозировки для конкретных условий эксплуатации, для выявления которой необходимы дополнительные исследования. Также отсутствует информация о применении микрокварца в бетонах с низким расходом вяжущего, что открывает поле для дальнейших экспериментов.

Анализ литературы по теме коррозионной стойкости бетонов показал, что зола является одной из наиболее широко исследуемых тонкодисперсных наполнителей, причем спектр изучаемых аспектов ее применения достаточно широк. Например, в [38] авторами было показано увеличение эффективности применения золы (20 %) в составе бетонной смеси с добавлением карбонатных добавок, а также отмечен положительный эффект в повышении устойчивости конструкции к воздействию агрессивных сред. В этой же работе отмечается положительный эффект данной технологии в области утилизации отходов промышленного производства, что также было продемонстрировано в [131, 178], авторы которой, используя золу, показали большую выборку данной добавки с разными свойствами.

Перспективным направлением является использование вторичного бетона в качестве минерального наполнителя. Например, в [47] использовали различные соотношения пыль:цемент от 1:10 до 1:1 с использованием добавок ПВА и ГБЖ-94 и без них. В [26, 141] использовали замещение до 50 % переработанными заполнителями, что, по данным авторов, позволило уплотнить структуру и повысить коррозионную стойкость в хлоридной среде. Все эти работы сходятся в целесообразности применения бетонного лома и положительного экологического и экономического эффекта. Однако ключевое противоречие авторов касается роли

пылевидной фракции. В [47] показано, что пыль может выступать как уплотнитель (заполняя поры и способствуя дополнительной гидратации), но одновременно повышает водопотребность смеси, что при фиксированном В/Ц ведёт к росту пористости и снижению защитных свойств. В [26, 141] использовали сепарированное сырьё без пыли, полностью исключив этот фактор. Системным пробелом работ можно назвать то обстоятельство, что ни одна из работ не содержит данных о испытаниях в агрессивных средах и долгосрочное поведение таких материалов в реальных условиях эксплуатации изучено недостаточно, что формирует обширное поле для дальнейших изысканий.

Анализ исследований продемонстрировал отсутствие единого подхода к определению оптимальной дозировки минеральных наполнителей, что является ключевым фактором их влияния на коррозионную стойкость. Зачастую исследователи осторожны в добавлении таких порошков и придерживаются выбора небольших дозировок [57], однако конкретные рекомендации значительно разнятся в зависимости от типа наполнителя и целей исследования. Например, в работах [27, 164, 166, 169] использовали микрокремнезем, определив его оптимальную дозировку до 20 % от доли цемента. Аналогичный диапазон использовали и для известняка в работах [135, 148], в которых использовали небольшие дозировки (не более 25 %), тогда как в [136] использовали 35 %-ную дозировку. Наиболее широкий, но несистематизированный диапазон можно увидеть на примере золы-унос: исследованиях [38, 129, 147, 167] диапазон применяемых дозировок составляет от 15 до 50 %, однако никаких общих рекомендаций по их подбору не приводится. Таким образом, в научной литературе отсутствуют универсальные критерии подбора дозировок, что указывает на актуальность исследований, направленных на выявление закономерностей между количеством добавок, составом бетона и долговечностью.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что проведенные исследования с целью повышения коррозионной стойкости бетона посредством ввода минеральных наполнителей, охватывают бетоны с высоким расходом портландцемента. Однако, вопросы влияния минеральных добавок на

коррозионную стойкость бетона с низким расходом вяжущего остаются открытыми и требуют самого пристального изучения.

1.3 Методы оценки коррозионной стойкости строительных материалов гидратационного твердения

Нормативная документация в РФ, затрагивающая тему испытаний коррозионной стойкости бетона, представлена в первую очередь ГОСТ Р 70109-2022. Данный стандарт, во-первых, рассматривает испытания исключительно в лабораторных условиях, во-вторых, берет во внимание только коррозию в жидкой среде, в-третьих, не содержит большой детализации и конкретных примеров. Остальные нормативные источники, связанные с темой коррозионной стойкости и коррозии бетона, дают гораздо меньше информации о методах исследования. Проведение испытаний бетона на коррозионную стойкость в естественных условиях, требует большой протяженности во времени и займут не менее 3-5 лет. Отсюда вытекает необходимость в поиске альтернативных решений для получения достоверных результатов в короткие сроки. Для этого прежде всего необходимо создание соответствующей естественным условиям агрессивной среды, помещение в него цементных образцов и последующее наблюдение за их состоянием параллельно с периодическими испытаниями.

Ранние исследования были реализованы и описаны зарубежными исследователями. Например, Торвальдсон, Ларму и Вигфуссон [144] в своих исследованиях использовали образцы с соотношением цемента и песка 1:3 и помещали образцы в разные среды: воду и раствор сульфата натрия. Стоит отметить обоснованность выбора состава, образцы с таким соотношением будут иметь водопотребность аналогичную реальным бетонам, а общий объем и структура пор будет мало отличаться от них. У образцов измерялись и сравнивались прочность на изгиб, а также расширение призм того же состава, что

дает ценные результаты для изучения данных о кинетике процесса коррозии в длительные сроки при минимальных затратах материала.

Другим интересным методом отслеживания процессов коррозии стал способ, предложенный Тейлором и Боггом [176], которые предлагали поместить образцы в сульфат кальция и встряхивать образцы в этой среде, чтобы затем в фильтрате выявить объем несвязанного сульфата и по этим данным сделать вывод о степени связывания гипса алюминатами. Но этот метод вызвал вопросы у других исследователей, в частности, Либера и Блеера [150], которые, повторив данный опыт, пришли к выводу о несоответствии реальным условиям результатов.

Были попытки разработать ускоренные методы испытаний на сульфатостойкость. Так, например, Мерриман [158] цементные образцы размером 5x10x0,6 см помещал в 10 %-ный раствор сульфата натрия. Спустя 28 суток он делал вывод о сульфатостойкости образцов на основании сохранения ими целостности. Однако данная методика вызывает вопросы в части соответствия реальным условиям, так как образцы достаточно тонкие, чтобы можно было провести какие-то параллели с реальными конструкциями, а среда слишком агрессивна и превышает агрессивность морской воды во много раз.

Исследованиями процессов коррозии и коррозионной стойкости бетонов занимались и в нашей стране. Первопроходцами в этой теме принято считать Москвина В.М. и Кинда В.В., которые разработали собственные методики.

В.В. Кинду принадлежит метод малых образцов [36], в котором главная роль отведена образцам в форме призм размерами 1x1x3 см с соотношением цемент:песок – 1:3,5. Причем в составе их был использован песок с $M_{кр}=2,4-2,5$, что крупнее обычного. Это позволило повысить пористость образцов, вследствие чего ускорились сроки испытаний, т.к. агрессивные растворы легче проникали в тело образца и быстрее разрушали его. Однако это одновременно делает методику уязвимой и сомнительной ввиду того, что из-за полноценного пропитывания образца агрессивной средой в нем меняется концентрация ионов и рН среды, изменяется процесс кристаллизации этtringита и портландита.

В середине XX-го века для исследования сульфатостойкости нового специального малоалюминатного цемента с содержанием C_3A –4%, C_3S –50% была применена методика Кинда [36]. По результатам данных опытов, проводящихся в 1%-ном растворе сульфата натрия, образцы оказались не сульфатостойкими и не прошли испытания данной средой. Однако испытания этого же цемента, но в образцах-восьмерках состава 1:3, показали обратные результаты. Этот пример отлично иллюстрирует недостатки методики Кинда и указывают на вероятность получения неадекватных результатов исследований при ее применении.

В. М. Москвин предлагал методику исследования коррозии на порошках [60]: агрессивные растворы подвергались фильтрации через слой исследуемого материала в виде порошка, после чего проводили их химический анализ, в котором подробно рассматривали оксиды, входящие в состав цемента. Согласно методике, степень коррозии тем выше, чем меньше взаимодействие исходного материала и агрессивного раствора, т.е. выводы производились на основе данных о скорости выщелачивания оксидов из состава рассматриваемого вяжущего. Но данный метод не учитывал того факта, что коррозия не происходит только из-за наличия существенного взаимодействия между агрессивной средой и вяжущим, так как этот фактор будет играть роль только первое непродолжительное время. В дальнейшем, с продолжением процесса продвижения реакций внутрь тела образца, скорость коррозии будет по большей части зависеть от диффузионных характеристик материалов и той части образца, которая прореагировала с агрессивными растворами. На диффузионные характеристики оказывают влияние не только химический состав рассматриваемого материала, но также его структура, пористость и пр. Использование метода порошков не позволяет учитывать процессы диффузионного торможения коррозии за счет процессов коагуляции, деструктивных напряжений за счет большого увеличения объема твердой фазы, а также влияния заполнителей и состава жидкой фазы в порах образца.

Согласно исследованиям, проведенным специалистами БГТУ им. В.Г. Шухова, ключевым условием при лабораторном изучении коррозии является

моделирование процессов, аналогичных реальным [78]. Достижению этого способствует применение критерия Фурье: совпадение его значений в эксперименте и на практике увеличивает надежность получаемых данных. Было выявлено, что для снижения разброса показаний при испытаниях на коррозионную стойкость минимальный размер образцов должен составлять 2,5x2,5x10 см. Для ускорения коррозии без изменения ее механизма период предварительной выдержки рекомендуется уменьшать до 14 суток. Концентрация агрессивной среды в эксперименте должна соотноситься с фактическими концентрациями, существующими в реальности. Превышение этого показателя на 1-2 порядка недопустимо, поскольку способно исказить химизм коррозионного процесса и стать причиной некорректных заключений. Режим, по которому производят замену агрессивных растворов, необходимо выбирать в зависимости от механизма коррозии (внешний или внутренний диффузионный контроль). Использование режимов, соответствующих кинетике процессов, способствует повышению точности и воспроизводимости экспериментальных данных. Кроме того, данный режим должен принимать во внимание постепенное снижение скорости коррозии во времени, характерное для внутреннего диффузионного контроля.

Предложено проводить исследование коррозии по изменению фильтрационных характеристик бетона [32]. Подход авторов заключался в изменении коэффициентов фильтрации у образцов из цементно-песчаного раствора, твердевших в растворах NaCl, CaCl₂ и Na₂SO₄. Главным минусом данного способа изучения состоит в необходимости измерять фильтрационные характеристики образцов с помощью специального оборудования. Также сам этот критерий гораздо менее точен по сравнению с традиционно применяемыми параметрами контроля: расширения, глубины проникновения агрессивных агентов и пр. Также немаловажно учесть, что в основу данного исследования положены испытания образцов-призм размером 1x1x6 см (с соотношением цемент:песок 1:2). У подобного рода небольших образцов высокая чувствительность, а их изготовление требует повышенной точности, поэтому полученные результаты могут быть необъективными.

Одной из основных проблем исследования коррозии бетонов является трудность подбора среды, в которой процессы коррозии моделировали бы ее развитие на практике. С этой точки зрения лучше всего подходят натурные условия [132] или с определенной долей точности модельные агрессивные среды [128]. В этом случае результаты будут наиболее достоверными, однако проведение испытаний займет неприемлемо большой срок – до 10 лет и более. Способом сократить испытания до приемлемых сроков (1-3 лет) является прогнозирование развития коррозионных процессов на дальнейший период эксплуатации конструкций.

Примером такого испытания служит исследование [159], в котором образцы в течение двух лет хранились в 5 %-м растворе сульфата натрия. Изменения, происходящие в результате протекания процессов коррозии, фиксировались при помощи количественного РФА. Результаты данного исследования не вызывают каких-либо серьезных возражений, однако вызывают опасения из-за продолжительных сроков наблюдений, а также концентрации раствора, которая заметно превышает реальную концентрацию солей в естественной среде.

В противовес подобного рода опытам есть целый ряд исследований, направленных на ускоренное получение надежных данных о протекании коррозии бетона, полученных в максимально короткие сроки. Самым распространенным и наиболее часто встречающимся из таких методик является способ, при котором увеличивают температуру среды, в которой хранятся образцы. Очевидно, это способствует ускорению химических процессов, происходящих в бетоне. Так, в исследовании [139] для оценки сульфатостойкости помещали образцы в раствор сульфата натрия температурой 40 °С, где они хранились в течение полугода. А в исследовании [140] помимо увеличения температуры среды до 60 °С увеличили и ее концентрацию (до 10 % $MgSO_4$). В качестве критериев первого исследования выступали потеря массы, данные РФА, трещинообразование и пр. У второго исследования – потеря прочности при сжатии и потеря массы.

Однако результаты данных исследований являются в большой степени неоднозначными. Они позволяют значительно ускорить процесс коррозии, но при

этом происходит значительное искажение механизма, несоответствующего реальному течению коррозии.

Разработана методика [125] выщелачивания полых образцов цилиндрической формы из цементно-песчаного раствора. Образцы помещали в раствор нитрата аммония, где уже в первые 8 сут начинали проявляться характерные для коррозии процессы: увеличивался объем пор, уменьшалась масса образцов, снижалась прочность и т.д. В итоге срок испытаний занимал всего 16 суток. Полученные результаты достаточно дискуссионны, так как, во-первых, непонятно, насколько процессы в данном исследовании моделируют динамику процессов в реальных условиях, во-вторых, химические процессы искажаются в результате использования нитрата аммония вместо реальных сред.

Отсутствие методик, дающих исчерпывающую информацию о протекании в бетоне коррозионных процессов, направляет исследователей на применение нестандартных ходов. Из таких можно выделить следующие:

- двухэнергетический гамма-адсорбционный способ, использование которого для оценки коррозионной стойкости может обеспечить высокую точность и чувствительность, позволяя выявлять изменения в структуре и составе материала даже на ранних стадиях коррозии [69];

- ускоренные электрохимические и диффузионные методы для определения выщелачивания, которые позволяют значительно сократить время испытаний и получить более полное представление о процессе вымывания компонентов из строительных материалов [165];

- рентгеновская компьютерная томография (микротомография) для оценки сульфатостойкости – этот метод позволяет визуализировать внутренние слои образца и оценить распределение и размеры пор, а также выявить локальные дефекты, которые могут способствовать коррозии [174].

- метод SANS для изучения удельной поверхности геля CSH – это инновационный подход, который помогает проанализировать изменения в структуре геля при декальцификации. Этот метод может быть полезен для глубокого изучения механизмов коррозии [143, 177];

- исследование корреляционной зависимости между динамическим модулем, периодом коррозионного воздействия и накоплением этtringита – этот метод позволяет выявлять взаимосвязи между механическими свойствами и химическими процессами, что может служить основой для разработки предсказательных моделей коррозии [145].

Эти подходы обладают не только рядом достоинств, выделяющих их среди прочих, но и недостатков, не позволяющих использовать предложенную методику в качестве основной. Общей для этих методов проблемой является потребность в специализированной аппаратуре, с ограниченным доступом к ней специалистов, что препятствует их широкому применению.

В работе [180] описаны механизмы коррозии, происходящие в бетонных образцах, находящихся под длительной сжимающей нагрузкой в нормальных условиях и 10 %-ном растворе сульфата натрия. В качестве количественных характеристик авторы использовали изменение прочности на сжатие, скорости ультразвука и динамический модуль упругости. Вызывают вопросы к выбору столь высокой концентрации раствора, однако в контексте изучения бетона для облицовки глубоких шахт данный выбор может быть оправдан.

В работах [28, 48] описано использование акустического метода для определения прочности бетонных образцов. Подобного рода эксперимент можно заложить в основу практически не используемого метода исследования процессов коррозии бетона, потенциал которых нам еще только предстоит выяснить.

В исследованиях коррозии бетонных конструкций [173], рассматривался бетонный резервуар с агрессивным раствором разной природы, использующийся в сфере фармакологического производства. Работа интересна в первую очередь тем, что авторы исследовали влияние коррозии по всей ширине сечения. При помощи сквозного прозвучивания ультразвуковым прибором в двух перпендикулярных направлениях авторы подвергли испытанию образцы в плоскостях с шагом 10 мм друг от друга. Для этого испытания понадобилось отбирать керны в разных точках резервуара, тем самым нарушив его целостность. По итогу испытания было установлено, что коррозия в определенной ситуации

может распространяться на все сечение, причем коррозионное воздействие кроме жидкостей могут оказывать и газы.

Авторы работы [151], в своем исследовании использовали в качестве варианта определения степени коррозии бетона компьютерную томографию наряду с ультразвуковой диагностикой. Для этого из конструкции тоннеля были отобраны цилиндрические образцы, которые подвергли испытаниям. В выводах авторы утверждают, что благодаря использованию КТ получилось скорректировать результаты УЗ диагностики и сделать их более равномерными по объему образца. Но, как и в предыдущих приведенных примерах исследований, здесь применяется узкоспециализированное оборудование, что делает данный метод малодоступным на практике.

Испытания на коррозионную стойкость достаточно продолжительны и трудоемки. Вопрос по использованию механической прочности в качестве критерия коррозионной стойкости является достаточно сложным, прочность в агрессивных средах меняется скачкообразно в зависимости от состава бетона, вида вяжущего, среды, размеров образцов и др., а показатели прочности дают большой разброс. В этой связи целесообразно для повышения информативности и надежности результатов испытаний коррозионной стойкости строительных материалов использовать комплекс различных методов, включающих разрушающие и неразрушающие методы.

1.4 Применение ультразвуковой диагностики для исследований процессов деструкции бетона

Существующие методы исследований коррозионного повреждения бетона достаточно длительные и трудоемкие, они проводятся в лабораторных условиях с использованием большого количества испытуемых образцов, больших объемов периодически сменяемых агрессивных растворов [35, 80], что создает определенные трудности при проведении исследований. Это в свою очередь

вызывает необходимость разработки и применения новых подходов к исследованию деструкции бетона при взаимодействии с агрессивной средой. Для определения разного рода показателей бетона используются весьма эффективно методы ультразвуковой диагностики. Они применяются для контроля прочности бетона [77], морозостойкости [78], определения структурных дефектов [69, 177], трещинообразования [143], деструкции бетона после пожара [174] и т.д. В основе ультразвукового контроля лежит корреляция между прочностью материала и скоростью распространения ультразвуковой волны. Прибор измеряет время прохождения импульса между излучателем и приемником. Проникая в бетон, волна взаимодействует со структурой: частично отражается от контактного слоя и гранул заполнителя, частично проходит через них [34].

Практическое применение подтверждается разнообразием специализированных приборов (УК-10, УК1401, Пульсар, Бетон-32 и др.). Хотя основное назначение – оценка прочности по скорости продольных ультразвуковых колебаний, эти устройства также применимы для анализа упругих и деформационных свойств бетона, а также выявления структурных дефектов.

Исследование [93] демонстрирует возможности ультразвука для обнаружения структурных дефектов в монолитном бетоне, например, плоскостей расслоения. Метод использует принцип Гюйгенса-Ферма: зондирующие импульсы преобразуются в упругие колебания, возбуждающие в бетоне вторичные волны, регистрируемые приемником. Анализ амплитудных и спектральных характеристик сигнала позволяет выявить внутренние неоднородности. Стандартная методика включает определение средней скорости по серии измерений на участке и сравнение локальных скоростей с ней.

Авторы работ [58, 70] описали метод применения ультразвука для определения морозостойкости бетона. Исследования с ускоренным замораживанием-оттаиванием образцов (по ГОСТ 10060-2012) показали, что изменение скорости ультразвука (Δ) у выдержавших испытания образцов не превышало 15%. Это обосновывается влиянием общего объема пор (определяющего морозостойкость) на скорость ультразвука [92]. Метод

стандартизирован (ГОСТ 26134-2012) и основан на сопоставлении времени распространения волны с числом циклов замораживания-оттаивания.

Помимо морозостойкости бетона с помощью УЗ-диагностики возможно определить водонепроницаемость конструкции. Измерив скорость распространения ультразвука в образцах, определив коэффициент фильтрации образцов и сопоставив все данные, автор [33] демонстрирует хорошую корреляцию между скоростью распространения ультразвуковых волн и классом бетона по водонепроницаемости.

Согласно исследованию [92] ультразвук эффективен для анализа трещин в бетонных конструкциях. Традиционный подход определяет глубину трещины по увеличению времени прохождения волны, огибающей дефект (более длинный путь). Альтернативный метод использует цифровой осциллограф для измерения амплитуды сигнала в зоне с трещиной и вне ее. Результаты обоих методов хорошо согласуются.

Ультразвуковой метод обладает значительным потенциалом для неразрушающего контроля прочностных и деформационных свойств бетона, выявления дефектов и оценки состояния после повреждений. Ключевая задача – корректная интерпретация данных, требующая накопления обширного массива результатов измерений в различных условиях для их последующего сопоставления. Главный плюс данного метода – возможность выполнения нетрудоемких и не затратных по времени операций, дающих высокую степень надежности результатов. Вышеизложенная информация дает основание предполагать, что исследования коррозионной стойкости бетонов при помощи ультразвуковой методики заслуживают большего внимания и подробного исследования.

Анализируя источники, можно предположить, что ультразвуковая диагностика представляет собой перспективный, но пока недостаточно исследованный метод для мониторинга коррозионных процессов в бетоне. В отличие от традиционных разрушающих (химический анализ, механические испытания) или частично разрушающих (например, определение карбонизации фенолфталеином) методов, УЗ-диагностика является неразрушающим и

позволяет получать информацию о внутренней структуре материала, основываясь на скорости распространения и затухании ультразвуковых волн. Теоретически, изменения плотности, пористости, образование микротрещин и продуктов коррозии должны влиять на акустические характеристики бетона. Однако применение ультразвукового метода именно для комплексной оценки протекания разных типов коррозии изучено крайне фрагментарно. Основные сложности связаны с интерпретацией сигналов: сложно однозначно дифференцировать вклад каждого конкретного коррозионного процесса (особенно на ранних стадиях) в общее изменение акустических параметров из-за возможного наложения их эффектов и влияния других факторов (влажность, исходная неоднородность бетона, наличие арматуры). В настоящее время разработка надежных количественных моделей, связывающих специфические акустические отклики с конкретными типами коррозии и их синергизмом, находится на начальной стадии. Тем не менее, потенциал метода значителен: при дальнейших фундаментальных исследованиях, создании обширных баз данных и совершенствовании алгоритмов обработки сигналов (включая томографические подходы), УЗ-диагностика может стать ценным инструментом для неразрушающей оценки коррозионной деградации бетона.

Выводы по главе:

– существует множество различных видов химической коррозии бетона, которые сопровождаются сложными и многообразными физико-химическими процессами. Растущая агрессивность окружающей среды, обусловленная антропогенной деятельностью, усугубляет эти процессы, что требует безотлагательной разработки эффективных мер защиты строительных материалов. Борьба с коррозией бетона в РФ регламентируется системой стандартов, которые разделяют защитные меры на первичные (на этапе проектирования и подбора состава) и вторичные (защитные покрытия);

– ключевыми методами повышения долговечности являются снижение проницаемости бетона за счет применения модифицирующих добавок и правильный выбор вяжущего, активирующего механизмы самоторможения

коррозии. Однако существующие эффективные решения в основном ориентированы на высокомарочные бетоны, в то время как вопросы защиты широко распространенных бетонов низких классов прочности с малым расходом цемента остаются недостаточно изученными и требуют разработки принципиально новых подходов;

– существующие методики ускоренных испытаний коррозионной стойкости часто приводят к искажению реальных механизмов коррозии, что ставит под сомнение их достоверность. В связи с длительностью натуральных испытаний, занимающих годы, актуальным является поиск комплексного подхода, сочетающего как традиционные методы (измерение прочности, расширения), так и современные неразрушающие средства диагностики, такие как ультразвуковой анализ, для получения объективных и надежных результатов в сжатые сроки;

– исследования коррозии бетона с помощью ультразвукового метода практически не отражены в научно-технической литературе, хотя ультразвуковая диагностика эффективно применяется для поиска дефектов в бетонных сооружениях; оценки глубины трещин; определения модуля упругости, плотности материалов и др. Это дает основания полагать о большом потенциале метода при исследовании кинетики коррозии бетона в агрессивных средах.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1 Методы исследований

Для исследований использовались как авторские, так и закрепленные в нормативной документации методики; применялись материалы, характеристики которых точно соответствовали всем необходимым требованиям; все операции осуществлялись посредством поверенного и сертифицированного оборудования, расположенного в профильных лабораториях Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова:

- центр высоких технологий (ЦВТ);
- кафедра строительного материаловедения, изделий и конструкций

Для всестороннего изучения свойств и характеристик предоставленных образцов был применен комплекс современных аналитических методов. Экспериментальная часть исследования включала как разрушающие, так и неразрушающие методы контроля, что позволило получить исчерпывающие данные о механических свойствах и структурной целостности материала. Для углубленного анализа микроструктуры, морфологии новообразований и фазового состава использовались методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Такой комплексный подход обеспечил получение достоверных и взаимодополняющих результатов. Исследования производились с помощью:

- гидравлического пресса ПГМ-100МГ4 (рисунок 2.1) - специализированного оборудования для проведения механических испытаний. Его основное назначение заключается в точном определении прочностных свойств материалов и готовых изделий путем испытаний на сжатие, растяжение и изгиб с одновременным фиксированием прикладываемого усилия и степени деформации. Пресс способен создавать плавно регулируемое усилие величиной до 100 тонн (1000 кН) и укомплектован встроенным тензодатчиком. Данный датчик интегрирован с

системой управления и специализированным программным обеспечением для записи показателей нагрузки. Оборудование применяется для испытаний бетонных кубов, образцов цемента, кирпича, металлических сплавов, композитных материалов, пластиков и резины на предмет их прочности, упругости и пластичности в соответствии с требованиями актуальных стандартов (ГОСТ, ISO, ASTM);



Рисунок 2.1 – Гидравлический пресс ПГМ-100МГ4

– измерителя времени и скорости распространения ультразвука «Пульсар-2.2» (рисунок 2.2), который предназначен для ультразвукового неразрушающего контроля материалов и изделий. Его ключевая функция – высокоточное измерение временной задержки ультразвукового импульса при прохождении через объект и последующее вычисление скорости его распространения. Получаемые данные являются фундаментальными для обнаружения внутренних дефектов (таких как расслоения, трещины и поры), а также для оценки структурной целостности, включая однородность, плотность и модули упругости. Принцип работы прибора основан на генерации коротких ВЧ-импульсов для возбуждения пьезоэлектрических преобразователей, с последующим точным измерением интервалов между зондирующим сигналом и эхо-откликами. На основе этих

данных и известного пути вычисляется скорость ультразвука. Отличительной особенностью «Пульсар-2.2» является двухканальная архитектура, предоставляющая два независимых измерительных канала. Это позволяет одновременно работать с двумя преобразователями, что критически важно для сквозных методов контроля, обследования сложных зон и применения наклонных преобразователей;



Рисунок 2.2 – Измеритель времени и скорости распространения ультразвука «Пульсар-2.2»

– растрового электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (рисунок 2.3) – вакуумной аналитической системой, совмещенной с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС). Микроскоп оснащен двумя детекторными системами: для регистрации вторичных электронов (SE) в условиях высокого вакуума и для детектирования обратно рассеянных электронов (BSE) в режиме переменного вакуума. Данный РЭМ позволяет проводить детальное исследование морфологии и микроструктуры материалов, а также выполнять их элементный анализ с широким диапазоном увеличений (от 4x до 1 000 000x). Микроанализ на основе рентгеновского излучения поддерживает как качественный, так и количественный формат. Качественный анализ выявляет наличие химических элементов в образце, а программное обеспечение обеспечивает автоматическую интерпретацию спектральных профилей,

регистрируемых ЭДС. Для установления точной концентрации элементов применяется количественный микроанализ – сравнительный метод, базирующийся на сопоставлении интенсивности рентгеновского излучения от образца и от стандартов с известным составом при идентичных условиях эксперимента (ток зонда, ускоряющее напряжение, геометрия установки). Методика включает учет матричных эффектов для нивелирования различий в составе между образцом и стандартом, а встроенная база данных стандартов существенно упрощает процедуру количественного анализа.;



Рисунок 2.3 – Растровый электронный микроскоп высокого разрешения

TESCAN MIRA 3 LMU

– рентгенофлуоресцентного спектрометра модели ARL 9900 WorkStation (рисунок 2.4) для выполнения рентгенофазового анализа (РФА). Главная задача прибора – идентификация фазового состава в сложных смесях путем интерпретации дифракционной картины, полученной от исследуемого образца. Принцип действия спектрометра основан на явлении генерации: первичное излучение от рентгеновской трубки возбуждает атомы элементов в образце, вызывая испускание ими характеристического вторичного рентгеновского излучения. Это излучение, имеющее строго определенную для каждого элемента длину волны, сортируется с помощью системы кристаллов-анализаторов, а его

интенсивность фиксируется детекторами. Количественное содержание каждого элемента в пробе определяется на основе заранее построенных калибровочных зависимостей.



Рисунок 2.4 – Рентгенофлуоресцентный спектрометр модели ARL 9900 WorkStation

Помимо основных операций по исследованию характеристик и свойств образцов проводились различного рода действия, направленные на подготовку материалов, вычисления их данных и т.д.

Для подготовки сырьевых компонентов для образцов бетона использовалась щековая дробилка ШД-6 (рисунок 2.5), с помощью которой была получена необходимая фракция гранитного щебня и вторбетона.



Рисунок 2.5 – Щековая дробилка ЩД-6

Для измельчения минеральных добавок применялась валковая мельница (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Валковая мельница

Для измерения удельной поверхности минеральных порошков использовали прибор ПСХ-10а (рисунок 2.7), предназначенный для контроля степени измельчения порошковых материалов.



Рисунок 2.7 – Прибор для измерения удельной площади ПСХ-10а

Для подготовки дробленого вторбетона применялась вибрационная мельница МВ-10 (рисунок 2.8), используемая в основном для лабораторных исследований и процессов тонкого помола малых количеств материала.



Рисунок 2.8 – Мельница вибрационная МВ-10

Применение перечисленного выше оборудования позволило получить достоверные результаты для достижения поставленной цели исследования.

2.2 Характеристика применяемых материалов

Для изготовления образцов бетона применялся портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Осколцемент», технические характеристики приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Минеральный состав и технические параметры портландцемента

Показатель	Значение
Минеральный состав клинкера, мас. %	
C ₃ S	61,59
C ₂ S	14,2
C ₃ A	6,83
C ₄ AF	3,73
Тонкость помола: остаток на сите № 008, мас. %	4,9
удельная поверхность, м ² /кг	299
Нормальная густота цементного теста, %	26
Сроки схватывания, мин	
начало	210
конец	345
Предел прочности при сжатии после ТВО, МПа	32,7

В качестве заполнителей использовался кварцевый песок ($M_{кр}=2,15$, ГОСТ 8736-2014, АО «Пулмаркет») (таблица 2.2) и гранит фракции 2,5-5 мм (ГОСТ 8267-93, АО «Павловск-Неруд», г. Воронеж) (таблица 2.3, 2.4, рисунок 2.9).

Таблица 2.2 – Химический состав и технические свойства кварцевого песка

Наименование показателя	Значения
Массовая доля оксида кремния (SiO ₂), %, не менее	98,5
Массовая доля окиси железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	0,5
Массовая доля окиси алюминия (Al ₂ O ₃), %, не более	0,31
Массовая доля окиси кальция (CaO), %, не более	0,02

Таблица 2.3 – Химический состав гранита

Содержание оксидов, масс. %											
п.п.п	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
0,24	3,82	1,57	15,59	63,57	4,65	2,90	0,62	0,094	6,31	0,21	0,03

Таблица 2.4 – Физико-механические свойства гранита АО «Павловск Неруд»

Показатель	Значение
Насыщенная плотность, кг/м ³	1452
Истинная плотность, кг/м ³	2630
Средняя плотность, кг/м ³	2600
Пористость, %	0,9
Пустотность, %	46
Прочность, МПа	283,3
Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	39,00
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	0,50
Содержание глины в комках, %	0,00
Содержание зерен слабых пород, %	0,50
Коэффициент размягчения	0,92
Водопоглощение	0,09
Лещадность, %	33
Марка щебня по дробимости	1200
Марка по морозостойкости	F50
Устойчивость структуры щебня против всех видов распада, %	0,77

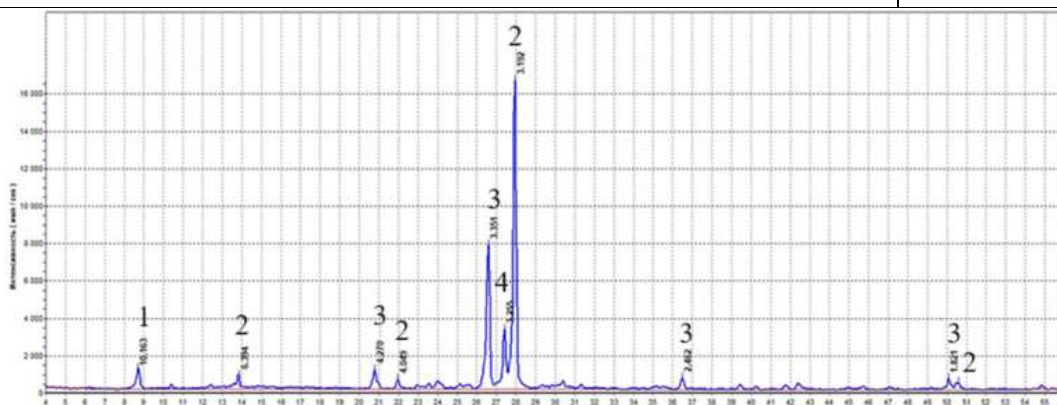


Рисунок 2.9 – Рентгенограмма гранита: 1 – биотит ($d=9,92; 3,37; 2,53; 2,02... \text{Å}$);
 2 – хлорит ($d=7,50... \text{Å}$); 2 – ортоклаз ($d=6,44; 4,02; 3,33; 3,183... \text{Å}$);
 3 – кварц; 4 – микроклин ($d=3,22... \text{Å}$)

Для затворения бетонных смесей использовали воду водопроводную, соответствующую требованиям ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия».

Для бетонов разного состава использовали тонкодисперсные минеральные наполнители: молотый известняк, микрокварц, золу-уноса.

- микрокварц ($S_{уд} = 3866 \text{ см}^2/\text{г}$, АО «Ленреактив», ГОСТ 9077-82), с содержанием SiO_2 не менее 98 %. Представляет собой порошок сероватого цвета. Обладает высокой дисперсностью (размер частиц 1-100 мкм) (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Химический состав и технические свойства микрокварца

Наименование показателя	Значения
Массовая доля оксида кремния (SiO_2), %, не менее	98,75
Массовая доля металлического железа (Fe мет.), %, не более	0,23
Массовая доля окиси железа (Fe_2O_3), %, не более	0,15
Массовая доля окиси алюминия (Al_2O_3), %, не более	0,39
Массовая доля окиси кальция (CaO), %, не более	0,14
Потери при прокаливании, %	0,20
Массовая доля влаги, %, не более	0,08
Реакция водной вытяжки	Нейтральная
Гранулометрический состав (остаток на ситах), %	
№ 016	0,80
№ 010	2,40
№ 0063	8,80
№ 005	82,80

- молотый известняк ($S_{уд} = 3797 \text{ см}^2/\text{г}$) - продукт тонкого помола известняка, состоящий преимущественно из карбоната кальция (CaCO_3) (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Химический состав молотого известняка

Наименование показателя	Значения
Массовая доля оксида кремния (SiO_2), %, не менее	0,76
Массовая доля окиси железа (Fe_2O_3), %, не более	0,11
Массовая доля карбоната кальция (CaCO_3), %, не более	98,19
Массовая доля влаги, %, не более	0,1

- зола-уноса ($S_{уд} = 2811 \text{ см}^2/\text{г}$, Смоленская ГЭС) - тонкодисперсный остаток сгорания каменного угля на тепловых электростанциях (ТЭС), является вторичным продуктом (отходом) энергетики (таблица 2.7, рисунок 2.10).

Таблица 2.7 – Химический состав золы-уноса

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	SO ₃	TiO ₂	ППП
9,18	19,60	7,41	58,30	1,14	0,05	0,74	0,12	0,61	0,8	1,82

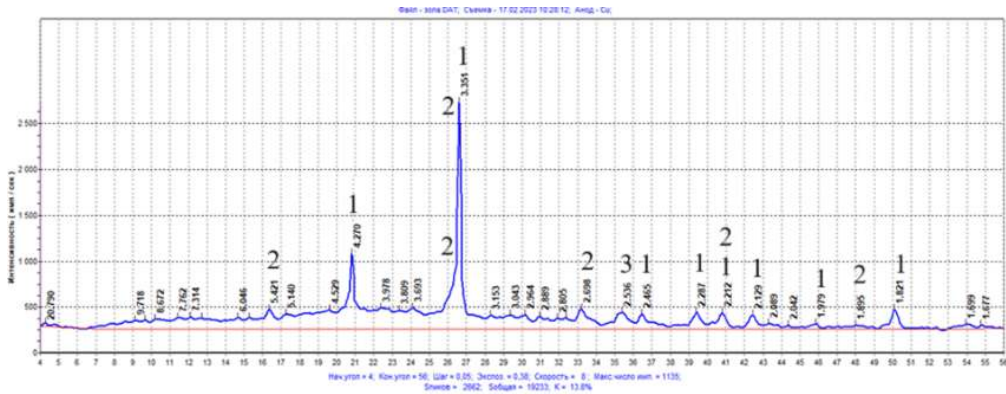


Рисунок 2.10 – Рентгенограмма золы: 1- кварц (SiO₂); 2 – магнетит (Fe₃O₄);
3 – муллит (Al₆Si₂O₁₃)

Бетонный лом для повторного его использования получен в результате переработки бетона класса В25 возрастом около 10 мес. Химический состав бетонного лома приведен в таблице 2.8 и рисунке 2.11.

Таблица 2.8 – Химический состав бетонного лома

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SO ₃
55,91	15,36	8,65	1,81	1,55	1,54	0,86	0,78

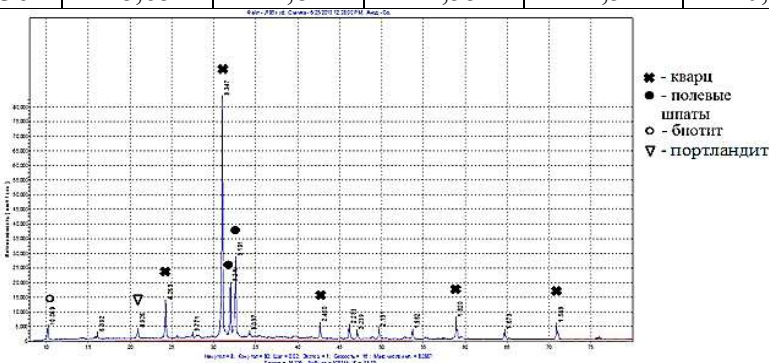


Рисунок 2.11 – Рентгенограмма бетонного лома.

Дифракционные максимумы: кварц- 4,26; 3,34; 2,46... Å; полевые шпаты (микроклин, альбит) – 3,24; 3,19 Å; биотит– 10,069 Å; портландит – 4,92 Å

В качестве водоредуцирующих добавок использовали суперпластификаторы Полипласт ПК тип R и тип S (ТУ 20.59.59-098-58042865-2022, ГОСТ 24211-2008) (таблица 2.9) на поликарбоксилатной основе, который также использовался в смеси для производства мелкозернистого бетона повышенной термической стойкости (приложение А), «Реопласт ПКЭ 3392» (ТУ 5745-002-25842763-2014), «Полипласт Линамикс СП-180» (ТУ 5870-016-58042865-2006).

Таблица 2.9 – Техническое описание примененных суперпластификаторов

Характеристики	Суперпластификаторы		
	Полипласт ПК (тип R и тип S)	Реопласт ПКЭ 3392	Полипласт Линамикс СП- 180
Внешний вид	Жидкость коричневого цвета	Жидкость коричневого цвета	Жидкость коричневого цвета
Плотность при 20°C	$\geq 1,130 \text{ г/см}^3$	1,04-1,08 г/см ³	1,17 г/см ³
Массовая доля сухого вещества	$\geq 32 \%$	35 %	32 %
pH	6...7	6...7	8±1
Содержание хлоридов	$\leq 0,1\%$	$\leq 0,1\%$	$\leq 0,1\%$

Для создания условий агрессивной среды были использованы сульфат натрия (безводный) (ГОСТ 4166-76) и магний сернокислый (7-водный) (ГОСТ 4523-77), которые использовали для приготовления 1,5 %-х растворов.

Изготовление и испытание образцов

При проведении испытаний коррозионной стойкости цементных систем необходимо обеспечить подобие лабораторных и реальных условий, так как несоблюдение принципа подобия приводит к искажению механизма процессов коррозии и дает недостоверные результаты. Автор для исследований использовал методику, разработанную на кафедре СМИК (БГТУ им. В.Г. Шухова) и подтвержденную на практике [77]. Методика основана на применении образцов оптимальных размеров, агрессивных сред с концентрацией и температурой,

близкой к реальным условиям, использовании рационального режима смен агрессивных растворов, что позволяет сократить трудоемкость и сроки исследований, а также увеличить достоверность полученных результатов в минимальные сроки. Для исследований на коррозионную стойкость использовали образцы минимального размера 2,5x2,5x10 см (согласованные с ГОСТ 27677-88 (СТ СЭВ 5852-86)), при котором коэффициент вариации мало отличается от образцов 4x4x16 см, при этом процессы коррозии проявляются раньше. В качестве агрессивных сред использовали 1,5 %-ные растворы сульфатов натрия и магния. Режим смены растворов: каждые две недели в течение первых двух месяцев, затем каждый месяц. Образцы испытывали на прочность при изгибе и сжатии через 1, 3, 6 и 12 мес хранения. В качестве критериев степени коррозии образцов наряду с результатами физико-механических испытаний использовали комплекс различных методов: изменение фазового состава в корродированной зоне (РФА), электронно-микроскопические исследования продуктов коррозии (РЭМ), исследование кинетики коррозии посредством ультразвуковой диагностики, визуальный осмотр и др.

Измерение прочности образцов производилось по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» [18]. При испытании на изгиб использовали 3 образца, на сжатие – 6 половинок. При испытании на сжатие образцы помещались на нижнюю плиту пресса, после чего подводили верхнюю плиту к опорной грани образца. Испытания на сжатие проводили на гидравлическом прессе. Образец устанавливали на нижнюю опорную плиту пресса строго по геометрическому центру, после чего верхнюю плиту плавно подводили до касания с опорной гранью образца без создания начального напряжения. Нагружение осуществляли с постоянной скоростью нарастания напряжения $(0,05 \pm 0,01)$ МПа/с вплоть до полного разрушения образца. Для каждого образца фиксировали разрушающую нагрузку и вычисляли прочность. Результаты всех испытаний по каждому типу образцов обрабатывали статистическим методом: вычисляли среднее арифметическое значение прочности по шести половинкам (для сжатия) или по трём образцам (для изгиба), а также оценивали однородность

результатов. Итоговая прочность бетона принималась как среднее значение по серии.

Испытания методом ультразвуковой диагностики производилось по ГОСТ Р 17624-2021 «Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности» [22] и ГОСТ 18105-2018 «Бетоны. Правила контроля и оценки прочности» [19]. Испытания проводились поверхностным методом прозвучивания, база прозвучивания 12 см. Были использованы образцы размером 2,5x2,5x16 см (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 – Испытание методом УЗ-диагностики

Частота испытаний составляла одно испытание каждые 14 дней на протяжении 2-х лет. Все результаты заносились в сводную таблицу, по которой составлялись графики изменения скорости УЗ с течением времени, в которых даны математические описания траекторий полиномиальных линий тренда получившихся кривых. Данные математические описания, а также построение усредняющих прямых осуществлено посредством программы Microsoft Excel.

Выводы по главе:

– методологическая база исследований опирается на всесторонний анализ как исходного сырья, так и производимых из него образцов. Исследования проводились в соответствии с нормативными документами, все авторские методики основывались на известных достижениях отечественных и зарубежных исследователей; применение передовых методов анализа (РЭМ, РФА и пр.) позволило выполнить работу на высоком научном уровне. Эти инструменты дали

исчерпывающую информацию о химическом составе, строении, форме, физико-механических и других технических свойствах материалов;

– для разработки составов модифицированного бетона использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Осколцемент», кварцевый песок, гранит фракции 2,5-5 мм, а также для бетонов разного состава тонкодисперсные минеральные наполнители (молотый известняк, микрокварц, золу-уноса) и бетонный лом;

– надежность результатов обеспечивается неукоснительным следованием всех избранных методик, соответствием между теоретическими прогнозами и практическими результатами испытаний материалов, а также эксплуатацией сертифицированного лабораторного оборудования, доступного в Центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

3 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ БЕТОНА ПОСРЕДСТВОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ

3.1 Обоснование возможности применения метода ультразвуковой диагностики для исследования кинетики коррозии бетона

Ключевым и широко применяемым критерием разрушительных процессов в материалах гидратационного твердения, вызванных воздействием агрессивных сред, служит предел прочности на сжатие и изгиб. Уровень коррозионных повреждений оценивают путем сравнения результатов испытаний на прочность образцов, экспонированных в агрессивной среде, с контрольными образцами, твердевшими в стандартных условиях. Подобные испытания характеризуются значительным разбросом результатов, с коэффициентом вариации, превышающим 13,5 % – величину, принятую для прочности бетона, твердевшего в воде. Изменение прочности в условиях агрессии происходит неравномерно и зависит от рецептуры, типа вяжущего, вида среды, размеров образцов и прочих факторов. Проблема использования механической прочности в качестве единственного критерия стойкости к коррозии является актуальной. Анализ различных подходов к оценке коррозионной стойкости строительных материалов на цементной основе показал, что методика, основанная на определении изменения прочности, иногда не отражает реального хода коррозии.

Для повышения достоверности и информационной ценности исследований целесообразно применять комплекс различных методов. Актуальной задачей становится поиск доступных и менее трудоемких способов изучения коррозии бетона, с опорой на существующий научный и практический опыт.

В данном контексте весьма перспективным представляется интеграция импульсного ультразвукового метода в комплексе с традиционным исследованием механических характеристик корродированных образцов. Ультразвуковая диагностика позволяет определить интегральный параметр, который комплексно

отражает структурно-механическое состояние материала: прочность, пористость, интенсивность трещинообразования, уровень внутренних напряжений и т.д. Однако вопрос о применимости ультразвуковой диагностики для изучения кинетики коррозии строительных материалов на лабораторных образцах остается малоисследованным.

В этой связи целью данного этапа работы является теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение целесообразности применения метода УЗ-диагностики для исследования кинетики коррозии бетона под воздействием агрессивных сред.

Работа прибора, как и ультразвукового метода в целом, основана на определении времени, затраченном на путь от излучателя до приемника, что позволяет рассчитывать скорость УЗ-импульса. В материале одинаковой плотности скорость распространения УЗ-сигнала не меняется, так как в однородной упругой среде возникают колебания одного направления, при этом передача энергии происходит от частицы к частице одинаково. Ультразвуковая волна, распространяясь в среде с определенной скоростью, заставляет частицы (молекулы) вибрировать (колебаться) в такт их частоте, тем самым передавая им энергию. Скорость колебаний этих частиц намного ниже скорости распространения ультразвуковых волн. В упругой среде она определяется модулем упругости (модулем Юнга) и плотностью по формуле:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (3.1),$$

где E – модуль Юнга, ρ – плотность материала.

Бетон представляет собой неоднородный материал с динамично изменяющимися физико-механическими и структурными характеристиками благодаря продолжающимся процессам гидратации, структурообразования, рекристаллизации и т.д. Высокая степень неоднородности бетона по составу и по свойствам отражается на его акустических характеристиках. Особенности структуры бетона подверженного коррозии связаны с послойным разрушением, сначала повреждается внешний слой образца, контактирующий с агрессивной

средой, затем идет продвижение фронта коррозии вглубь бетона. Распространение УЗ волн в образце бетона нормального твердения и корродированного схематично представлено на рисунке 3.1. Повреждение внешнего слоя у корродированного образца, сопровождающееся его разрыхлением и образованием большого количества пор и неоднородностей (рисунок 3.1, б), влияет на прохождение УЗ-импульсов, генерируемых прибором поверхностного прозвучивания.

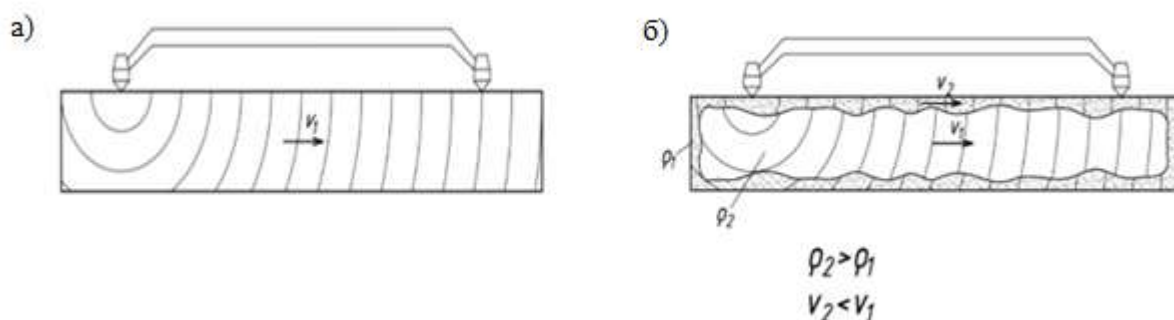


Рисунок 3.1 – Распространение ультразвуковых волн в образце бетона:

а) с целостной структурой; б) с внешним корродированным слоем

Начальная энергия ультразвука внутри материала поглощается (по закону Бугера), рассеивается (по закону Рэлея) и частично идет на возникновение и передачу поперечной волны за счет неоднородности структуры. Скорость ультразвуковых колебаний в целой части образца и в зоне, подверженной коррозии, будет разной за счет разных плотностей. Потери энергии в корродированном слое с более высокой пористостью будут превышать потери в целой части образца. Следует учесть, что поглощение может привести к повышению температурного градиента и диссипации энергии, но этот переход крайне мал. Основное снижение скорости прохождения ультразвукового сигнала вызывает возникновение поперечных собственных колебаний. Так как на распространение поперечной волны затрачивается больше энергии, то скорость распространения ультразвуковой (продольной) волны понижается пропорционально уменьшению энергии. В корродированной зоне образца бетона, где плотность бетона меньше, требуется больше энергии для возникновения собственных колебаний, энергия распространения ультразвуковой волны снижается сильнее, скорость прохождения

УЗ-импульса падает. Поскольку зона коррозии формируется неравномерно, плотность и скорость распространения УЗ-колебаний в корродированных участках, обозначенных на схеме, величина условная, поэтому для получения более точного результата необходимо использовать метод усреднения или дифференцирования.

Для получения надежной оценки коррозионного повреждения образцов с использованием УЗ-диагностики большое значение будет иметь соотношение площади сечения поврежденной части бетона к внутреннему сечению, незатронутому коррозией. Уменьшение рабочего сечения в результате коррозионного повреждения, вызывающее падение прочности, также сказывается на снижении скорости прохождения ультразвуковой волны через образец с прогрессирующими вглубь от поверхности микро- и макродефектами. В этой связи для обеспечения достоверных результатов коррозионного разрушения образцов путем применения ультразвуковой диагностики необходимо правильно выбирать их геометрические размеры.

Установлено [78], что применение образцов размером 2,5x2,5x10 см позволяет получать данные по прочности повышенной воспроизводимости, увеличение поперечного сечения образцов свыше 2,5 см не дает улучшения этого показателя. При этом падение прочности при испытаниях на коррозионную стойкость проявляется в более короткие сроки (1-1,5 года), чем при использовании образцов размером 4x4x16 см (срок испытаний 3-5 лет). Образцы слишком малых размеров 1x1x3 см, 1x1x6 см (метод Кинда В.В.) при определении прочности дают высокий коэффициент вариации. Они имеют очень большую проницаемость, поэтому при испытаниях полностью пропитываются агрессивным раствором, что коренным образом меняет физико-химию процессов и не соответствует реальным условиям, в которых находятся строительные изделия и конструкции. Учитывая взаимосвязь между прочностью и скоростью прохождения УЗ-сигнала, образцы минимального размера 2,5x2,5x10 см, которые дают наименьший разброс данных и проявляют большую чувствительность к изменению прочности при испытаниях на коррозионную стойкость, целесообразно использовать для коррозионных испытаний методом УЗ-диагностики.

3.2 Верификация метода УЗ-диагностики

Стандартные методы основаны на применении в качестве испытуемых образцов составов 1:3, что может более или менее соответствовать составам с высоким расходом цемента, однако неадекватно моделируют процессы коррозии для бетонов с низким расходом вяжущего. В этой связи использовали образцы бетона из одних и тех же сырьевых материалов, но с различным расходом вяжущего и соотношением вяжущее:заполнитель (1:9-1:8-1:7-1:5). Образцы с различным соотношением ПЦ:Заполнитель можно отнести к определенной группе бетонов по классу прочности. Соотношение 1:9 характерно для низкомарочных бетонов (В10-В15) с низким расходом вяжущего ($\rho \approx 200$ кг/м³); соотношение 1:8 соответствует бетону класса В15 ($\rho \approx 260$ кг/м³); соотношение 1:7 соответствует бетону класса В20 ($\rho \approx 300$ кг/м³), а соотношение 1:5 характерно для бетонов средних марок, в частности, В 30 ($\rho \approx 400$ кг/м³). В качестве заполнителей использовали кварцевый песок:гранит (2,5-5 мм) в равном соотношении. Размер зерен гранита ограничен размерами применяемых образцов. В/Ц подбирали на встряхивающем столике в соответствии с ГОСТ 310.4. Характеристика применяемых материалов приведена в главе 2. Составы бетона с разным соотношением цемент:заполнитель представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы бетона

№	Цемент: заполнитель	Цемент, г	Гранит, г	Песок, г	Вода, мл	В/Ц
1	1:9	400	1800	1800	280	0,7
2	1:7	500	1750	1750	350	0,7
3	1:5	665	1667,5	1667,5	360	0,54

Мониторинг скорости прохождения УЗ-импульса в образцах бетона состава 1:9 нормального твердения показал, что интенсивный рост скорости продолжался в течение первых двух месяцев (рисунок 3.2). После 2 мес твердения наблюдался

спад скорости от 4108 м/с до 4043 м/с, затем скачкообразные изменения скорости с большой амплитудой вплоть до 6 мес. Весь последующий период твердения амплитуда колебаний скорости и интервал между ними уменьшался, заметный подъем скорости до максимального уровня наблюдался к 10 мес (4110 м/с), однако не превышал значения, достигнутого на начальной стадии твердения. После 10 мес твердения скорость УЗ-сигнала стабилизировалась.

Рост скорости прохождения УЗ-импульса через образец состава 1:7 на начальном этапе твердения наблюдался в течение 1,5 мес (рисунок 3.2), в дальнейшем скорость почти не изменялась и разброс значений скорости находился в узком диапазоне вплоть до 6 мес. После 6 мес наблюдались колебания с тремя пиками в пределах 4300-4400 м/с с достаточно широким интервалом около 2 мес. Максимальное значение скорости УЗ (4401 м/с) было зафиксировано через 7 мес.

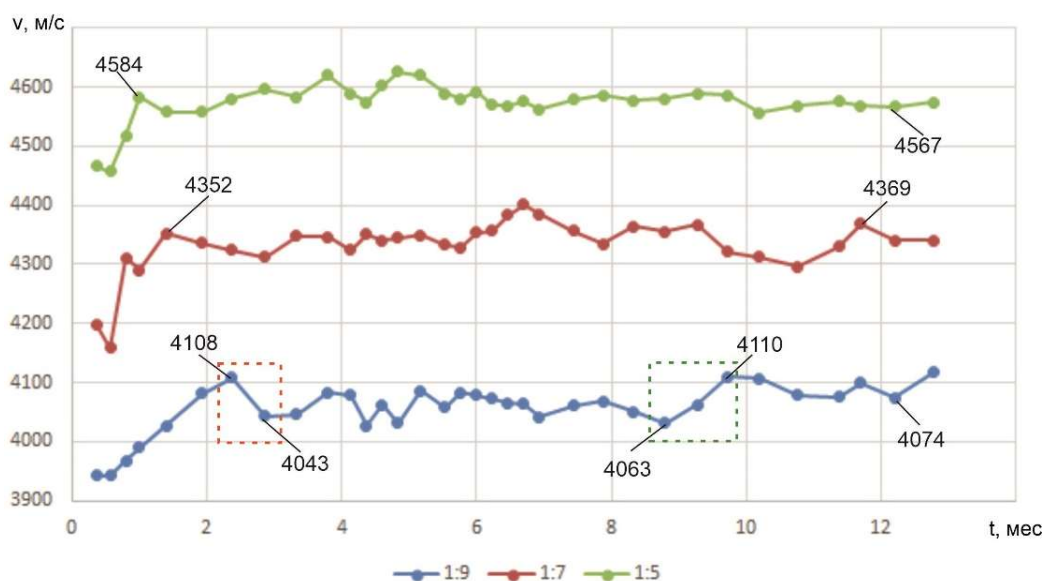


Рисунок 3.2 – Скорость прохождения УЗ-импульса в образцах бетона различного состава, твердевших в нормальных условиях.

Наиболее интенсивный рост скорости прохождения УЗ-импульса (в течение \approx 1 мес) через образец наблюдался у состава 1:5 с наибольшим расходом вяжущего по сравнению с составами 1:9 и 1:7 (рисунок 3.2). Затем в интервале 4 и 6 мес наблюдались два слабых пика, колебания фиксировались от 4570 до 4620 м/с. Максимальное значение скорости УЗ-сигнала установлено в возрасте 5 мес (4626 м/с).

Сопоставляя данные, приведенные на рисунке 3.2 четко прослеживается зависимость амплитуды и частоты колебаний УЗ-сигнала в образцах от расхода цемента. Наиболее интенсивные колебания скорости УЗ-сигнала, а, соответственно, прочности наблюдались у образца состава 1:9 с наименьшим расходом вяжущего. С ростом содержания цемента от 1:9 к 1:5 амплитуда и частота колебаний затухают. Это свидетельствует о том, что в бетонах оптимальных структур изменение амплитудных составляющих происходит менее интенсивно. У образцов с наибольшим содержанием вяжущего (1:5) колебания затухают раньше - после 6 мес твердения, со снижением расхода вяжущего период чередующихся скачков «подъем-падение» длится вдвое дольше. Следует отметить, что скачкообразный рост прочности бетонов является закономерным следствием не прекращающихся процессов гидратации, рекристаллизации, массопереноса и т.д. [9, 111, 113, 122]. Интенсивность сбросов зависит от состава бетона, расхода цемента, В/Ц, условий твердения и др. Со временем интервалы между скачками увеличиваются, что связано с замедлением структурных и физико-химических процессов. Как правило разброс значений прочности может достигать 15-20 % [133].

Параллельно проводили испытания на прочность образцов различного состава и сред хранения. Сопоставление данных ультразвукового контроля с механическими испытаниями на прочность в виде графических зависимостей $R_{сж} - t$ и $V_{уз} - t$ продемонстрировало согласованность значений скорости прохождения УЗ-сигнала ($V_{уз}$) и прочности ($R_{сж}$) (рисунок 3.3).

Можно отметить в целом схожую конфигурацию кривых изменения прочности и скорости прохождения УЗ-сигнала для образцов каждого состава нормального твердения.

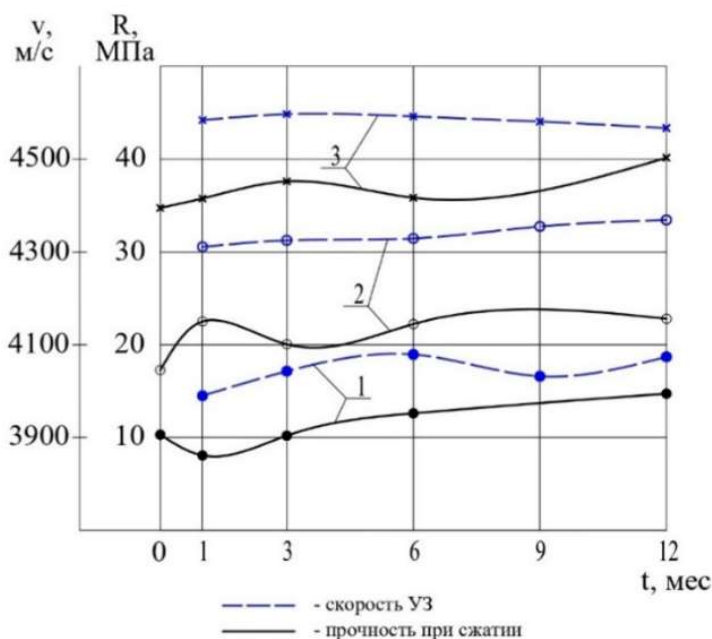


Рисунок 3.3 – Графики $R_{сж} - t$ и $V_{уз} - t$ образцов, твердевших в воде.

Состав: 1–1:9, 2–1:7, 3–1:5

Наибольший интерес представляют графики изменения скорости УЗ-импульса в образцах, хранившихся в агрессивных средах. На графике скорости прохождения УЗ-импульса через образец состава 1:9, твердевшего в растворе сульфата магния (рисунок 3.4), можно выделить несколько циклов деструкции и частичного восстановления структуры с характерным скачкообразным изменением скорости.

Анализ кривых скорости УЗ (рисунок 3.4) в образцах составов 1:7 и 1:5 показал, что деградация происходит ступенчато, при этом у бетона более плотной структуры 1:5 сбросы наступают позднее приблизительно на 1-2 мес, чем у бетона 1:7. Известно, что коррозия развивается послойно, в этой связи спад скорости УЗ-импульса связан с разрушением поверхностного слоя образца, контактирующего с раствором сульфата магния и осаждением продуктов коррозии. При этом происходит образование микротрещин, которые развиваются, как правило, на участках цементного камня с повышенным содержанием гидроксида кальция и менее однородной структурой и заполняются преимущественно гипсом.

Затем отмечается период относительной стабилизации, более продолжительный у образца 1:5 (4 мес), чем у образца 1:7 (3 мес). Происходит более глубокое перемещение ионов SO_4^{2-} в цементный камень, где они образуют с

ионами Ca^{2+} кристаллы гипса, кристаллизующиеся с расширением. Вслед за ними диффундируют ионы магния, которые в приповерхностных слоях, взаимодействуя с гидроксид-ионами, образуют осадок гидроксида магния. Происходит постепенное заполнение пор продуктами коррозии.

Выделяется кривая скорости УЗ-импульса в наименее плотном образце состава 1:9. В интервале от 1 до 8 мес наблюдаются чередующиеся периоды подъемов и спадов скорости. В более пористый образец быстрее проникают сульфаты и ионы магния и распространяются более глубоко, однако увеличивается интервал для накопления продуктов коррозии в развитой системе пор до критического значения. Вероятно, к 8 мес происходит превышение критической массы продуктов коррозии, сопровождающееся разрушением цементной матрицы бетона в результате образования трещин, заполненных в основном гипсом. Внутренние напряжения в структуре бетона, которые вызывают появление микротрещин, являются причиной снижения скорости УЗ-импульса после 8 мес. Существенный вклад в разрушение вносит магниевая коррозия. В среде сернистого магния кристаллы гидросульфата алюмината кальция не устойчивы и быстро разрушаются.

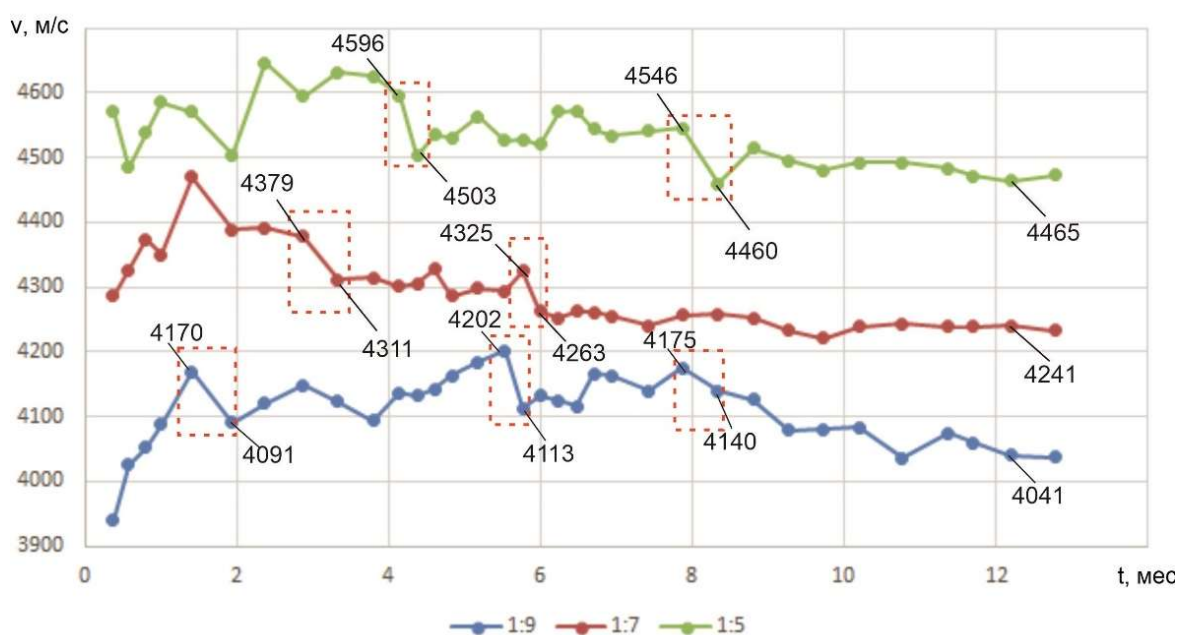


Рисунок 3.4 – Изменение скорости прохождения УЗ-импульса в образцах бетона различного состава, твердевших в 1,5 %-м р-ре MgSO_4 .

Проведение диагностики образца УЗ-прозвучиванием показано на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – Диагностика корродированного образца состава 1:5, твердевшего 13 мес в 1,5 %-м р-ре $MgSO_4$

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что метод УЗ-диагностики проявляет достаточную чувствительность к изменениям структуры корродированных образцов, твердевших в растворе сульфата магния. Вид графиков скорости прохождения УЗ-сигнала в корродированных образцах отличается от аналогичных у образцов нормального твердения тем, что на фоне скачкообразных колебаний значений скорости УЗ происходит ступенчатое снижение, в то время как при твердении в воде колебания скорости УЗ-сигнала остаются на уровне, достигнутом на начальной стадии твердения.

Внешний вид образцов (рисунок 3.6) подтверждает приведенные экспериментальные данные. На поверхности образцов после 12 мес испытаний наблюдаются признаки разрушения: выкрашивание углов и ребер балочек, особенно, у образца 1:9, появление каверн на гранях.



Рисунок 3.6 – Внешний вид образцов, твердевших в 1,5-% р-ре $MgSO_4$ 1 и 12 мес.

Состав: 1– 1:9, 2–1:7, 3–1:5

Анализ соотносительности графиков изменения прочности и скорости прохождения УЗ-сигнала для образцов, твердевших в 1,5 %-м растворе $MgSO_4$ (рисунок 3.7) показал схожесть динамики скорости прохождения ультразвуковых волн в образце и его прочности в соответствующие интервалы времени.

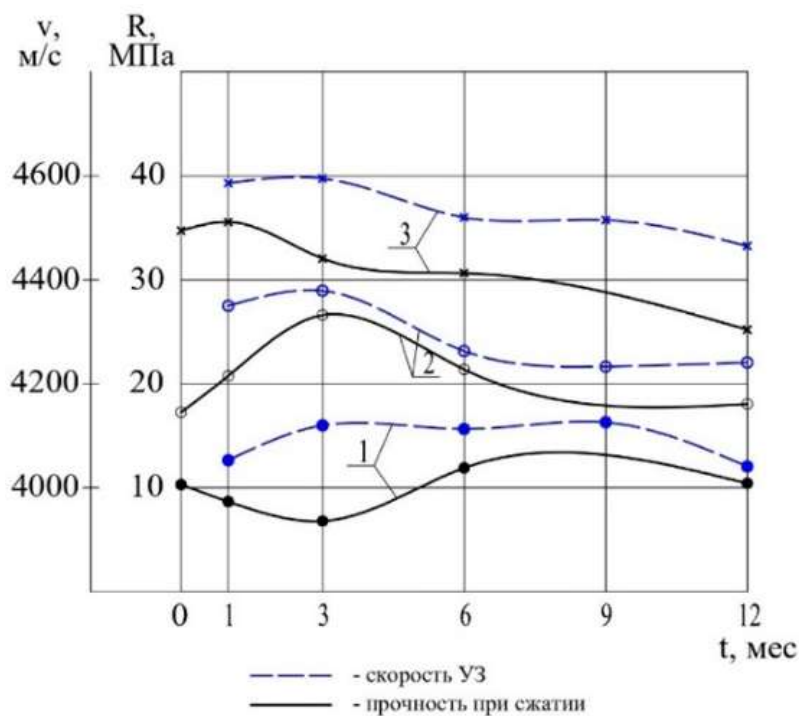


Рисунок 3.7 – Графики $R_{сж} - t$ и $V_{уз} - t$ образцов, твердевших в 1,5 %-м р-ре $MgSO_4$.

Состав: 1–1:9, 2–1:7, 3–1:5

Графики $R_{сж} - t$ и $V_{уз} - t$ образцов одного состава почти полностью повторяют конфигурацию друг друга, с незначительными расхождениями, что может быть следствием погрешности испытаний на прочность и не влияет на установленный порядок.

Был проведен дополнительный анализ для подтверждения закономерности, обнаруженной на рисунке 3.7. Построены графики зависимости прочности от скорости УЗ для каждого состава в отдельности, однако их анализ показал, что прямая линейная корреляция между этими двумя величинами визуально слабая, коэффициент R^2 для такой связи оказался очень низким. Это можно объяснить тем, что физический смысл уравнений разный, диапазон изменения этих двух величин также сильно отличается, из-за чего они вряд ли могут быть пропорциональны.

Однако устанавливается взаимосвязь через косвенный фактор (время). Если провести линейные линии тренда через каждый график в отдельности, мы получим следующие графики, уравнения и R^2 (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Сопоставление линейных линий тренда скорости УЗ и прочности на сжатие

Состав	Скорость УЗ	Прочность на сжатие
1:9	<p>$y = -3,1232x + 4098,9$ $R^2 = 0,1366$</p>	<p>$y = 0,257x + 8,0388$ $R^2 = 0,3113$</p>
1:7	<p>$y = -11,949x + 4374$ $R^2 = 0,7397$</p>	<p>$y = -0,4627x + 24,237$ $R^2 = 0,3846$</p>
1:5	<p>$y = -12,203x + 4608,6$ $R^2 = 0,9209$</p>	<p>$y = -0,8841x + 35,73$ $R^2 = 0,9706$</p>

Полученные таким образом данные подтверждают наши тезисы. Коэффициенты R^2 растут по мере улучшения состава. Это доказывает, что в стабильных и коррозионностойких составах процессы твердения более хорошо

фиксируются как при помощи УЗ-диагностики, так и при помощи разрушающих методов. Интересный момент зафиксирован в составе 1:5: в то время как показатели прочности все еще давали большой разброс данных, R^2 для скорости уже довольно высок, что может свидетельствовать о большей чувствительности УЗ-диагностики. В нестабильном же составе высокий разброс данных, что говорит не о недостатке аппроксимации, а о свойствах самого материала. Таким образом, для составов 1:7 и 1:5 наблюдается чёткая тенденция к синхронному изменению скорости и прочности во времени.

Растворы сульфата натрия менее агрессивны по отношению к бетону, процессы протекают по механизму сульфатной коррозии с образованием гипса и этtringита. Процессы деструкции бетона отражаются на кинетике скорости УЗ (рисунок 3.8). Кривые скорости УЗ-импульса в образцах состава 1:5 и 1:7 не демонстрировали тенденцию на снижение. В интервале от 7-8 до 12 мес наблюдаются более резкие скачкообразные изменения скорости в образцах состава 1:5 и 1:7, приблизительно с одинаковой амплитудой и частотой. Вероятно, к этому периоду в результате взаимодействия компонентов цементного камня с сульфат-ионами с образованием двуводного гипса и гидросульфатоалюмината, возникают внутренние растягивающие усилия, которые обуславливают местные напряжения в цементном камне, которые сменяются периодами возможного частичного восстановления структуры бетона. В менее плотный образец 1:9 сульфатный раствор проникает более глубоко. После 8 мес испытаний в растворе сульфата натрия у образца 1:9 на кривой скорости УЗ сигнала можно заметить тенденцию на снижение. Это обусловлено накоплением продуктов коррозии, кристаллизующихся с увеличением объема либо в виде аморфных масс, не обладающих вяжущими свойствами, что увеличивает пористость и замедляет прохождение ультразвуковых колебаний. Колебания скорости УЗ на начальной стадии твердения в первые 1-2 мес не связаны с коррозионной деструкцией ввиду малого срока и низкой концентрации агрессивной среды.

Таким образом, кривые скорости УЗ (рисунок 3.5 и 3.8) могут быть использованы для сравнения и интерпретации процессов коррозии бетонов

различного состава и плотности. Данные скорости УЗ отражают изменение структурно-механических свойств образцов бетона при взаимодействии компонентов агрессивного раствора с цементным камнем.

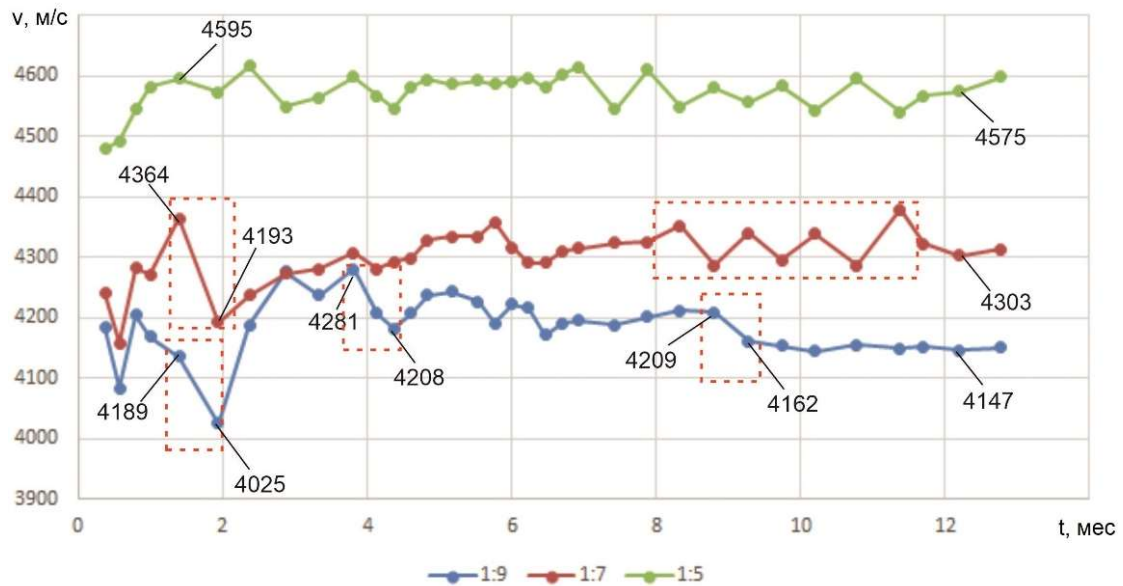


Рисунок 3.8 – Изменение скорости прохождения УЗ-импульса в образцах бетона различного состава, твердевших в 1,5 %-м р-ре NaSO_4

Это согласуется с известными положениями о влиянии вида агрессивной среды и проницаемости бетона на коррозионную устойчивость. Видимых признаков разрушения образцов (рисунок 3.9) не обнаружено.

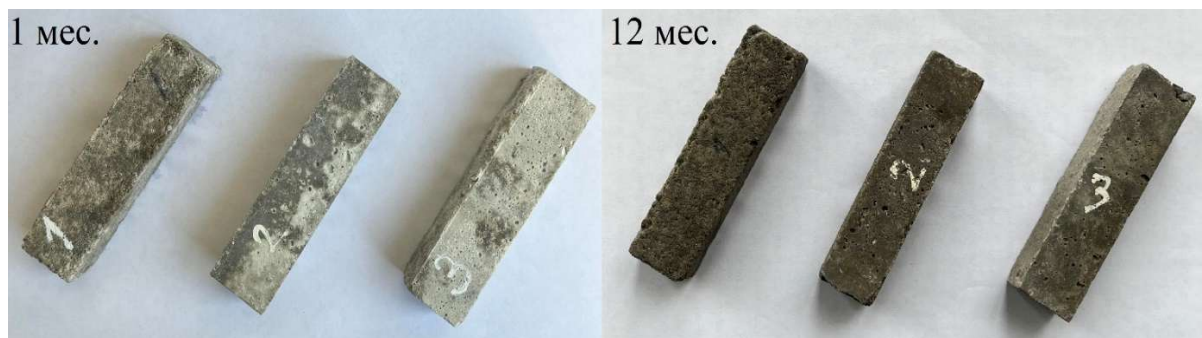


Рисунок 3.9 – Внешний вид образцов, твердевших в 1,5-% р-ре MgSO_4 1 и 12 мес.

Состав: 1– 1:9, 2–1:7, 3–1:5

Таким образом, результаты, полученные при помощи метода УЗ-диагностики, адекватно отражают процессы деструкции бетона разного состава в различных агрессивных средах, что хорошо согласуется с закономерностями физико-химии процессов отдельных видов коррозии.

Рассмотрим соотносительность графиков $R_{сж} - t$ и $V_{уз} - t$ образцов бетона, хранившихся в растворе Na_2SO_4 (рисунок 3.10). Здесь так же наблюдалась схожесть конфигурации кривых $R_{сж} - t$ и $V_{уз} - t$ у образцов одного состава.

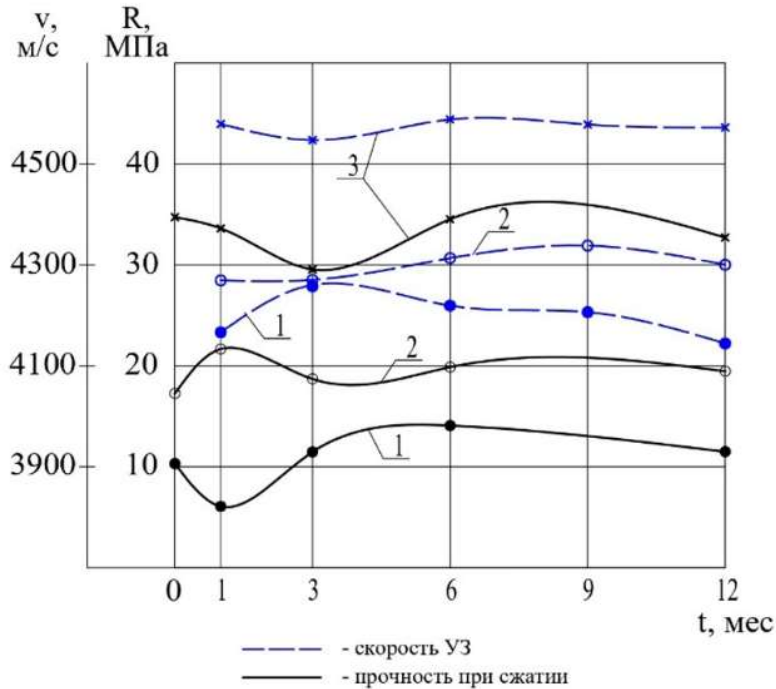


Рисунок 3.10 – Графики $R_{сж} - t$ и $V_{уз} - t$ образцов, твердевших в 1,5 %-м р-ре Na_2SO_4 .

Состав: 1–1:9, 2–1:7, 3–1:5

Таким образом, можно утверждать, что скорость прохождения УЗ-сигнала в образцах бетона достаточно чувствительна к процессам деструкции, происходящим в бетоне под воздействием агрессивных сред, что довольно точно отражается количественными показателями. Установленная схожесть между данными механических испытаний на прочность и скоростью прохождения УЗ-сигнала говорит о большом потенциале УЗ диагностики для исследований деструкции бетона в агрессивных средах.

Количественные показатели прочности образцов всех сред хранения приведены в таблице 3.3. Образцы бетона, помещенные в раствор сульфата натрия, набирали прочность до 6 мес с момента погружения в агрессивную среду, к 12 мес этот показатель снизился. В растворе сульфата магния у образцов составов 1:7 и

1:5 прочность начала снижаться уже к 6 мес, у образца состава 1:9 мало изменилась. К 12 мес все образцы показали снижение прочностных показателей.

Таблица 3.3 – Прочность на сжатие образцов бетона различного состава и сред хранения

Состав	Среда	Прочность на сжатие, МПа, в сроки твердения					К _{ст}
		14 сут	1 мес	3 мес	6 мес	12 мес	
1:9	вода	10,30	8,07	10,20	12,61	14,73	1
1:9	1,5 %-й р-р MgSO ₄		8,67	6,80	11,91	10,43	0,71
1:9	1,5 %-й р-р Na ₂ SO ₄		6,06	11,46	14,08	11,49	0,78
1:7	вода	17,26	22,50	20,05	22,23	22,80	1
1:7	1,5 %-й р-р MgSO ₄		20,75	26,60	21,38	18,04	0,79
1:7	1,5 %-й р-р Na ₂ SO ₄		21,66	18,69	19,86	19,46	0,85
1:5	вода	34,73	35,75	37,60	35,84	40,14	1
1:5	1,5 %-й р-р MgSO ₄		35,57	32,05	30,64	25,21	0,63
1:5	1,5 %-й р-р Na ₂ SO ₄		33,62	29,55	34,52	32,77	0,82

В качестве количественной характеристики кроме прочности использовали коэффициент стойкости ($K_{ст}$), на основании которого можно судить об относительном изменении прочности образцов:

$$K_{ст} = \frac{R_{сж.агр.ср.}}{R_{сж.вод.}} \quad (3.2)$$

где $R_{сж.агр.ср.}$ – прочность на сжатие образцов, твердевших в агрессивной среде, $R_{сж.вод.}$ – прочность на сжатие образцов, твердевших в воде.

$K_{ст}$ находился в пределах от 0,63 до 0,85, значения ниже 0,8 свидетельствуют о низкой коррозионной стойкости образцов бетона. Коэффициент стойкости образцов бетона всех исследуемых составов в растворе сульфата магния был ниже, чем в растворе сульфата натрия, что является аутентичным. Однако четкой корреляции между содержанием вяжущего и величиной $K_{ст}$ не прослеживается, хотя известно, что коррозионная стойкость бетона в большой степени определяется его проницаемостью, которая увеличивается по мере увеличения содержания заполнителя в бетонной смеси. Вызывает вопрос значение коэффициента стойкости $K_{ст}=0,63$ у бетона с наибольшим расходом вяжущего – состава 1:5. При этом, приведенные на рисунке 3.4 данные не показывают резкого снижения скорости прохождения УЗ-сигнала у образца данного состава, а следовательно, прочности к 12 мес испытаний в агрессивной среде. Полученные результаты в очередной раз подтверждают, что прочность и коэффициент стойкости не всегда позволяют адекватно судить о развитии коррозии. В этой связи, применение параллельно со стандартными методами способа ультразвуковой диагностики при исследовании коррозии позволит повысить достоверность результатов исследований.

Выводы по главе:

– дано теоретическое обоснование возможности применения метода ультразвуковой диагностики для исследований кинетики коррозии бетона в агрессивных средах. Предложена схема прохождения ультразвуковых волн через корродированный образец. Разработана методика исследования кинетики коррозии бетона посредством ультразвуковой диагностики;

– установлено, что показания скорости прохождения УЗ-сигнала реагируют на изменения структурно-механических свойств корродированных образцов, твердевших в агрессивных растворах сульфатов магния и натрия. Полученные данные при помощи метода УЗ-диагностики адекватно отражают известные положения о влиянии вида агрессивной среды и проницаемости бетона на коррозионную стойкость;

– для испытаний на прочность при сжатии используют несколько образцов, отличающихся структурной и вещественной неоднородностью, что повышает разброс показателей прочности. При исследовании ультразвуковым методом используется один и тот же образец в течение всего срока испытаний, что минимизирует погрешности, вызванные структурными отличиями, а также снижает трудоемкость исследований;

– использование метода УЗ позволяет получить новые данные о сложных многостадийных процессах при деструкции бетона под воздействием агрессивных сред. Его применение позволяет зафиксировать колебания структурно-механических свойств через небольшие интервалы времени, которые не диагностируются при разрушающих методах исследования, применяемых эпизодически. Относительная простота, быстрота и достаточная точность делают рассмотренный метод весьма перспективным при проведении исследовательских работ по коррозии бетона.

4 ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕТОНОВ

4.1 Влияние минеральных добавок на эффективность суперпластификаторов и свойства бетонов с низким содержанием вяжущего

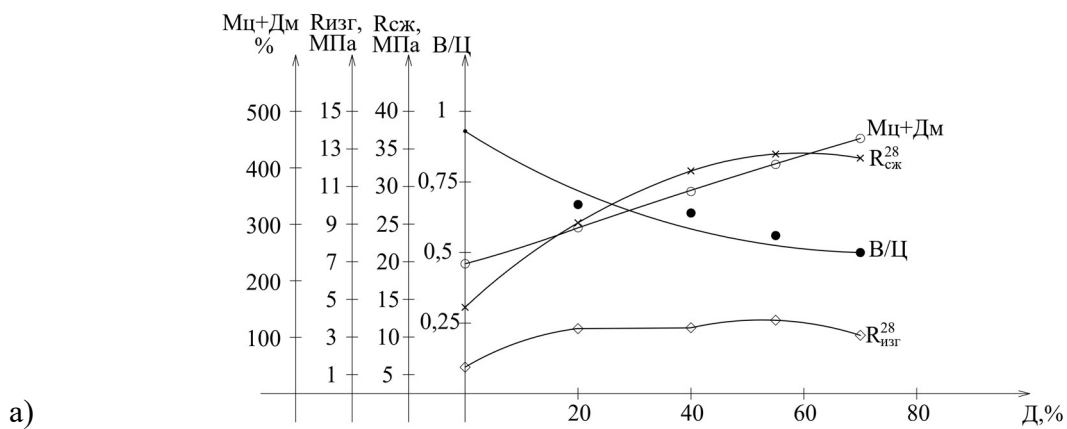
Немаловажным фактором при выборе составов бетона для коррозионных испытаний явилось то, что исследование влияния тонкодисперсных наполнителей на коррозионную стойкость бетона напрямую связано с выбором оптимальных дозировок. В результате проведенных в НИИЖБ исследований установлено [13, 14], что оптимальные дозировки наполнителей зависят не только от дисперсности добавки, В/Ц, но, что очень важно, от расхода вяжущего, расхода мелкого заполнителя, модуля крупности песка и др. Чем больше расход вяжущего (бетоны средних и высоких классов прочности), тем меньше минеральных наполнителей можно вводить. В высокомарочных бетонах минеральные добавки дают незначительный эффект, а в низкомарочных бетонах (В15 – В22,5) – существенный результат, оптимальное содержание добавок в таких бетонах сравнительно велико, при этом введение наполнителей способствует уплотнению цементно-песчаной матрицы и повышает однородность структуры. В этой связи вопрос о влиянии структурно-оптимальных дозировок минеральных добавок с различными электроповерхностными свойствами на водоредуцирующий эффект суперпластификаторов в бетонах с низким содержанием вяжущего требует дополнительного рассмотрения.

Для исследований использовали составы с соотношением цемент:заполнитель = 1:8, что характерно для малоцементных бетонов класса В 15, с расходом цемента 230-260 кг/м³. Применяли дробленый гранит размером 2,5-5 мм, кварцевый песок ($M_{кр} = 2,15$, ГОСТ 8736-2014 [21]), портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, суперпластификатор Реопласт ПКЭ 3392. Использовали два вида микронаполнителей с различными электроповерхностными свойствами:

микрокварц ($S_{уд} = 3866 \text{ см}^2/\text{г}$) и известняк ($S_{уд} = 3797 \text{ см}^2/\text{г}$). Характеристика материалов приведена в главе 2.

Влияние вида и дозировки микронаполнителей на водоредуцирующее действие суперпластификатора определяли по снижению В/Ц в равноподвижных бетонных смесях по расплыву конуса (ГОСТ 310.4). Количество портландцемента оставалось постоянным во всех составах. Наполнитель вводили за счет пропорционального снижения количества заполнителей. Составы малоцементных шестикомпонентных бетонов отличались видом и дозировками тонкодисперсных наполнителей (таблица 3.3). В зависимости от дозировки кварцевого и известнякового наполнителей (20, 40, 55 и 70 % от массы вяжущего) исследовали водоредуцирующее действие суперпластификатора, прочность образцов нормального твердения при изгибе и сжатии в ранний (7 сут) и нормативный сроки (28 сут) твердения. Результаты исследований приведены в таблице 4.1 и на рисунке 4.1 (а, б).

В бетонной смеси контрольного состава с малым содержанием портландцемента не удалось добиться существенного водоредуцирующего эффекта при помощи суперпластификатора Реопласт ПКЭ 3392. При добавлении тонкодисперсного микрокварца от 20 до 70 % расход порошковой части (цемент+наполнитель) увеличился от 100 до 200 % (по массе), при этом наблюдалось снижение В/Ц с 0,68 до 0,51, т.е. на 33 %.



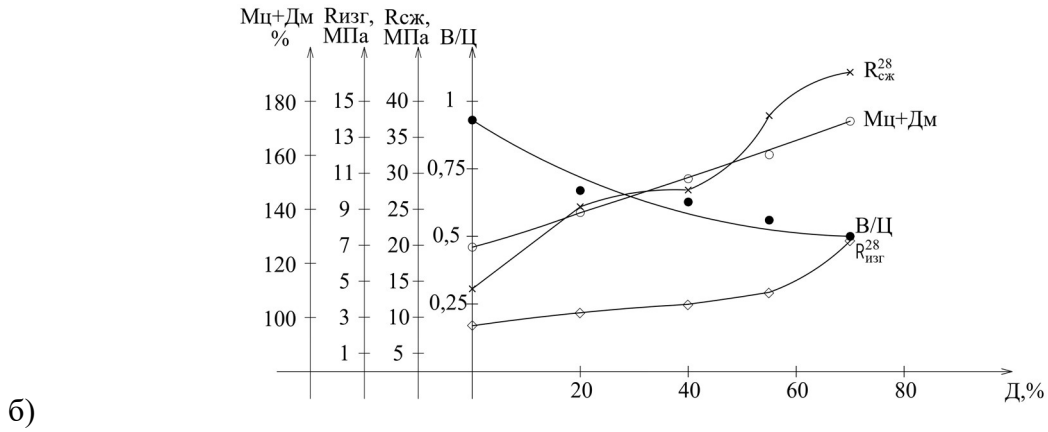


Рисунок 4.1 – Физико-механические свойства малоцементного бетона:

а) кварцевый наполнитель; б) известняковый наполнитель

Аналогичное водоредуцирующее действие суперпластификатора наблюдалось с ростом содержания известнякового микронаполнителя от 20 до 70 %, при этом В/Ц снижалось от 0,66 до 0,5 (32 %). Эффективность действия суперпластификатора возрастала с увеличением содержания порошковых компонентов. Вид минерального наполнителя при одинаковом содержании практически не сказывался на эффективности водоредуцирующего действия суперпластификатора, хотя как было установлено в работе [15], оказывал заметное влияние на эффективность суперпластификаторов при разжижении наполненных цементных систем. Возможно, что при низких значениях В/Ц, когда возрастает пластическая вязкость цементных систем, расплыв конуса (ГОСТ 310.4) не зависит от последней и слабо отражает реологические свойства дисперсных систем, поэтому такой способ малоинформативен.

Через 7 и 28 сут нормального твердения образцы испытывали на прочность при изгибе и сжатии. В 7-ми суточном возрасте прочность при сжатии образцов бетона с микрокварцем (20 %) составила 20,14 МПа, достигла максимального значения 32,17 МПа при дозировке 55 %, затем при дозировке 70 % незначительно снизилась (28,40 МПа). Таким образом в диапазоне дозирок 20-70 % максимальный прирост прочности $R_{сж}^7$ составил 59,7 % ($D_m = 55$ %). При этом прочность при изгибе монотонно возрастала по мере роста содержания наполнителя от 2,42 до 4,84 МПа. По мере роста дозирок тонкодисперсного

известняка от 20 до 70 % прочность бетона возрастала до 20,29 МПа (20 %), 23,11 МПа (40 %), 36,75 МПа (55 %) и 49,82 МПа (70 %), достигнув максимального прироста $R_{сж}^7$ на 145 % при $D_m = 70$ %. Результаты испытаний на прочность через 28 сут твердения подтвердили установленную в ранние сроки зависимость: с ростом содержания молотого известняка прочность при сжатии образцов непрерывно возрастала: 25,37 МПа (20%), 27,67 МПа (40%); 38,02 МПа (55%), 44,04 МПа (70 %), т.е. рост прочности составил 74 % ($R_{сж}^{28}$). С кварцевым наполнителем прочность бетона в диапазоне дозировок 20-55 % составила 25,89 и 34,33 МПа, соответственно, затем при дозировке 70 % практически не изменялась. Таким образом, прирост прочности $R_{сж}^{28}$ на 32,6-30,6 % показали образцы, содержащие 55-70 % микрокварца. Следует отметить преимущество по прочности при изгибе образцов бетона с известняковым наполнителем по сравнению с микрокварцем, особенно, при высоких дозировках, в проведенные сроки испытаний.

Таблица 4.1 – Влияние наполнителей на свойства бетонов

№	Ц:Щ:П:Д _м	Д _м %	СП, %	В/Ц	РК, мм	M _{ц+дм} %	ρ б.см, кг/м ³	R ⁷ , МПа		R ²⁸ , МПа	
								R _{изг}	R _{сж}	R _{изг}	R _{сж}
Тонкодисперсный кварц, S _{уд} =3866 см ² /г											
2	1:3,9:3,9:0,2	20	0,8	0,68	112*	122	2359	2,42	20,14	3,46	25,89
3	1:3,8:3,8:0,4	40	0,8	0,64	111	149	2384	3,84	27,76	3,46	31,94
4	1:3,72:3,72:0,55	55	0,8	0,56	112	168	2444	3,95	32,17	3,90	34,33
5	1:3,65:3,65:0,7	70	0,8	0,51	111	188	2478	4,84	28,40	3,10	33,81
Тонкодисперсный известняк, S _{уд} =3797 см ² /г											
6	1:3,9:3,9:0,2	20	0,8	0,66	112	122	2397	3,92	20,29	3,28	25,37
7	1:3,8:3,8:0,4	40	0,8	0,61	111	148	2430	5,24	23,11	3,74	27,67
8	1:3,72:3,72:0,55	55	0,8	0,55	113	166	2450	1,81	36,75	4,4	38,02
9	1:3,65:3,65:0,7	70	0,8	0,50	110	192	2490	7,63	49,82	7,26	44,04

По мере снижения водоцементного отношения происходит сближение частиц, что приводит к тесному межчастичному контакту, обуславливающему действие

сил различной природы, способствующих формированию структуры твердения [36, 60].

Между минеральным порошкообразным известняковым компонентом, характеризующимся положительными электроповерхностными свойствами и цементирующим веществом с противоположным знаком заряда, по мере снижения В/Ц и возникновением тесного контакта между ними, происходит усиление электростатического взаимодействия. Это обуславливает плотное срастание между поверхностью частиц известняка с положительно заряженными активными центрами и отрицательно заряженной цементной матрицей бетона (рисунок 4.2, а), в результате прочностные характеристики бетона возрастают.

Большая часть поверхности кварцевого наполнителя контактирует с отрицательно заряженными гидросиликатами кальция, кристаллизующимися с огромной удельной поверхностью, обусловленной наноразмерностью частиц, что ослабляет силы сцепления между наполнителем и отрицательно заряженными центрами цементного камня. Кроме того, преобладание в структуре строительных материалов гидратационного твердения одноименно заряженных элементов (чаще всего с отрицательным знаком) будет способствовать снижению их трещиностойкости, сопротивлению к динамическим нагрузкам, росту ползучести при эксплуатации изделий. А предотвращению этих нежелательных явлений способствует ввод в бетонные смеси минеральных порошков, содержащих активные центры противоположного знака. Что лишний раз подтверждает важность грамотного подбора всех компонентов бетонной смеси.

На фото (рисунок 4.2, б) прослеживаются трещины наноразмерного уровня по контактными поверхностям между частицами микрокварца и цементной матрицей. По-видимому, с увеличением дозировки микрокварца и ростом площади поверхности контакта роль электроповерхностных взаимодействий возрастает, в результате сцепление с гидросиликатной связкой будет ослабевать, что снижает прочностные показатели бетона.

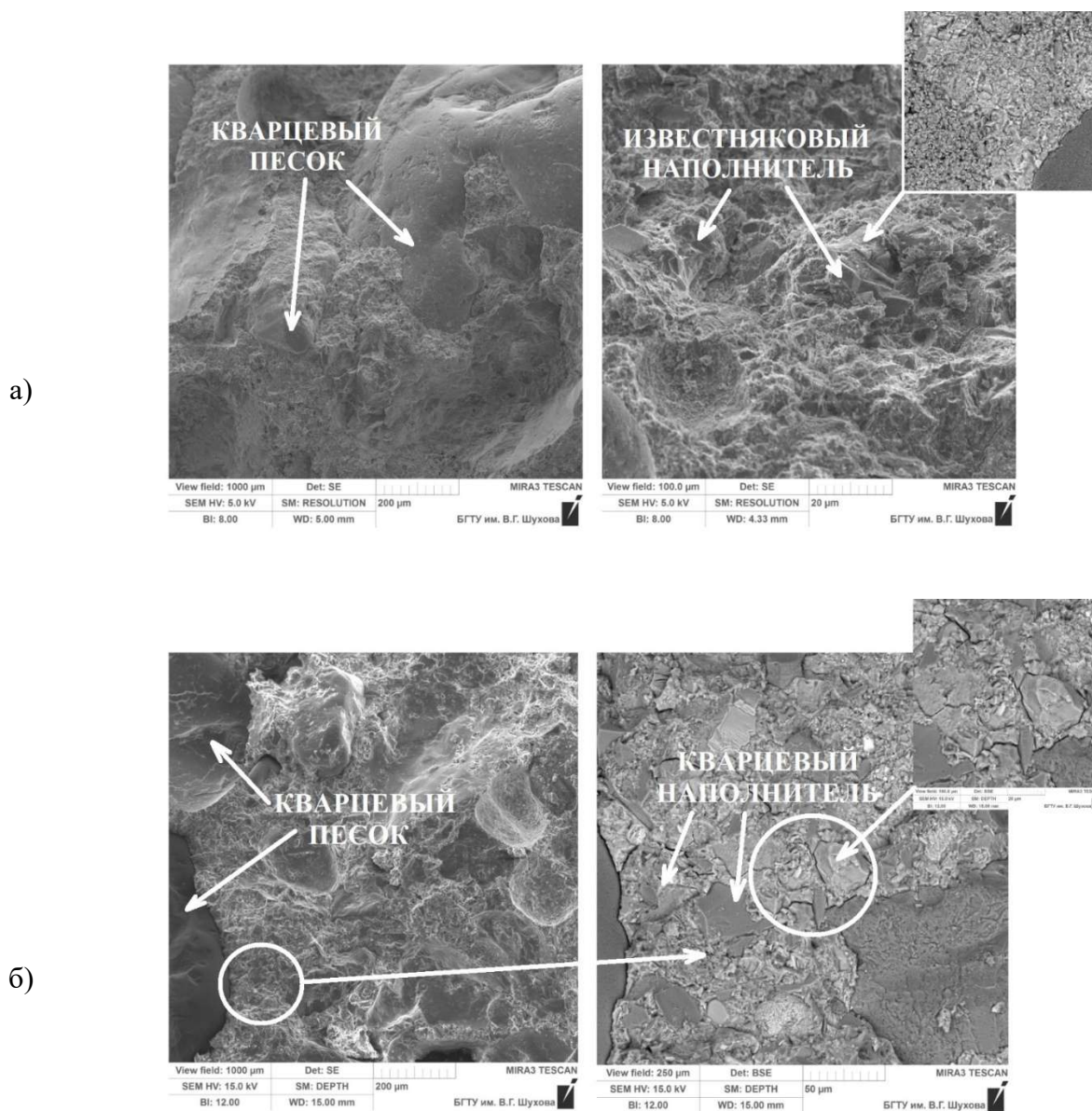


Рисунок 4.2 – Микроструктура бетона с 70 % наполнителей:

а) мраморный наполнитель; б) кварцевый наполнитель

Таким образом, роль электроповерхностных свойств минеральных порошкообразных материалов в процессах структурообразования цементной матрицы бетона усиливается по мере снижения В/Ц, за счет влияния на формирующиеся контактные поверхности между частицами наполнителей и цементным камнем.

Проведены исследования водоредуцирующей эффективности различных суперпластификаторов на смесях состава цемент:заполнитель=1:8, модифицированных тонкодисперсными минеральными добавками. Использовали

Полипласт ПК тип R и Полипласт Линамикс СП-180, для сравнения использовали Реопласт ПКЭ 3392. Дозировки составили 0,6 %. Результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты исследования водоредуцирующей эффективности суперпластификаторов на смесях цемент:заполнитель=1:8

МД	Реопласт ПКЭ 3392		Полипласт ПК типа R		Полипласт Линамикс 180	
	В/Ц	РК, мм	В/Ц	РК, мм	В/Ц	РК, мм
Микрокварц (40%)	0,64	112	0,56	110	0,59	112
Известняк (40%)	0,61	111	0,56	113	0,56	112
Микрокварц (70%)	0,50	113	0,52	109	0,50	108
Известняк (70%)	0,50	110	0,51	109	0,52	107

Полученные данные подтверждают, что приоритетную роль играет количество тонкодисперсной добавки, а вид минерального наполнителя практически не влияет на эффективность водоредуцирующего действия суперпластификаторов в «тощих» смесях с низким расходом вяжущего и большим содержанием заполнителей.

4.2 Стойкость модифицированного бетона в растворе сульфата магния

4.2.1 Влияние вида и дозировок наполнителей на стойкость бетона

Для проведения исследований использовали образцы бетона (1:8), что моделирует составы бетона с расходом цемента 260 кг/м^3 . Вводили взамен заполнителей различное количество (20, 40 и 70 %) тонкодисперсных минеральных добавок известняка ($S_{уд} = 3797 \text{ см}^2/\text{г}$) и микрокварца ($S_{уд} = 3866 \text{ см}^2/\text{г}$). Остальные составляющие: среднеалюминатный портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО

«Осколцемент»; дробленый гранит фракции 2,5-5 мм, см; кварцевый песок ($M_{кр} = 2,15$, ГОСТ 8736-2014 [21]); суперпластификатор Полипласт ПК тип R (ТУ 20.59.59-098-58042865-2022, ГОСТ 24211). Водоцементное отношение для каждого из составов приняли одинаковым для уменьшения количества меняющихся факторов, оставив акцент на смену дозировок минеральных наполнителей. Описание агрессивных сред и применяемые методы приведены в главе 2. Составы исследуемых образцов бетона приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Составы образцов бетона

№ сост.	Ц:Щ:П:Д _м	МД	Цемент, Г	Гранит, Г	Песок, Г	МД, Г	СП, мл	Вода, мл	В/Ц
1	1:3,9:3,9:0,2	известняк, 20 %	445	1735	1735	89	9	223	0,5
2	1:3,8:3,8:0,4	известняк, 40 %	445	1690	1690	180	9	223	0,5
3	1:3,65:3,65:0,7	известняк, 70 %	445	1625	1625	312	9	223	0,5
4	1:3,9:3,9:0,2	кварц, 20 %	445	1735	1735	89	9	223	0,5
5	1:3,8:3,8:0,4	кварц, 40 %	445	1690	1690	180	9	223	0,5
6	1:3,65:3,65:0,7	кварц, 70 %	445	1625	1625	312	9	223	0,5
7	1:4:4	-	445	1780	1780	-	-	312	0,7

Бетонная смесь (1:8) без тонкодисперсных минеральных наполнителей (состав 7, таблица 4.3) отличается высокой водопотребностью (0,7). При помощи суперпластификатора Полипласт ПК тип R удалось добиться снижения водоцементного отношения бетонной смеси при сохранении одинаковой подвижности лишь на 4 %, что позволило незначительно увеличить $R_{сж}^{28} \approx$ на 7 %. При вводе в бетон тонкодисперсных минеральных добавок на основе кварца или известняка, вместо крупного и мелкого заполнителей в количестве 20, 40 и 70 %, эффект водоредуцирования суперпластификатора существенно возрос на 24-41 % в зависимости от количества микронаполнителей. Это способствовало формированию более плотной структуры и снижению проницаемости, что положительно отразилось на коррозионной стойкости (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Кинетика твердения образцов бетона в различных средах

№ п\п	МД	Среда хранения	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$ и изгибе $R_{изг}$, МПа, в сроки										$K_{ст}^{12}$
			14 сут, н.у.		1 мес		3 мес		6 мес		12 мес		
			$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	
1	20% кварц	H ₂ O	6,88	22,13	7,1	23,51	7,01	25,71	8,72	30,76	9,66	33,51	-
2	20% кварц	MgSO ₄			8,59	26,13	7,16	28,48	7,94	24,20	6,82	22,54	0,67
4	40% кварц	H ₂ O	7,2	26,89	10,55	32,95	9,94	35,53	11,15	40,11	12,06	44,19	-
5	40% кварц	MgSO ₄			7,9	30,81	10,76	34,64	10,63	34,75	9,4	32,06	0,73
7	70% кварц	H ₂ O	6,15	23,04	8,51	29,82	10,8	33,73	10,9	36,69	12,19	41,46	-
8	70% кварц	MgSO ₄			11,48	37,11	10,96	38,15	11,9	39,13	11,46	37,08	0,89
10	20% известняк	H ₂ O	7,65	28,27	8,76	26,41	9,85	30,09	9,75	31,63	10,25	33,79	-
11	20% известняк	MgSO ₄			7,51	27,97	7,68	30,45	9,36	28,22	6,92	26,07	0,77
13	40% известняк	H ₂ O	8,49	29,21	8,21	30,32	10,43	32,23	10,37	33,71	11,77	37,31	-
14	40% известняк	MgSO ₄			11,28	38,23	12,14	43,55	9,74	38,06	9,94	34,91	0,94
16	70% известняк	H ₂ O	8,23	25,21	10,44	33,01	10,24	35,08	9,77	37,44	11,4	40,19	-
17	70% известняк	MgSO ₄			11,45	34,83	14,57	45,81	11,17	41,12	11,74	38,90	0,97
19	-	H ₂ O	5,17	16,78	5,53	18,28	5,06	18,12	6,09	20,42	6,88	21,76	-
20	-	MgSO ₄			4,65	17,71	4,96	19,7	6,08	19,64	5,18	17,23	0,79

*под «MgSO₄» подразумевается 1,5 %-ный раствор MgSO₄

Из приведенных в таблице 4.4 данных следует, что бетоны с минеральными наполнителями и пониженным В/Ц демонстрируют более высокие показатели прочности по сравнению с бетонами без минеральных добавок. В агрессивном растворе сульфата магния наблюдаются колебания прочности с тенденцией к снижению через 12 мес. Наименьший коэффициент стойкости у модифицированных бетонов наблюдался при минимальном расходе наполнителей. С повышением дозировки микронаполнителей (в ряду 20-40-70 %) стойкость бетона с кварцевым наполнителем в растворе сульфата магния возрастала и составила: $K_{ст}^{12}=0,67-0,70-0,89$; с известняковым: $K_{ст}^{12}=0,77-0,94-0,97$. Разрушение образцов немодифицированных бетонов протекает замедленно на начальном этапе, так как высокопористая структура со значительным объемом «резервных» пор

позволяет накапливаться большому количеству продуктов коррозии до того, как начнет появляться внутреннее напряжение.

Перед каждым испытанием производился визуальный осмотр образцов (рисунок 4.3-4.4) для наблюдения за внешними признаками коррозии в результате воздействия агрессивных сред.



Рисунок 4.3 – Образцы 2К – 20 % микрокварца, 4К – 40 % микрокварца, 7К – 70 % микрокварца в 1,5-% р-ре $MgSO_4$ в возрасте 1 и 12 мес

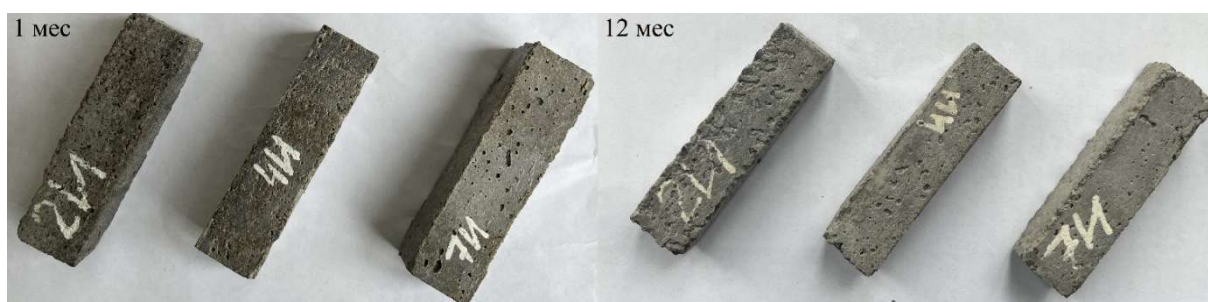


Рисунок 4.4 – Образцы 2И – 20 % известняка, 4И – 40 % известняка, 7И – 70 % известняка в 1,5-% р-ре $MgSO_4$ в возрасте 1 и 12 мес

При длительном хранении образцов в растворе сульфата магния (12 мес) можно заметить образование каверн на поверхности балочек, выкрашивание продольных и поперечных рёбер.

Данные рентгенофазового анализа поверхностного корродированного слоя (≈ 5 мм) образцов бетона показали, что основным продуктом коррозии является гипс. РФА проводили на пластинках толщиной 5 мм, отрезанных от торца образцов. Образцы предварительно сушили, осторожно растирали и отсеивали частицы заполнителей. Однако добиться высокой степени чистоты пробы весьма затруднительно, в этой связи можно достаточно надежно оценивать качественный состав продуктов коррозии, но не количественный. Рентгенограммы

исследованных проб после 12 мес испытаний в 1,5%-ном растворе $MgSO_4$ приведены на рисунке 4.5.

Продукты сульфатоалюминатной и магниальной коррозии на рентгенограммах не выявлены, что свидетельствует об их незначительном содержании (рисунок 4.5).

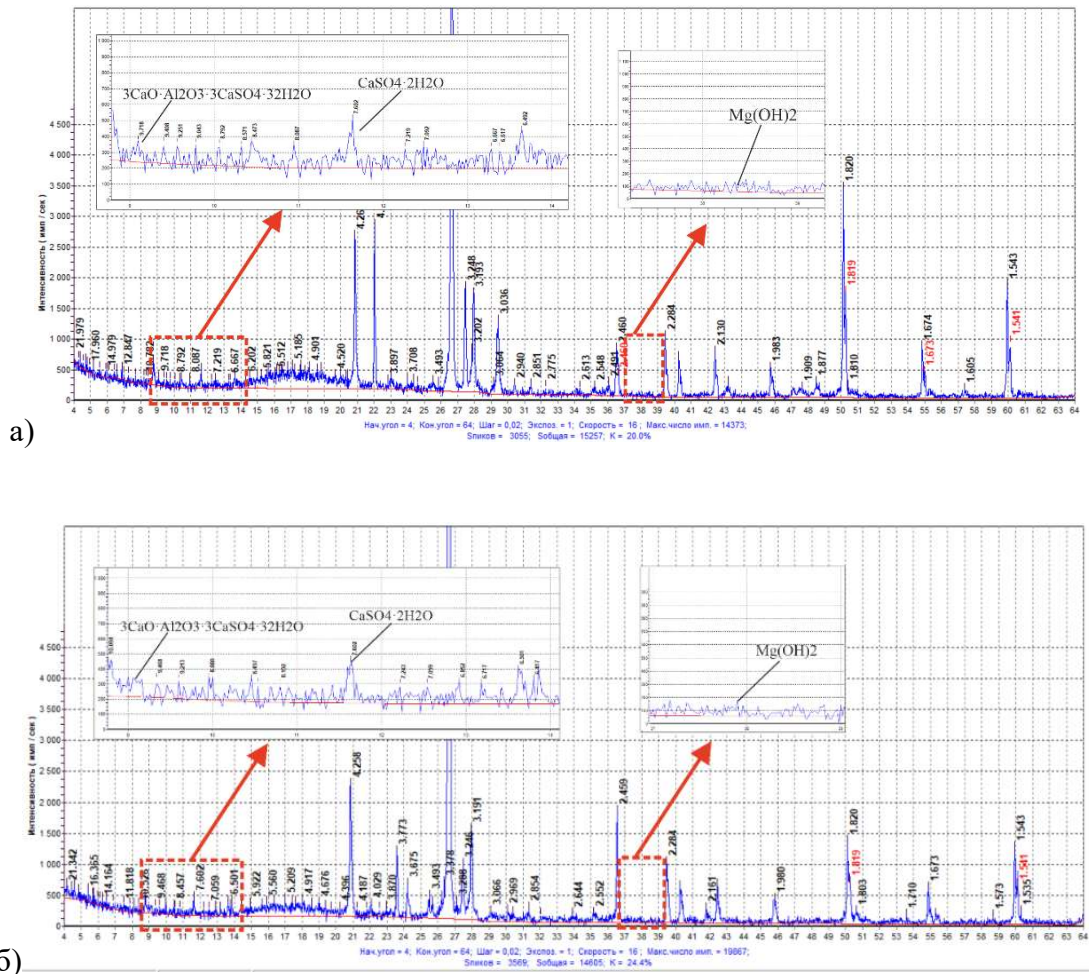


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы продуктов коррозии бетона с известняковым (а) и кварцевым наполнителем (б): 1,5 %-й р-р $MgSO_4$, 12 мес

Кроме того, осложняет идентификацию продуктов коррозии цементного камня с помощью рентгенофазового анализа сложный полиминеральный состав бетона. В этой связи РФА использовали в комплексе с растровой электронной микроскопией.

4.2.2 Идентификация условных зон последовательного развития коррозии при помощи электронной микроскопии

Детальные электронно-микроскопические исследования корродированных поверхностных слоев образцов бетона с помощью картирования позволили диагностировать зоны преобладающего вида коррозии: зона магниальной коррозии (Mg^{2+}) идентифицируется красным цветом, зона сульфатной (SO_4^{2-}) – фиолетовым (рисунок 4.6). Достаточно четкое расположение корродированных слоев продемонстрировано на рисунке 4.6, а. По данным распределения продуктов коррозии в поверхностном слое (≈ 5 мм) можно выделить следующие зоны: I – углекислотная коррозия, слой $CaCO_3$; II – магниальная коррозия, слой $Mg(OH)_2$; III – магниальная+сульфатная коррозия, образование преимущественно $CaSO_4 \cdot 2H_2O + MSH$ -фаза; IV – сульфатная и сульфоалюминатная коррозия, накопление $CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$; V – выщелачивание. Границы зон носят достаточно условный характер, так как они постоянно трансформируются в результате постепенного продвижения коррозии вглубь бетона. В связи с неплотной и неоднородной структурой исследуемых образцов бетона границы рассматриваемых зон не параллельны поверхности и распространяются неравномерно.

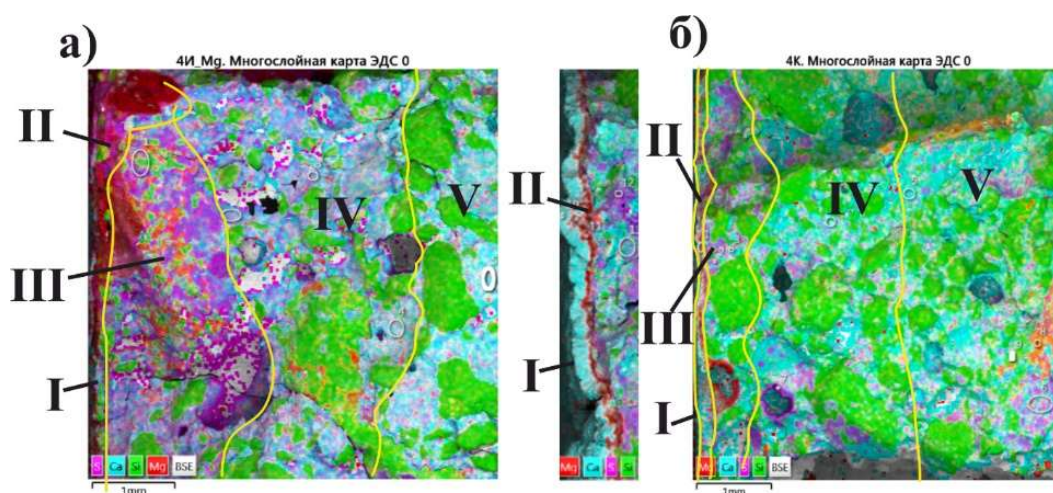


Рисунок 4.6 – Картирование поверхностного слоя (5 мм) корродированных образцов с наполнителем (40 %): а) известняк; б) кварц; 1,5 %-й р-р $MgSO_4$; 6 мес

На поверхности образцов всех составов выявлен тонкий карбонизированный слой, толщиной около 20 мкм (I), сформированный из сросшихся кристаллов кальцита в виде агрегатов радиально-лучистого строения (рисунок 4.8 и рисунок 4.9), который характеризуется достаточно плотной структурой и большей химической устойчивостью по сравнению с другими зонами в образце.

Вслед за ним располагается участок магниезиальной коррозии (II), где серноокислый магний вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция с образованием $Mg(OH)_2$, который в силу очень малой растворимости (18,2 мг/л) осаждается в зоне обменных реакций. Этот слой идентифицируется достаточно узкой полосой красного цвета неравномерной ширины (рисунок 4.7, рисунок 4.8).

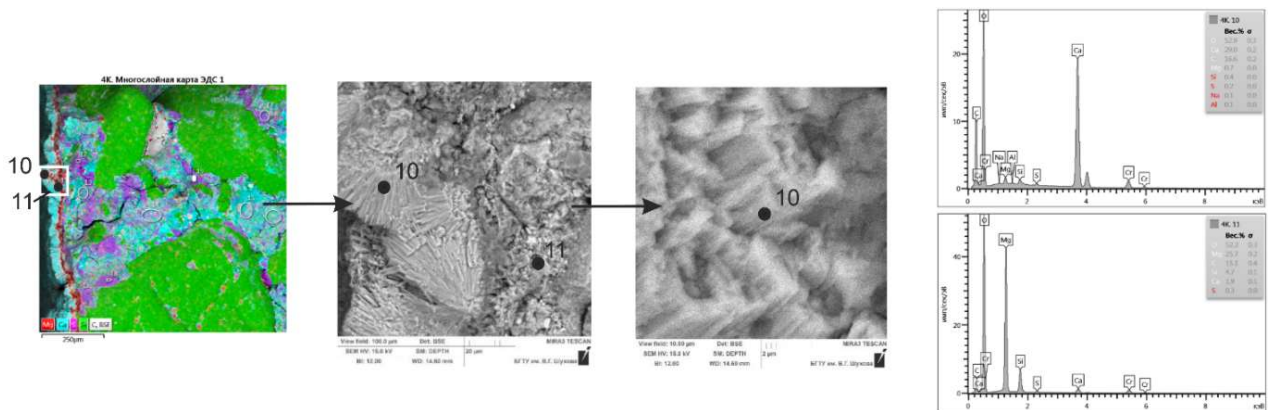


Рисунок 4.7 – Микроструктура карбонизированного слоя (поз.10) и слоя гидроксида магния (поз.11), 1,5 %-й р-р $MgSO_4$, 6 мес

Продукты магниезиальной коррозии в зоне повреждения встречаются в виде локальных скоплений агрегатов пластинчатых кристаллов брусита размером около 2-4 мкм (рисунок 4.8).

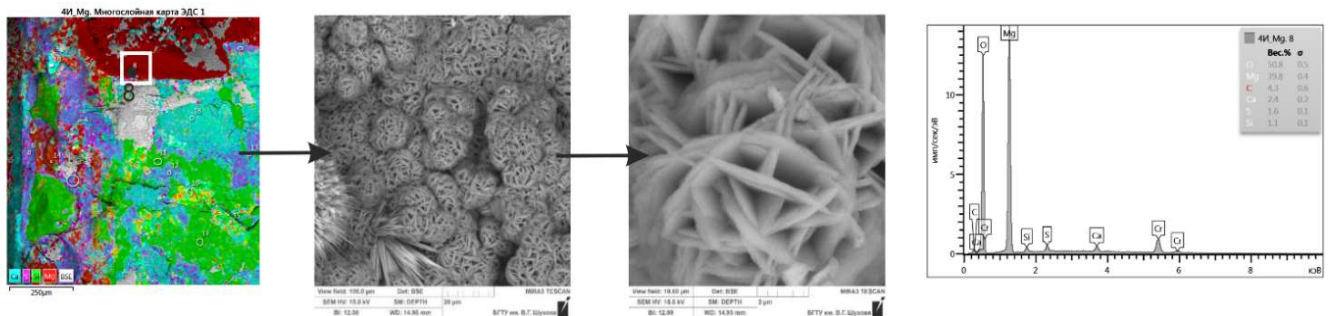
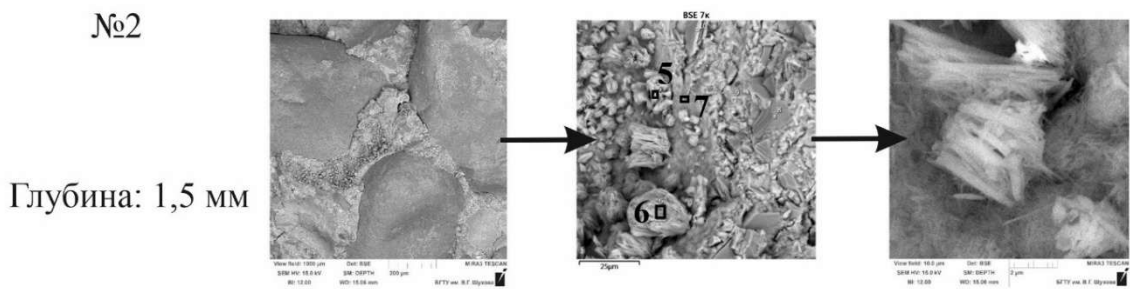
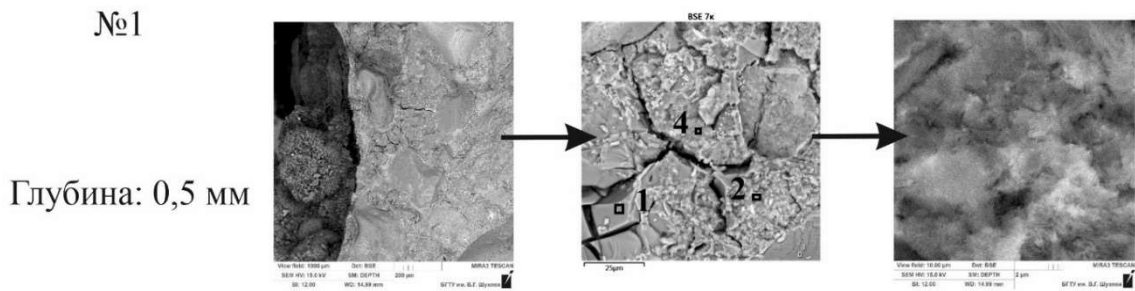
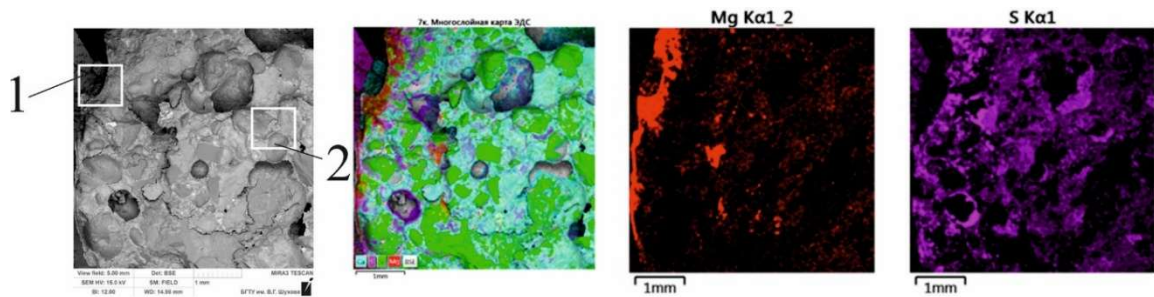


Рисунок 4.8 – Агрегаты брусита, 1,5 %-й р-р $MgSO_4$, 6 мес

Зона магниальной коррозии переходит в смешанную зону (III), где одновременно развиваются процессы магниальной и сульфатной коррозии. Возможно образование частиц гидросиликатов магния коллоидного размера, характеризующихся значительно меньшей растворимостью по сравнению с гидросиликатами кальция. Продукты коррозии состава М-S-H (рисунок 4.9, поз. 2, поз. 4) характеризуются измененной огрубленной структурой с ярко выраженными трещиноватыми сегментами.



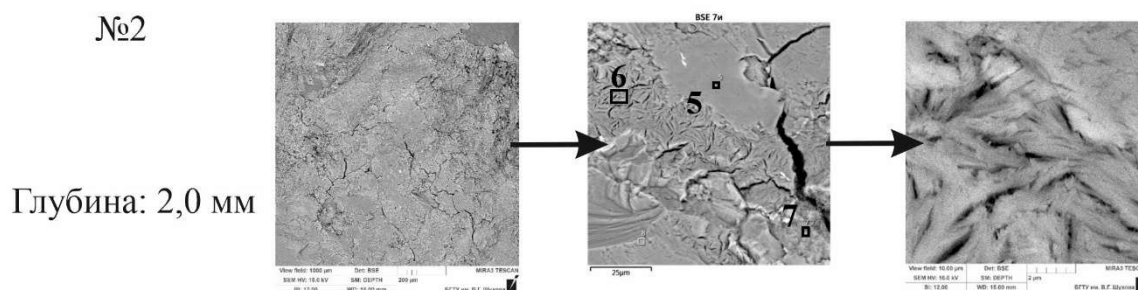
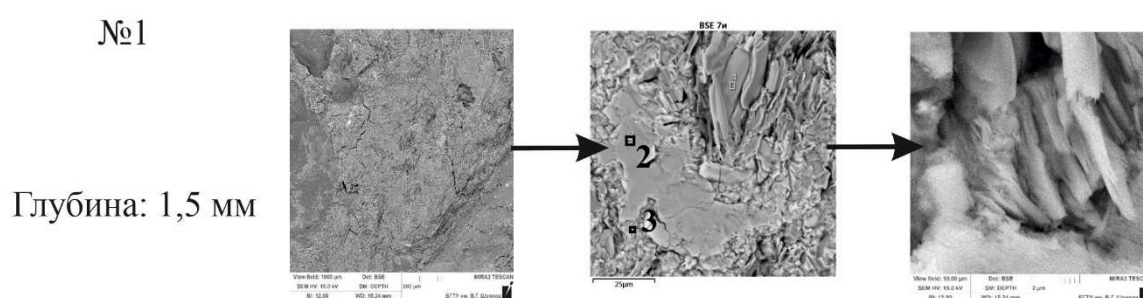
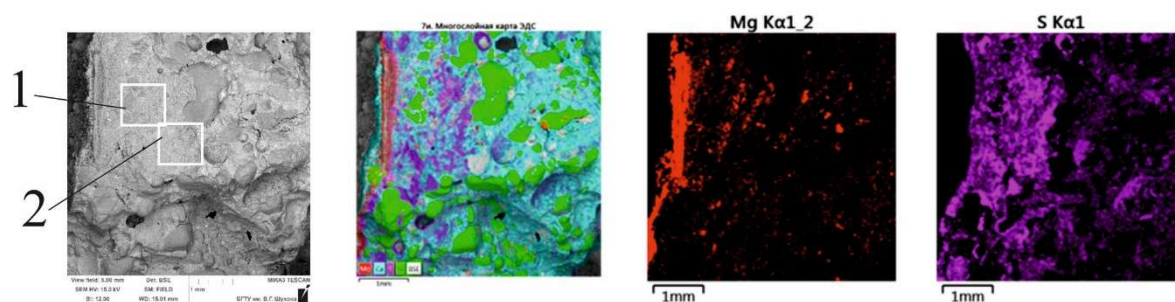
Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Sc	Ti	Fe
7к. 1	4.78	55.15		20.13	2.12	14.96	1.36		0.68			0.83
7к. 2	5.21	48.56		13.51	1.50	23.66	1.85	0.37	4.37			0.97
7к. 4	5.35	56.14		19.36	1.94	11.93	1.41		3.18			0.69
7к. 5	5.39	58.32			5.10	1.16	8.24		21.78			
7к. 6	5.41	52.47			5.30	1.79	9.26		25.77			
7к. 7	7.60	53.68		1.18	1.06	9.77	1.43		24.09			1.19

Рисунок 4.9 – Микроструктура корродированной зоны образца бетона (70 % кварцевого наполнителя), 1,5 %-й р-р $MgSO_4$, 12 мес

По мере продвижения агрессивного раствора вглубь бетона и осаждения продуктов магниальной коррозии, постепенно возрастает насыщение поровой жидкости цементного камня ионами кальция, что вызывает снижение растворимости гипса и его кристаллизацию в порах цементной матрицы бетона. Основное количество гипса осаждается на участке, контактирующем с зоной магниальной коррозии, участки могут частично налагаться друг на друга. Сульфаты проникают более глубоко вглубь образца, чем ионы магния, где могут образовывать локальные скопления кристаллов двуводного сульфата кальция различных размеров и морфологии (рисунок 4.10). На глубине 1-3 мм (рисунок 4.10) обнаружены скопления сульфатов кальция в виде агрегатов пластинчатых кристаллов с различной ориентацией, похожих на друзы, либо в виде крупных пластин, слабо сросшихся с гидросиликатами кальция. Осажденные в микропорах гидросиликатного геля кристаллы сульфата кальция (рисунок 4.10, поз. 6), образуют грубую микротрещиноватую структуру, прорастающую от CSH-фазой (поз. 7). Используя цветовые обозначения видно, что на фоне более или менее равномерного распределения сульфатов выделяются участки с их концентрированным скоплением, особенно в зоне контакта с частицами заполнителя. При взаимодействии с гидратными алюминатными фазами здесь может также образовываться гидросульфоалюминат кальция в небольших количествах, однако в среде сернокислого магния он не устойчив и быстро разрушается. Поэтому в смешанной зоне, куда проникают ионы магния, а диффузия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из более глубоких внутренних слоев замедляется, кристаллы этtringита разрушаются.

В зоне сульфатной+сульфоалюминатной коррозии (IV) кристаллизация двуводного гипса происходит, когда жидкая фаза цементного камня насыщена гидроксидом кальция, диффундирующим из глубинных слоев цементной матрицы бетона. По мере продвижения вглубь образование кристаллов гипса снижается, здесь наблюдается переход гипсовой коррозии в сульфоалюминатную и в основном идет образование кристаллов гидросульфоалюмината кальция через твердую фазу, но их количество незначительно. На рисунке 4.9 (участок №2) между зернами

кварца выявлен фрагмент с отдельными агломератами из иглообразных и волокнистых продуктов коррозии. Установленный картированием элементный состав характерен для этtringита (рисунок 4.9, поз. 6 и поз.5).



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Sc	Ti	Fe
7н. 2	3.48	48.64				1.25	19.65		26.99			
7н. 3	6.79	47.82		0.41	2.39	10.39	4.35	0.28	26.42			1.16
7н. 5	3.57	46.89				0.90	20.09		28.55			
7н. 6	6.80	49.44			0.46	6.34	7.61		29.35			
7н. 7	5.01	41.65		0.24	1.11	11.36	3.25		36.64			0.74

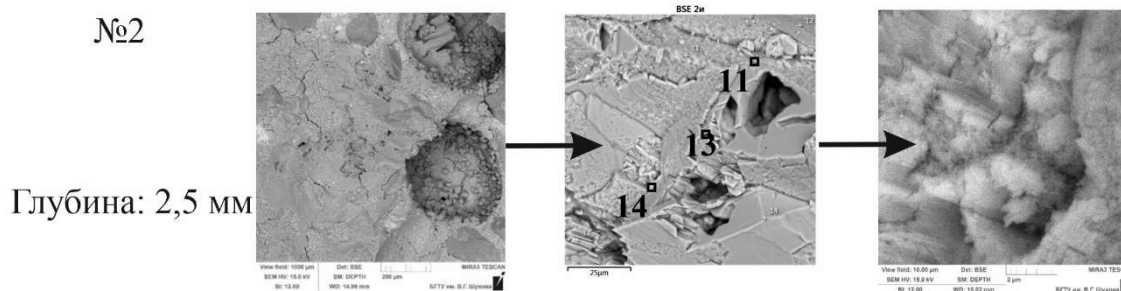
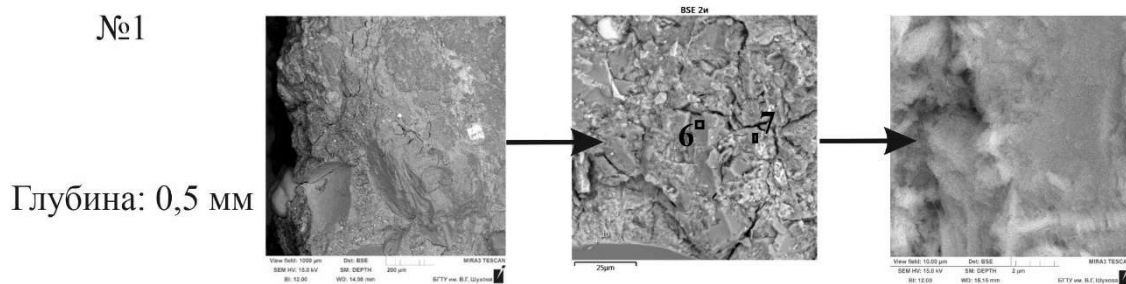
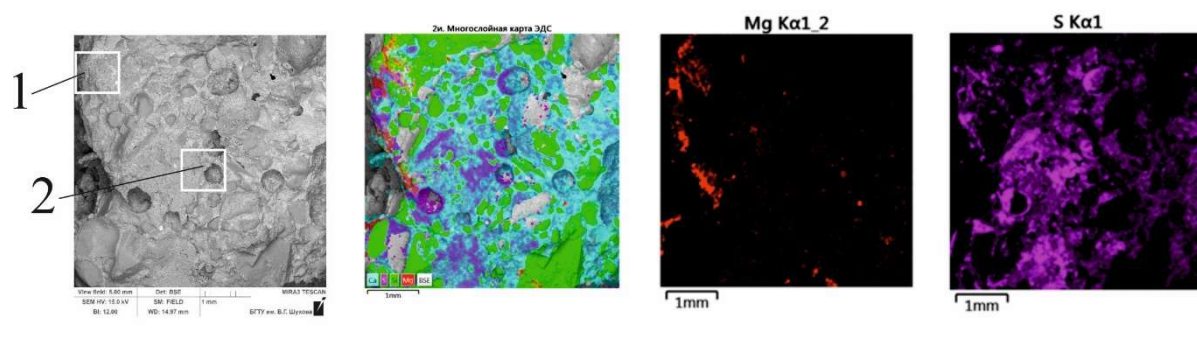
Рисунок 4.10 – Микроструктура корродированной зоны образца бетона (70 % известнякового наполнителя), 1,5 %-й р-р $MgSO_4$, 12 мес

Самой последней зоной коррозионного повреждения от поверхности образца является зона выщелачивания (V), однако процессы выщелачивания проявляются весьма слабо в отсутствие фильтрации или напора воды.

Проведены электронно-микроскопические исследования корродированной зоны образцов бетона с дозировками 20 и 40 % наполнителей. В образце с 20 % тонкодисперсного известняка (2и) выполнены электронно-микроскопические исследования на двух участках I и II (рисунок 4.11). Участок I прилегает к поверхности образца, здесь находятся продукты магниальной коррозии, область их скопления выделена красным цветом, участок II – находится приблизительно на расстоянии 2-2,5 мм от поверхности, в области накопления сульфатов, зона выделена фиолетовым цветом. На поверхности всех образцов, контактирующих с раствором сульфата магния образуется тонкий слой гидроксида магния, образовавшегося в результате обменных реакций с гидроксидом кальция. У образца с 20 % известняка это недостаточно плотный, рыхлый слой, распределенный по поверхности неравномерно, приблизительно на глубину 100-200 мкм. Вблизи поверхности обнаружены M-S-H фазы, что вызывает ослабление структуры и ухудшает связующие свойства.

Сульфаты проникают на большую глубину 2-3 мм, где кристаллизуются преимущественно в виде гипса, что подтверждается данными РФА и согласуется с известными теоретическими положениями о том, что при повышенной концентрации солей сульфатов (от 1 % и выше) образуется преимущественно гипс. На участке II отмечается скопление сульфатов: здесь отчетливо видны поры заполненные кристаллами гипса. На отдельных точках участка (поз. 11, поз. 13, поз. 14) видны наслоения пластинчатых образований, которые по элементному составу идентифицированы как сульфаты кальция.

Электронно-микроскопические исследования корродированной зоны образцов бетона с 20 % наполнителей свидетельствуют об образовании большого количества гипса характерной пластинчатой формы (рисунок 4.11, рисунок 4.12).

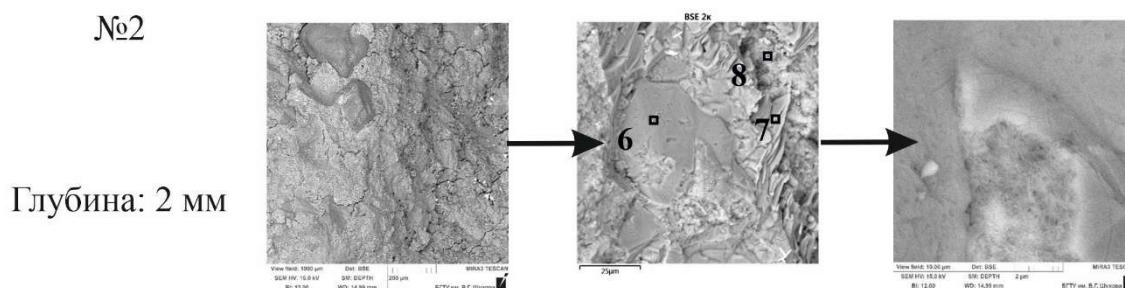
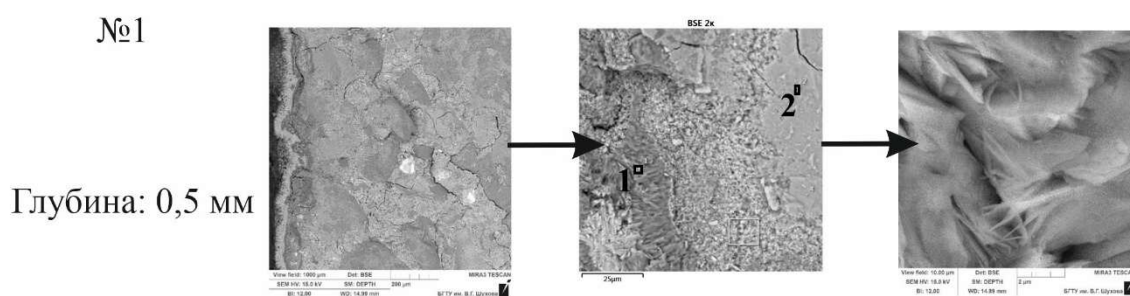
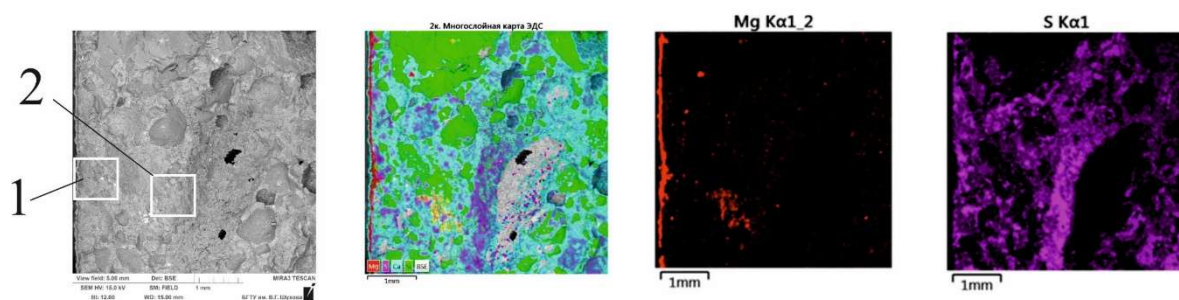


Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Sc	Ti	Fe
2п. 6	4.64	47.10		7.50	8.07	15.09		5.21			0.74	11.66
2п. 7	6.62	52.55		18.12	2.59	12.68	1.52	0.67	3.59			1.67
2п. 11	4.81	40.61			0.31	2.82	20.22		31.22			
2п. 13	4.55	48.44			0.17	0.74	19.74		26.35			
2п. 14	3.36	39.33				0.68	24.23		32.41			

Рисунок 4.11 – Микроструктура корродированной зоны образца бетона (20 % известняка); 12 мес; 1,5 %-й р-р $MgSO_4$

На поверхности корродированного слоя образца бетона с 20 % тонкодисперсного кварца (рисунок 4.12) на участках I и II (2к) позволили выявить очень узкий и достаточно плотный слой гидроксида магния на поверхности (красная линия) толщиной не более 100 мкм, который представляет собой скопления хаотично расположенных кристаллов брусита (рисунок 4.12, поз. 1) тонкой пластинчатой формы. Сульфаты располагаются на большую глубину от

поверхности - приблизительно на 2-3 мм. Скопления гипса (уч. II, поз.6, поз.7, поз. 8) представлены в виде пластинчатых кристаллов, образующих друзы, где отчетливо видны ребра пластин.

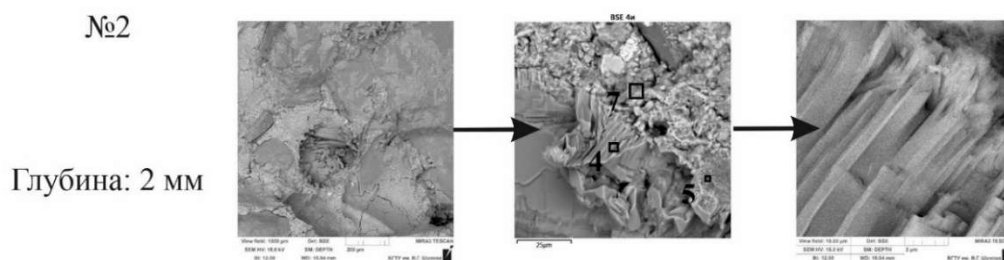
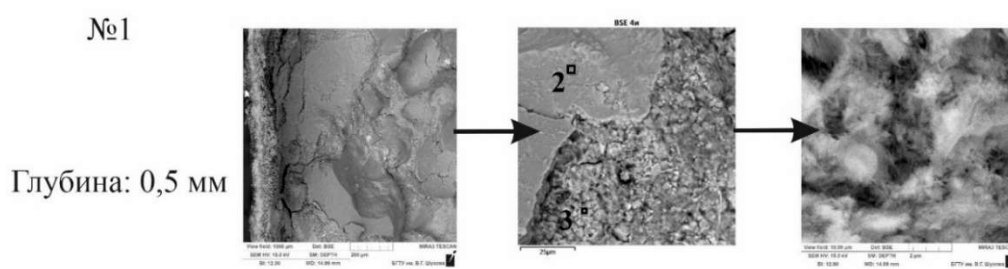
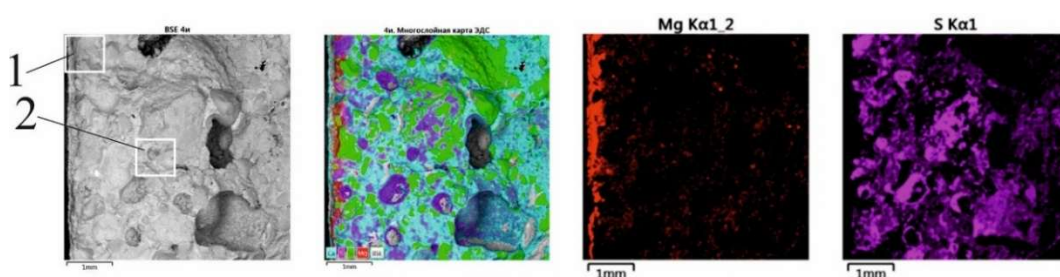


Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Sc	Ti	Fe
2к. 1	4.54	52.14		41.78		0.52	0.40		0.38		0.24	
2к. 2	4.28	49.58		3.66	0.40	1.98	17.13		22.96			
2к. 6	5.27	56.12				0.22	17.03		21.03	0.33		
2к. 7	4.37	50.22				0.24	19.95		25.22			
2к. 8	8.19	51.16		0.42	1.23	10.78	3.59		23.86			0.77

Рисунок 4.12 – Микроструктура корродированной зоны образца бетона (20 % микрокварца); 12 мес; 1,5 %-й р-р $MgSO_4$

На электронно-микроскопическом снимке корродированной зоны образца бетона с 40 % известняка (рисунок 4.13) выделяется слой гидроксида магния. Он идентифицируется полосой красного цвета глубиной 0,1-0,4 мм. На участке I находятся скопления М-S-H фазы (поз. 1) с выраженной огрубленной структурой в

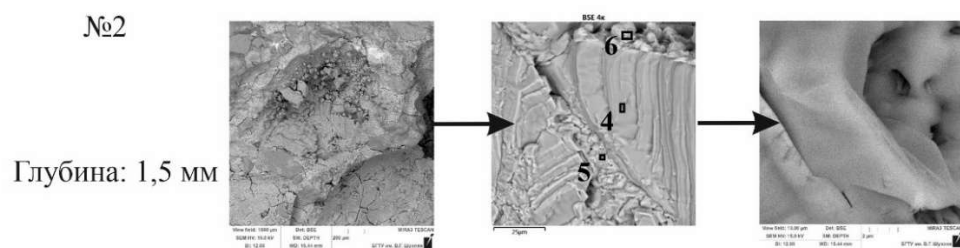
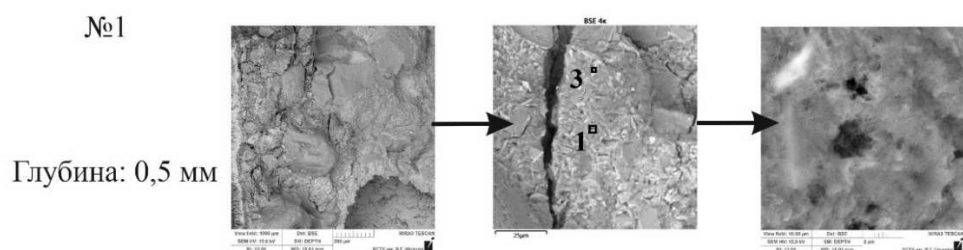
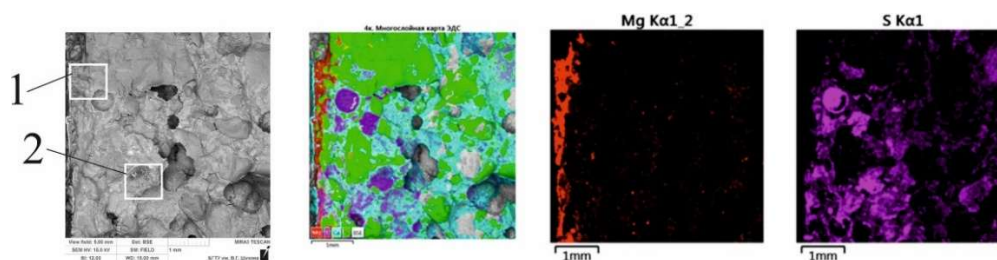
виде разуплотненных зон и отдельных агломератов. Здесь видны пластинчатые кристаллы гипса (поз. 2) слабо сросшиеся с массивом гидросиликатов магния. На участке II, отстоящем от поверхности около 2 мм основным продуктом коррозии является гипс. С использованием цветовых обозначений видно, что на фоне более или менее равномерного распределения сульфатов выделяются участки и с его концентрированным скоплением, особенно в зоне контакта с частицами мелкого заполнителя. В точках зондирования (поз. 4 и поз.5) диагностируются сульфаты кальция в виде сросшихся призматических кристаллов, окруженных гидросиликатами кальция (поз. 7).



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Sc	Ti	Fe
4и. 2	4.83	57.27		0.19		0.35	16.53		20.83			
4и. 3	13.10	50.97		5.69	0.34	4.46	0.76		24.33			0.35
4и. 4	4.83	45.35	0.26		0.32	0.91	20.74		27.59			
4и. 5	6.95	52.82			0.29	1.95	15.55		22.44			
4и. 7	2.69	36.02	0.50	0.19	1.26	6.91	3.44		47.00			1.98

Рисунок 4.13 – Микроструктура корродированной зоны образца бетона (40 % известняка), 12 мес, 1,5 %-й р-р $MgSO_4$

Результаты электронно-микроскопических исследований (рисунок 4.14) поверхностной зоны образца бетона с 40 % микрокварца такие же, как у образцов с известняковым наполнителем. Можно увидеть, что коррозионным повреждением затронут в основном поверхностный слой 2-3 мм. Продукты коррозии в результате взаимодействия компонентов цементного камня с ионами магния находятся в узкой зоне вблизи поверхности, сульфаты кальция распределены в более широком слое. На участке I на поверхности образца в основном сконцентрированы продукты магниальной коррозии. Зондирование участка в точках поз. 3 и поз. 1 позволило идентифицировать скопления гидроксида магния, образующие рыхлую структуру с плохими связующими свойствами, что способствует развитию микротрещинообразования.



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Sc	Ti	Fe
4к. 1	8.06	55.36		26.88	0.57	6.50	0.82		1.81			
4к. 3	6.15	54.24		28.69	2.97	4.65	1.34		0.93			1.04
4к. 4	4.64	56.06				0.19	17.74		21.36			
4к. 5	4.65	53.25			0.15	0.22	18.60		23.13			
4к. 6	5.97	54.35			1.22	4.22	8.17		25.71			0.37

Рисунок 4.14 – Микроструктура корродированной зоны образца бетона (40 % микрокварца), 12 мес, 1,5 %-й р-р MgSO₄

Таким образом, при помощи электронно-микроскопических исследований корродированных поверхностных слоев образцов модифицированного бетона установлены изменения фазового состава цементной матрицы по глубине в результате накопления соединений магния и сульфатов. Выявлена последовательность расположения зон преобладающего вида коррозии, идентифицированы продукты коррозии различных размеров и морфологии.

4.2.3 Исследование кинетики сульфатно-магнезиальной коррозии с помощью метода УЗ-диагностики

Особенности структуры бетона, подверженного коррозии, связаны с послойным разрушением, что отражается на акустических характеристиках. В корродированной зоне образца бетона, где плотность бетона меньше, энергия распространения ультразвуковой волны снижается сильнее, в результате скорость прохождения УЗ-импульса через образец падает. В этой связи распространение УЗ волн в образце бетона нормального твердения и корродированного различно (рисунок 4.15). Из полученных графических данных следует, что количественные и качественные изменения структурно-механических свойств бетона в агрессивной среде, отражаются на скорости прохождения УЗ-импульса через образец (и, соответственно, скорости разрушения). Выявление зависимости между кинетикой скорости УЗ и структурной трансформацией осложняется тем, что прохождение сигнала через все слои образца дает общую усредненную характеристику бетона по сечению. Однако кривые кинетики скорости УЗ-импульса могут быть использованы для получения сравнительных данных по коррозионной стойкости цементных материалов различного состава и плотности.

Следует отметить, что кинетика скорости прохождения УЗ-импульса в образцах меняется в зависимости от природы и дозировок минеральных наполнителей (плотности бетона) и среды хранения. Нарастание скорости УЗ в течение первых 3-8 мес является типичным для образцов, погруженных в

агрессивный раствор, но в разной степени. Это обусловлено накоплением в поверхностном слое образцов, контактирующего с раствором сульфата магния, продуктов коррозии, где основным соединением, кристаллизующимся с расширением, является гипс. Происходит уплотнение (кольматация) поверхностного слоя, в результате скорость прохождения ультразвука через образец увеличивается до тех пор, пока количество продуктов коррозии не достигнет некоторой критической величины, предельное значение которой ограничено величиной пористости. Следующий за подъемом сброс скорости УЗ связан с образованием микротрещин в цементной матрице, как правило, на участках с повышенным содержанием гидроксида кальция и менее однородной структурой. Снижение скорости УЗ-импульса начинается, когда эффект разрушения (микротрещинообразования) начинает преобладать над эффектом уплотнения, чем медленнее протекает коррозия, тем позднее сброс.

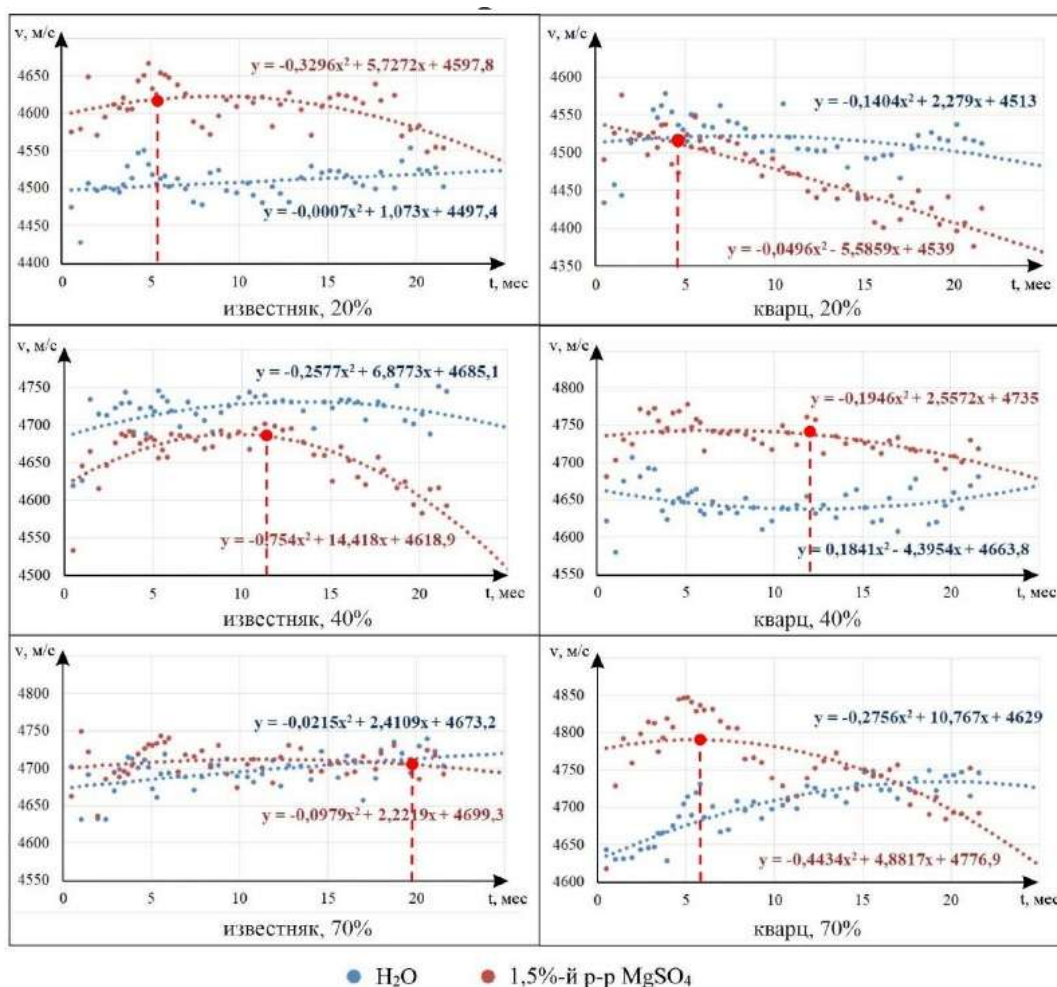


Рисунок 4.15 – Кинетика скорости прохождения УЗ-импульса в образцах

Наиболее слабое сопротивление коррозионному разрушению отмечается у образцов с минимальным содержанием тонкодисперсных наполнителей. Точка перелома на кривой скорости прохождения УЗ-сигнала, как показателя видимого разрушения бетона в агрессивной среде, наступает в течение 3-4 мес. У образца с кварцевым наполнителем (20 %) наблюдается монотонное снижение скорости УЗ, что свидетельствует о непрерывном развитии процессов коррозии и разрушения бетона в связи с его повышенной пористостью и проницаемостью. Кривая скорости УЗ-импульса у образца с известняковым наполнителем (20 %) выделяется чередующимися периодами подъемов и спадов (с интервалом 3-4 мес) на протяжении 22 мес исследований с тенденцией к снижению.

Наименьшие изменения структурно-механических свойств, в соответствии с вариативностью показателей скорости УЗ, у образцов с 40 % микрокварца и 70 % известняка, что свидетельствует о формировании плотной и равномерной структуры бетона с низким водопоглощением и незначительной степенью разрушения. В условиях малой концентрации агрессивной среды это позволило существенно замедлить процессы коррозии.

Образец бетона с 40 % известнякового наполнителя показал относительную стабильность значений скорости УЗ-импульса с умеренными колебаниями в течение 8,8 мес. Возникающие внутренние растягивающие усилия, которые вызывают местные напряжения в цементном камне, сменялись периодами возможного частичного восстановления структуры бетона. Однако после 8,8 мес испытаний скорость УЗ-сигнала в образце начала интенсивно снижаться, что является внешним проявлением внутренних напряжений в образце, вызванных накоплением продуктов коррозии, кристаллизующихся с увеличением объема либо в виде рыхлых агломераций, которые приводят к росту пористости и замедлению прохождения ультразвуковых колебаний. У образца бетона с 70 % кварцевого наполнителя наиболее ярко выражен эффект нарастания скорости УЗ в течение первых 6 мес и последующий спад после чего продолжались циклические изменения скорости прохождения УЗ-импульса с постепенным снижением.

Показатели коэффициентов стойкости ($K_{ст}^{12}$) согласуются с данными скорости прохождения УЗ-импульса в возрасте 12 мес, но в более продолжительные сроки ранжирование составов по стойкости может измениться. Поэтому при использовании прочности в качестве критерия стойкости бетона, необходимо с осторожностью использовать результаты краткосрочных испытаний (до 1 года).

Таким образом, данные скорости УЗ отражают изменение структурно-механических свойств образцов бетона при взаимодействии компонентов агрессивного раствора с цементным камнем и могут быть использованы для сравнения и интерпретации процессов коррозии бетонов различного состава и плотности. Проведенные исследования показали, что использование метода УЗ наряду с традиционными методами на основе механических испытаний бетонных образцов позволяет получить дополнительные данные о развитии сложных многостадийных процессов разрушения бетона под воздействием агрессивных сред.

4.3 Стойкость модифицированного бетона в растворе сульфата натрия

4.3.1 Влияние наполнителей на коррозию бетона с учетом их электроповерхностных свойств

Результаты испытаний образцов из раствора сульфата натрия (таблица 4.5) показали, что при твердении в растворе сульфата натрия сравнительно небольшой концентрации прочностные свойства исследуемых бетонов стабилизируются, мало отличаясь от показателей прочности при твердении в нормальных условиях. С повышением дозировок минеральных наполнителей (20-40-70 %) наблюдался рост коэффициента стойкости: у образцов с кварцевым наполнителем $K_{ст}^{12}=0,93-0,94-1,00$; с известняковым – $K_{ст}^{12}=0,86-1,11-1,03$. В целом модифицированные бетоны

демонстрируют высокие показатели сульфатостойкости, сохраняя коэффициент стойкости $K_{ст}^{12} > 0,8$.

Таблица 4.5 – Кинетика твердения образцов бетона в различных средах

№ п/п	МД	Среда хранения	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$ и изгибе $R_{изг}$, МПа, в сроки										$K_{ст}^{12}$
			14 сут, н.у.		1 мес		3 мес		6 мес		12 мес		
			$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	$R_{изг}$	$R_{сж}$	
1	20% кварц	H ₂ O	6,88	22,13	7,1	23,51	7,01	25,71	8,72	30,76	9,66	33,51	-
2	20% кварц	Na ₂ SO ₄			9,43	31,07	8,33	36,78	10,23	38,25	8,32	31,12	0,93
4	40% кварц	H ₂ O	7,2	26,89	10,55	32,95	9,94	35,53	11,15	40,11	12,06	44,19	-
5	40% кварц	Na ₂ SO ₄			9,15	28,89	10,5	35,29	11,32	44,70	12,6	41,75	0,94
7	70% кварц	H ₂ O	6,15	23,04	8,51	29,82	10,8	33,73	10,9	36,69	12,19	41,46	-
8	70% кварц	Na ₂ SO ₄			8,64	31,32	11,09	41,33	12,72	43,15	10,76	41,59	1,00
10	20% известняк	H ₂ O	7,65	28,27	8,76	26,41	9,85	30,09	9,75	31,63	10,25	33,79	-
11	20% известняк	Na ₂ SO ₄			8,56	34,08	9,41	35,70	8,51	32,16	8,96	29,19	0,86
13	40% известняк	H ₂ O	8,49	29,21	8,21	30,32	10,43	32,23	10,37	33,71	11,77	37,31	-
14	40% известняк	Na ₂ SO ₄			11,04	37,92	8,46	41,95	11,72	44,43	11,56	41,35	1,11
16	70% известняк	H ₂ O	8,23	25,21	10,44	33,01	10,24	35,08	9,77	37,44	11,4	40,19	-
17	70% известняк	Na ₂ SO ₄			9,27	36,76	9,53	44,70	11,41	42,72	12,1	41,29	1,03
19	-	H ₂ O	5,17	16,78	5,53	18,28	5,06	18,12	6,09	20,42	6,88	21,76	-
20	-	Na ₂ SO ₄			4,59	16,86	5,47	18,07	5,44	19,97	4,84	18,47	0,84

*под «Na₂SO₄» подразумевается 1,5 %-ный раствор Na₂SO₄

Внешний вид испытуемых образцов свидетельствует о замедленном протекании процессов коррозии, через 12 мес испытаний образцы бетона практически не содержали видимых признаков коррозионного повреждения (рисунок 4.16-4.17).

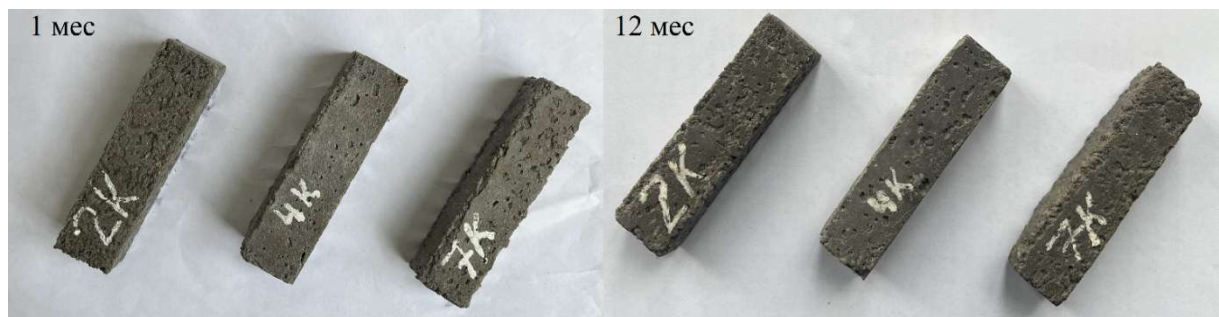


Рисунок 4.16 – Образцы 2К - 20% микрокварца, 4К - 40% микрокварца, 7К - 70% микрокварца в 1,5-% р-ре Na₂SO₄ в возрасте 1 и 12 мес

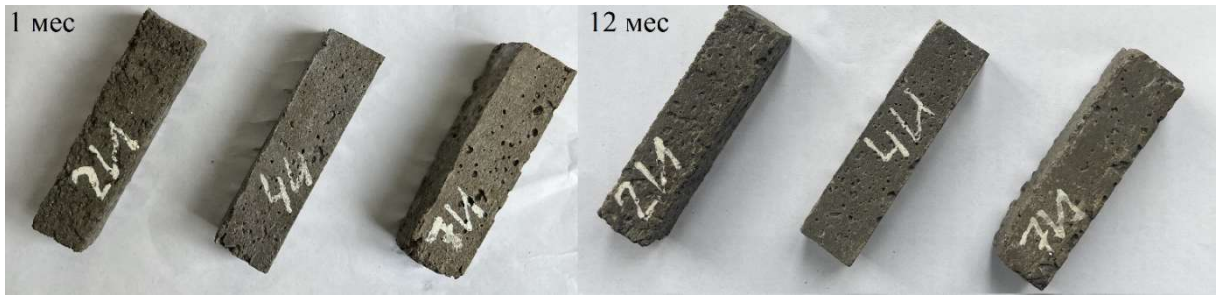


Рисунок 4.17 – Образцы 2И - 20% известняка, 4И - 40% известняка, 7И - 70% известняка в 1,5-% р-ре Na_2SO_4 в возрасте 1 и 12 мес

Таким образом, бетоны с минеральными порошковыми наполнителями и пониженным В/Ц демонстрируют более высокие показатели прочности и сульфатостойкий по сравнению с бетонами без минеральных и химических добавок.

Значимое влияние на коррозионные процессы в строительных материалах на портландцементной основе оказывают электроповерхностные эффекты. В рамках проведенных изысканий применялись минеральные наполнители, обладающие активными центрами с разноименными зарядами (рисунок 4.18, таблица 4.6).

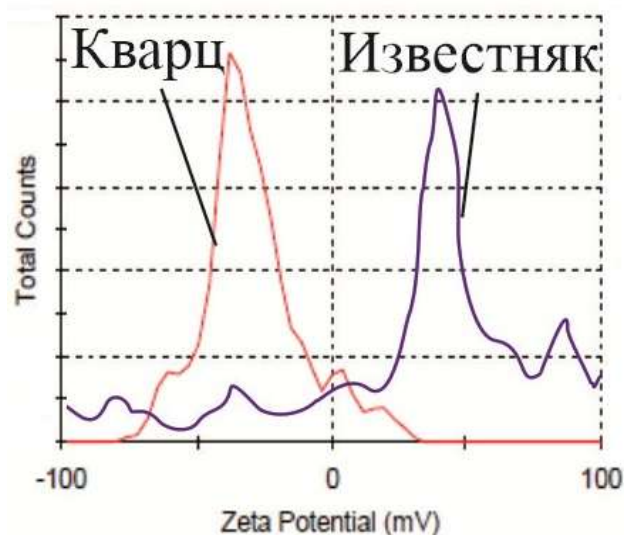


Рисунок 4.18 – Электрокинетический потенциал поверхности частиц заполнителя

Таблица 4.6 - Электрокинетический потенциал поверхности частиц заполнителя

Вид заполнителя	Zeta-потенциал, мВ	Среднее значение, мВ	Кол-во, %	Шир., мВ
Кварц	-30,1	Пик 1: -31,6	81,1	11,9
		Пик 2: 3,13	7,9	4,78
		Пик 3: -61,7	6,8	4,70
Известняк	+0,97	Пик 1: 38,8	21,4	12,5
		Пик 2: -4,13	11,0	12,0
		Пик 3: 83,0	8,6	7,28

Это позволило предположить, что частицы наполнителя, несущие отрицательный заряд, должны способствовать миграции положительно заряженных агентов коррозии (ионов магния) и одновременно ингибировать диффузию анионов (сульфат-ионов). Таким образом, в среде сульфата натрия применение добавок с отрицательным дзета-потенциалом (микрокварц) представляется более эффективным по сравнению с положительно заряженными (известняк). Использование же наполнителя с положительным зарядом (известняк), напротив, должно интенсифицировать проникновение анионов. Следовательно, в растворе сульфата магния сульфат-ионы будут активнее диффундировать в структуру, содержащую известняк, вызывая расширение, что в свою очередь будет ускорять транспорт агрессивных катионов магния и усугублять коррозионное разрушение.

Однако можно отметить, что образцы бетона с известняковым наполнителем (40 и 70 %) более стойки, чем с кварцевым. В случае, если бы электрокинетические явления определяли диффузию агрессивных агентов в пористой структуре мелкозернистого бетона, следовало бы ожидать меньшую стойкость образцов с известняковым наполнителем как в растворе Na_2SO_4 , так и MgSO_4 . Однако эмпирические данные демонстрируют обратную картину: в обеих средах известняк обеспечивает материалу более высокую долговечность по сравнению с микрокварцем.

Объяснение этого явления заключается в том, что при наличии макрокапилляров электрокинетические факторы отходят на второй план, уступая

доминирующую роль прочности контакта на границе раздела фаз «наполнитель-цементная матрица» и процессам коагуляции пор продуктами коррозии. Влияние поверхности на диффузию обратно пропорционально радиусу пор. Как отмечено в работе [82], существенное электроповерхностное воздействие проявляется в порах радиусом менее 10 нм и ограничено – в диапазоне 10-100 нм. Таким образом, заряд поверхности значим для плотного цементного камня с низким В/Ц и высокой долей вяжущего, где доминируют микропоры. В то же время его влияние нивелируется в материалах с крупными порами и капиллярами, характерными для бетонов с малым содержанием вяжущего.

4.3.2 Применение метода УЗ-диагностики для исследования сульфатной коррозии модифицированного бетона

При низких расходах портландцемента увеличение содержания минеральных добавок и снижение В/Ц положительно сказывается на плотности, что отражается показателями средней скорости прохождения УЗ-импульса в образцах. Соответственно, это будет повышать сопротивление бетона воздействию агрессивной среды, в которой он находится. Проанализировав графики (рисунок 4.19), можно отметить данную тенденцию для обеих минеральных добавок с одинаковыми дозировками в составе бетона. Анализ результатов УЗ-диагностики показал, что наименьшая стойкость у образцов с 20 %-м содержанием наполнителей. Кривые скорости прохождения УЗ-импульса через образец демонстрировали рост скорости в течение 9-10 мес, после чего произошло снижение. С увеличением содержания минеральных добавок (40 %) наблюдается более-менее стабильные показатели скорости УЗ с некоторыми локальными скачками в течение всего срока наблюдений. Похожая зависимость прослеживается на графиках образцов с 70 %-м содержанием добавок. Скачкообразные изменения скорости свидетельствуют о том, что в результате взаимодействия компонентов цементного камня с сульфат-ионами с образованием

двуводного гипса и гидросульфоалюмината, возникающие местные напряжения в цементном камне сменяются периодами возможного частичного восстановления структуры бетона. Результаты УЗ-диагностики в течение 12 мес наблюдений согласуются с данными коэффициента стойкости за этот период (по таблице 4.5).

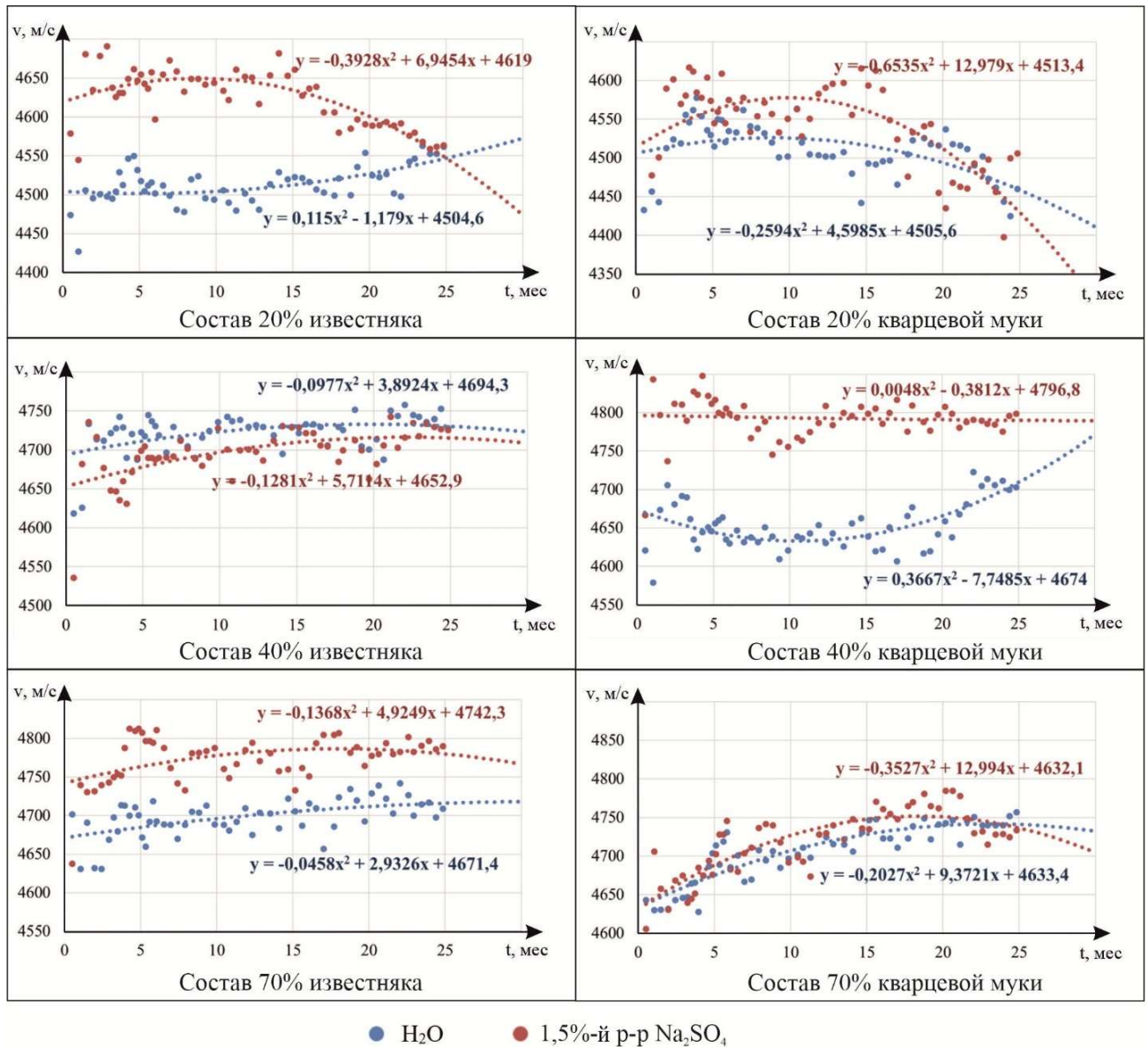


Рисунок 4.19 – Кинетика скорости прохождения УЗ-импульса в образцах

Анализируя сравнительную эффективность микронаполнителей, можно отметить большую стабильность образцов с добавками известняка относительно образцов с микрокварцем. Это прослеживается по разбросу экспериментальных точек от полиномиальной кривой и по относительным изменениям. Если у состава с 20 % известняка из больших сбросов можно отметить лишь один в возрасте 5,8

мес – с 4658 м/с до 4597 м/с (что составляет -0,5 % в относительном измерении), то у образца с 20 % микрокварца наблюдается таких скачков 6-7 в возрасте от 5,6 до 23,5 мес (со значениями от -0,5 % до -1,5 %). Аналогичная картина и у образцов с 40 %-м содержанием наполнителей, у составов с 70%-м содержанием наполнителей ситуация более стабильная.

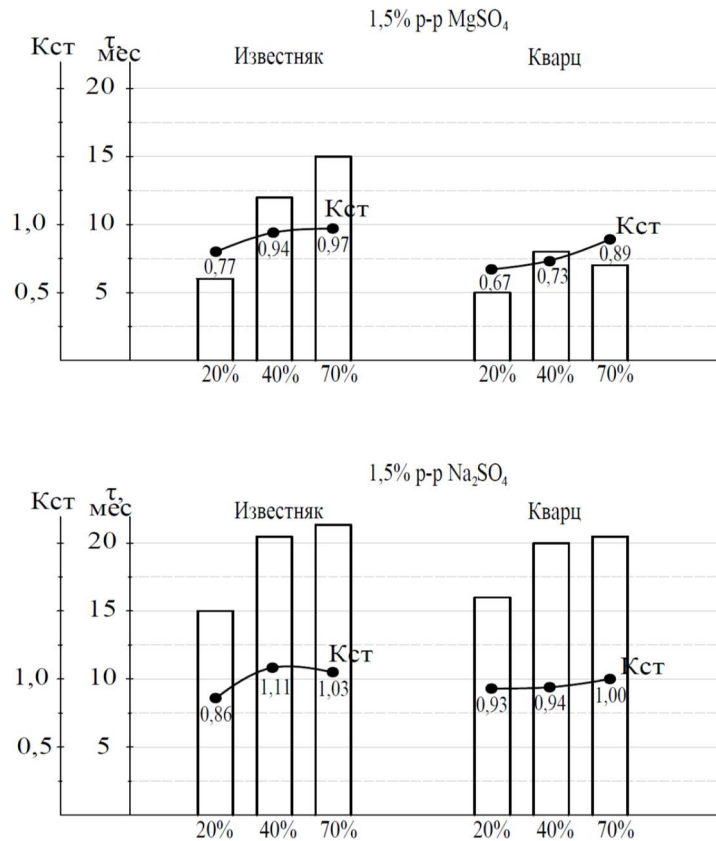


Рисунок 4.20 – Время начала снижения скорости УЗ в образцах (точка перегиба на кривой скорости УЗ) и коэффициенты стойкости

Из диаграмм следует, что в целом наблюдается согласованность показателей: меньший интервал времени до точки перегиба на кривой скорости УЗ-сигнала соответствует более низким значениям коэффициента стойкости. Как видно из рисунка 4.20, у образцов с точкой перегиба в отдаленные сроки 15-23 мес, коэффициент стойкости близок к единице или больше. Если точка перегиба наступает раньше (до 12 мес), коэффициент стойкости показывает наименьшие значения. Возможно, что значения коэффициентов стойкости, полученные в более отдаленные сроки, позволят повысить тождественность установленных зависимостей.

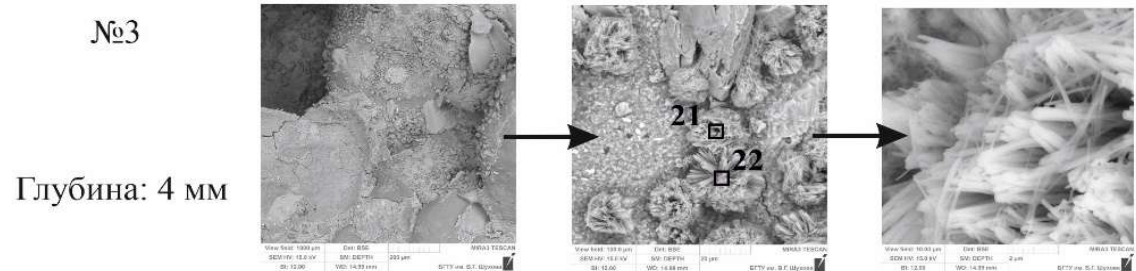
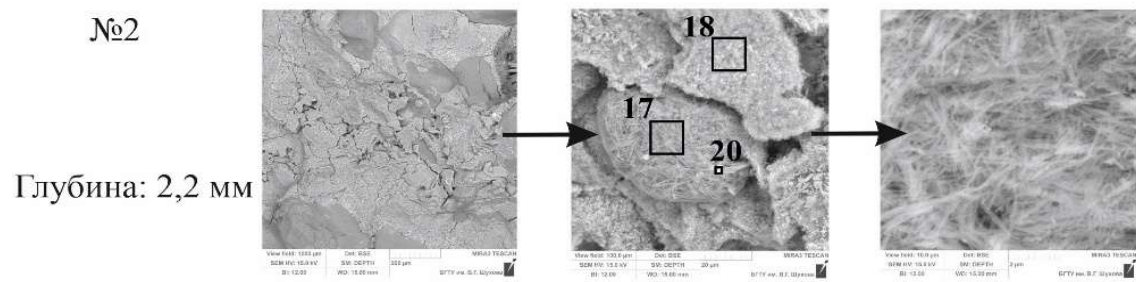
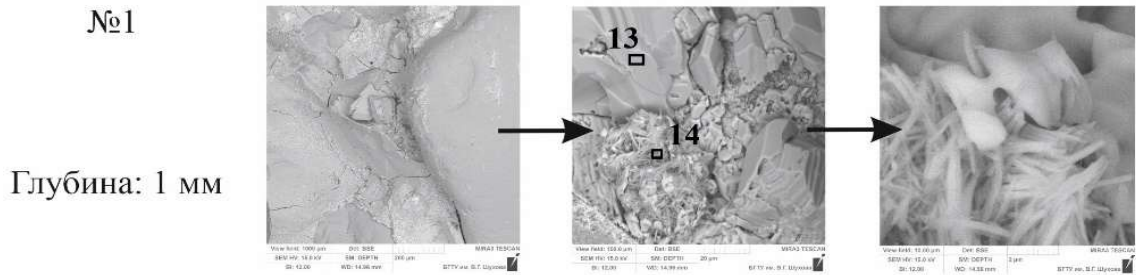
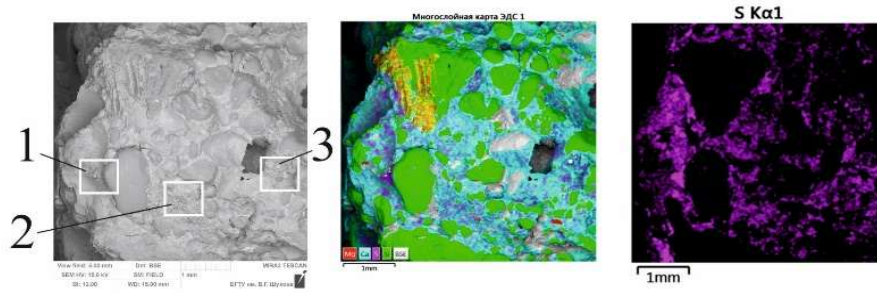
4.3.3 Электронно-микроскопические исследования зонального развития сульфатной коррозии

Накопление и распределение по глубине образцов продуктов сульфатной коррозии цементного камня диагностировалось при помощи картирования корродированных участков размером 5x5 мм (от поверхности вглубь образца). Участки для сканирования выбирали в местах наибольшего скопления продуктов сульфатной коррозии. Микроснимки поверхностных корродированных участков образцов бетона позволили установить особенности коррозионных процессов в сульфатных средах при отсутствии ионов магния (рисунок 4.21–рисунок 4.26). По данным [25, 60, 61] чем выше концентрация Na_2SO_4 (более 1 %) и меньше трехкальциевого алюмината в вяжущем, тем относительно больше в нем образуется гипса и меньше гидросульфоалюмината кальция. В этой связи можно предполагать, что при испытаниях в 1,5 %-ном растворе Na_2SO_4 в цементном камне идет образование преимущественно гидросульфоалюмината кальция и меньше гипса. Однако следует учесть, что по данным электронной микроскопии представить целостную картину образования продуктов коррозии довольно сложно, так как результаты исследований предоставляют информацию выборочно, а не интегрально.

В корродированной зоне образца (20 % известняка) (рисунок 4.21) на глубине ≈ 1 мм выявлено скопление крупных пластинчатых кристаллов гипса размером ≈ 20 мкм с незначительным количеством волокнистых кристаллов этtringита, толщиной 0,05–0,1 мкм и длиной до 5-10 мкм, осажженных в зоне контакта с кварцевым песком. При дальнейшем продвижении вглубь образца, на расстоянии $\approx 2,2$ мм от поверхности обнаружены скопления тонковолокнистого этtringита, в виде агрегатов, наподобие свернутого в клубок войлока, размером ≈ 50 мкм. Вокруг растущих агрегатов этtringита внутри цементной матрицы располагаются «раздробленные» фрагменты гидросиликатов кальция. На глубине около 4 мм выявлены скопления этtringита в виде игольчатых друз размером 10-25 мкм,

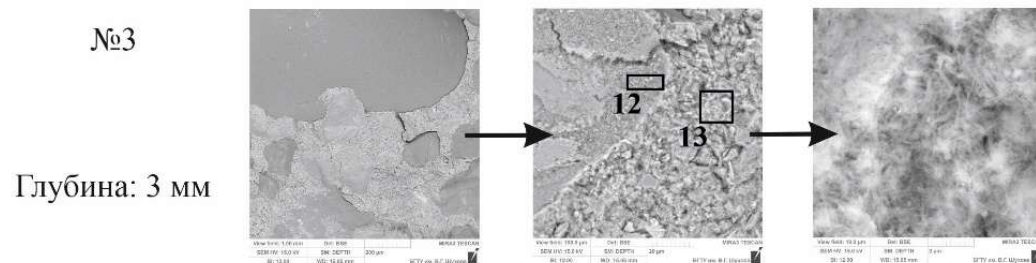
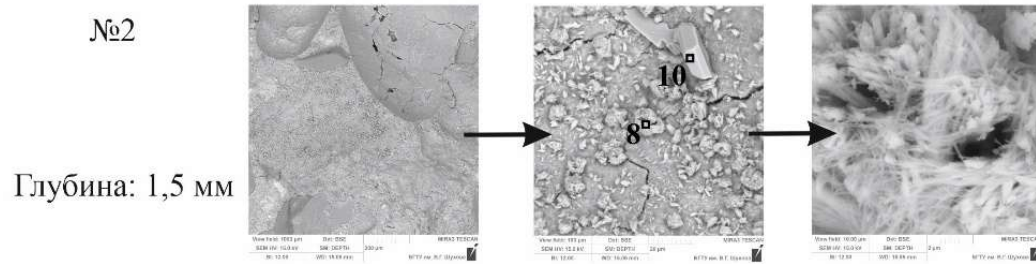
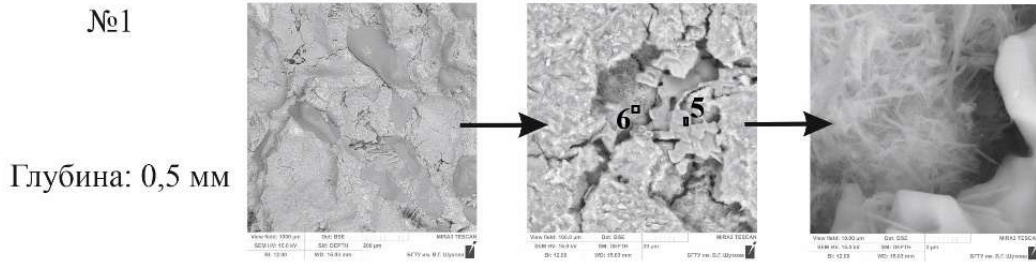
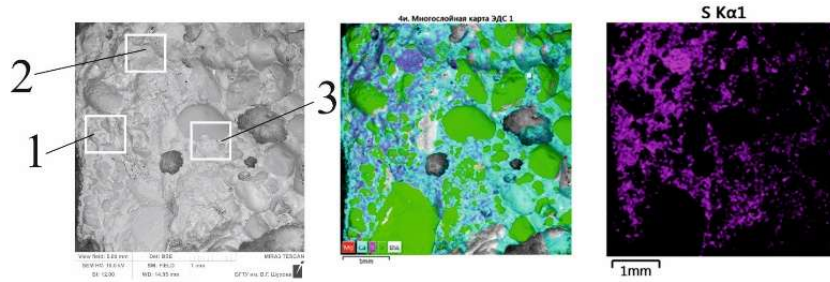
кристаллы толщиной 0,1-0,4 мкм и длиной до 20 мкм отличаются более четкой иглообразной формой.

Повышение дозировки известняка до 40 % и 70 % незначительно отражается на результатах электронно-микроскопических исследований. В корродированном слое образца (40 % известняка) (рисунок 4.22) на глубине 0,5 мм (№ 1) обнаружены скопления пластинчатых кристаллов гипса размером 15-20 мкм с хаотичными краями. Вокруг кристаллов гипса располагаются нитевидные частицы этtringита наноразмерного уровня, сплетенные в «войлокоподобные» агломераты. Образование сульфата и гидросульфатоалюмината кальция сопровождается растрескиванием гидросиликатной связки. На глубине 1,5 мм (№ 2) обнаружен сектор, покрытый отдельными «пучками» волокнистого этtringита. На удалении ≈ 3 мм CSH-фаза практически «прошита» наноразмерными волокнами гидросульфатоалюмината.



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
2п. 13	2.42	37.07				0.80		22.60		37.10					
2п. 14	3.55	47.65			0.51	5.86		9.01		32.67			0.76		
2п. 17	5.55	53.69			0.85	5.66		7.57		26.68					
2п. 18	7.11	47.94		0.42	2.04	9.84		3.39	0.24	28.08			0.93		
2п. 20	6.10	41.26			0.68	4.26		9.27		20.43				5.47	12.52
2п. 21	4.03	52.75			5.64	0.30		9.93		26.80			0.56		
2п. 22	4.81	58.68			5.08	0.40		8.21		22.30			0.53		

Рисунок 4.21 – Микроструктура корродированной зоны бетона (20 % известнякового наполнителя), 12 мес, 1,5-й р-р Na₂SO₄

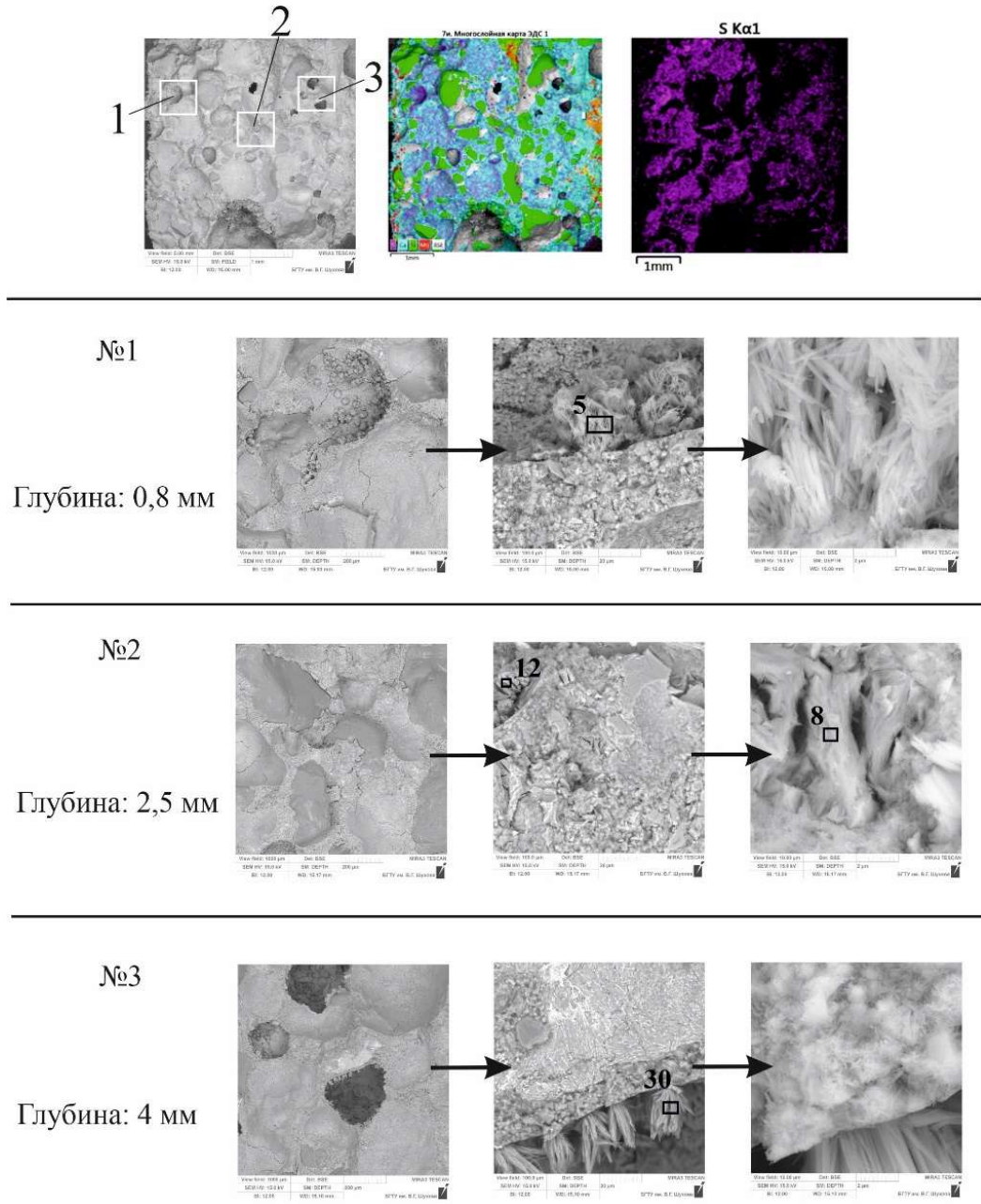


Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
4и. 5	4.20	52.64				0.26		19.11		23.79					
4и. 6	2.00	40.44			0.75	3.93		5.14		46.31			1.44		
4и. 8	5.37	57.01			5.10	0.82		8.62		22.65			0.42		
4и. 10	2.98	49.86				0.29		0.21		46.66					
4и. 12	5.27	49.81	0.95	3.26	6.78			4.44	0.41	27.56	0.28		1.24		
4и. 13	5.51	47.94		1.73	1.68	9.16		1.14		30.95			1.88		

Рисунок 4.22 – Микроструктура корродированной зоны бетона (40 % известнякового наполнителя), 12 мес, 1,5-й р-р Na₂SO₄

На основе электронно-микроскопических исследований корродированной зоны образца (70 % известняка) (рисунок 4.23) на глубине 0,5-0,8 мм (№ 1)

выявлено очаговое скопление волокнистых агломератов этtringита, прикрепленных к гидросиликатной основе, занимающих область диаметром приблизительно 200 мкм. На последующих участках сканирования (на глубине около 2,5 мм и 4 мм) выявлены кристаллы этtringита различной морфологии.



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
7п. 5	5.00	52.40			0.43	5.86		7.30		29.01					
7п. 8	3.61	54.92		12.77	6.33	0.44		5.14		14.41	0.95	0.88	0.54		
7п. 12	3.86	50.88			5.76	0.60		10.48		28.41					
7п. 30	4.11	55.94			5.73	0.34		9.02		24.86					

Рисунок 4.23 – Микроструктура корродированной зоны бетона (70 % известнякового наполнителя), 12 мес, 1,5-й р-р Na₂SO₄

Достаточно интересны друзы иглообразного этtringита (размером около 25 мкм), расположенные по периметру поры (№3, глубина ≈ 4 мм), прикрепленные к гидросиликатной матрице. Подобные скопления, растущие в свободном пространстве поры, в меньшей степени вызывают внутренние напряжения в цементном камне.

Рассмотрим особенности фазового состава и морфологии продуктов сульфатной коррозии в образцах с кварцевым наполнителем (рисунок 4.24).

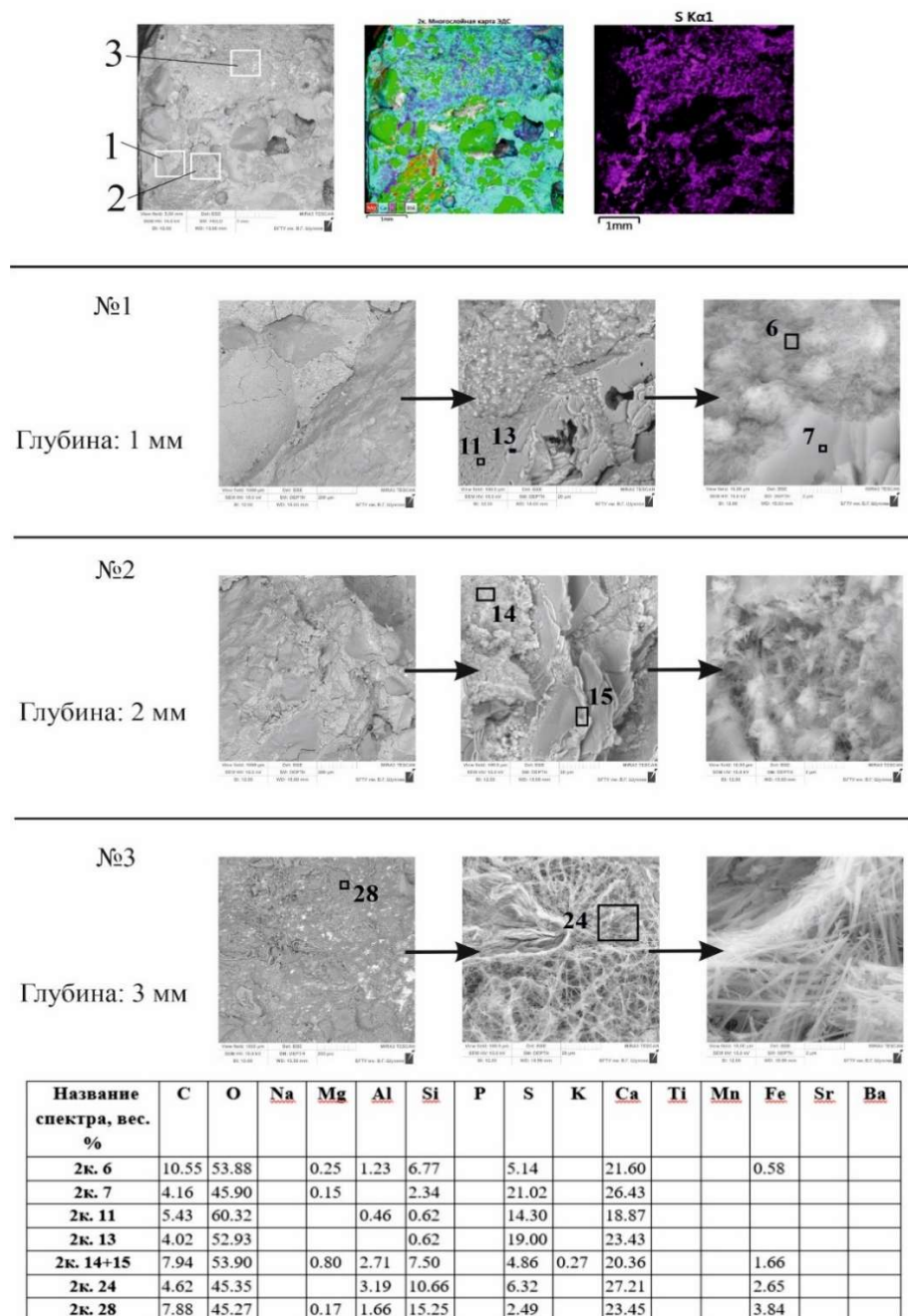


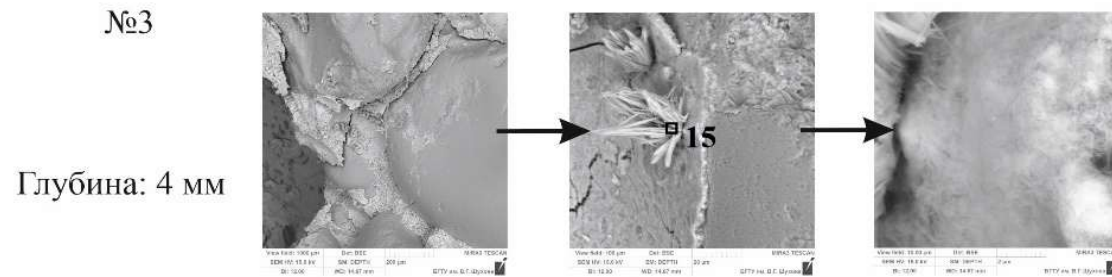
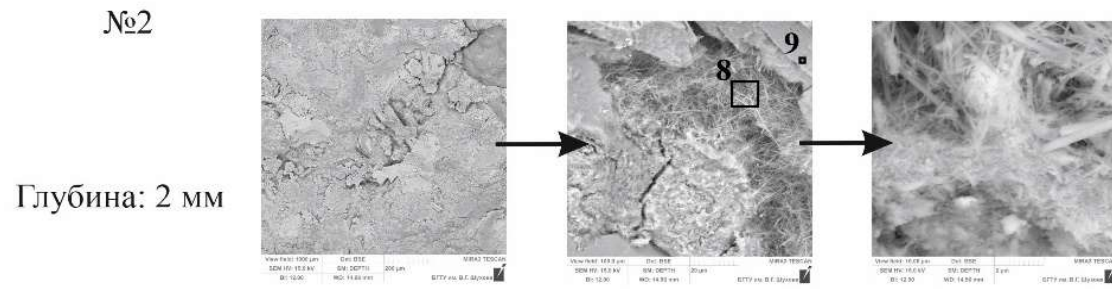
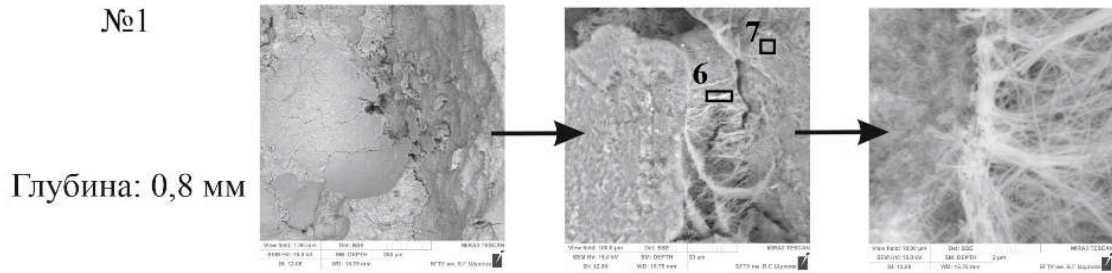
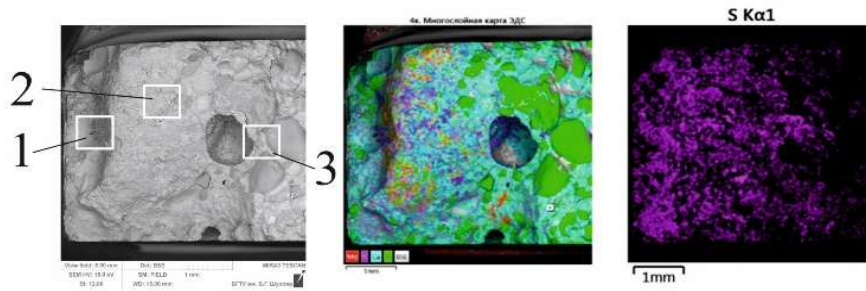
Рисунок 4.24 – Микроструктура корродированной зоны бетона (20 % кварцевого наполнителя), 12 мес, 1,5-й р-р Na_2SO_4

На глубине 1 мм образца (20 % микрокварца) (№ 1) в контактной зоне с кварцевым песком выявлен кристаллический гипс пластинчатой формы, осажженный по краям поры (рисунок 4.24). На глубине 2 мм (№ 2) обнаружены крупные кристаллы гипса с нитевидными кристаллами этtringита. В зоне глубиной 3 мм выявлены скопления волокнистых кристаллов этtringита.

В образце (40 % микрокварца) на глубине 0,8 и 2 мм (№ 1 и 2) цементная матрица «прошита» тонкими волокнами этtringита наноразмерной толщины и локально выделяются очаги скопления (рисунок 4.25). Волокна этtringита спутанные, напоминающие войлок. На глубине 4 мм (№3) выявлены друзы иглообразных кристаллов этtringита с длиной кристаллов до 25 мкм.

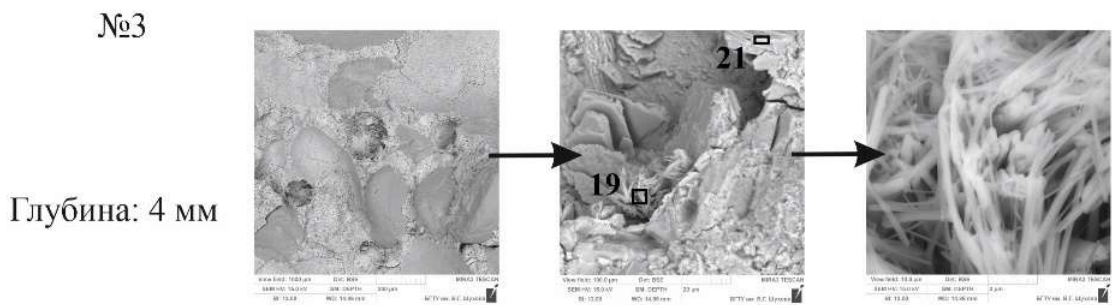
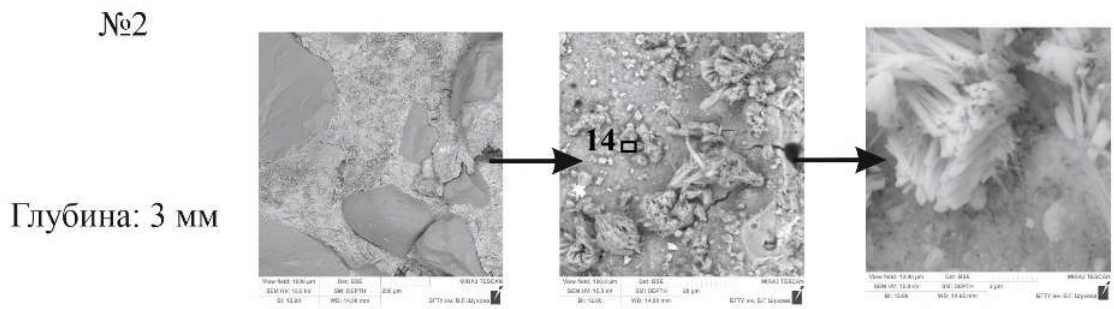
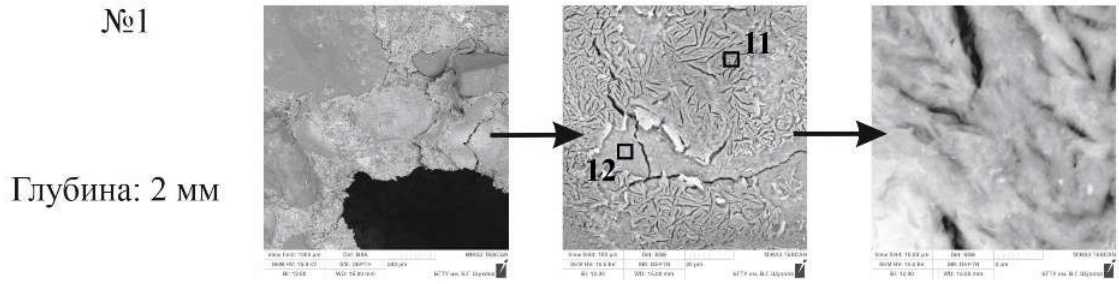
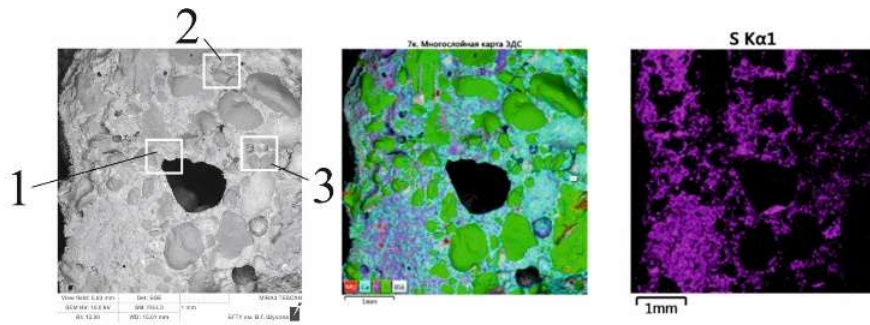
В образце (70 % микрокварца) (рисунок 4.26) прослеживается тонкий карбонизированный слой, состоящий из плотно сросшихся удлинённых кристаллов карбоната кальция. На глубине 2 мм обнаружен участок, отличающийся трещиноватой текстурой (поз.11), содержащий гидросульфат алюмината кальция, расположенной поверх плотного слоя CSH-фазы (поз.12). Далее на расстоянии 3 мм выявлен участок с хаотично расположенными друзами волокнистого этtringита, заполняющими поле цементной матрицы между частицами кварцевого песка. Далее вглубь до 4 мм и более очаговые скопления этtringита в основном преобладают. На поверхности всех образцов регистрируется тонкий слой наноразмерной толщины, состоящий из карбоната кальция.

При помощи картирования рассмотренных участков (5x5 мм) можно условно считать, что в образцах с 20 % наполнителя (тонкодисперсных микрокварца или известняка) в корродированной зоне идет более интенсивное накопление продуктов сульфатной коррозии по сравнению с составами с 40 и 70 % наполнителей. При этом по данным картирования отдельно взятых участков достаточно сложно установить приоритетное влияние вида минерального наполнителя.



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
4к. 6	8.65	51.34		0.47	2.68	7.15		5.08		23.55			1.08		
4к. 7	9.97	53.48		1.75	2.97	8.42		4.33	0.19	16.90			1.97		
4к. 8	4.75	55.47		0.16	3.20	1.74		7.67		23.44			3.57		
4к. 9	3.87	56.04			0.13	0.88		0.33		38.75					
4к. 15	3.79	51.88			5.53	1.06		9.73		28.01					

Рисунок 4.25 – Микроструктура корродированной зоны бетона (40 % кварцевого наполнителя), 12 мес, 1,5-й р-р Na₂SO₄



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
7к. 11	3.72	52.55		0.60	5.41	7.68		6.08	0.51	21.62			1.82		
7к. 12	5.13	51.38		0.21	1.31	12.26		1.81		27.35			0.56		
7к. 14	5.96	48.99			4.20	3.82		8.16		28.31			0.56		
7к. 19	4.87	55.46			5.20	0.97		8.84		24.66					
7к. 21	1.62	37.57			0.24	2.28				58.29					

Рисунок 4.26 – Микроструктура корродированной зоны бетона (70 % кварцевого наполнителя), 12 мес, 1,5-й р-р Na₂SO₄

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что продуктами коррозии цементной матрицы в растворе сульфата натрия являются этtringит и двухводный гипс, дифракционные максимумы которых слабо выделяются интенсивностью на фоне пиков гидратных фаз цементного камня и минералов заполнителей (рисунок 4.27 а, б).

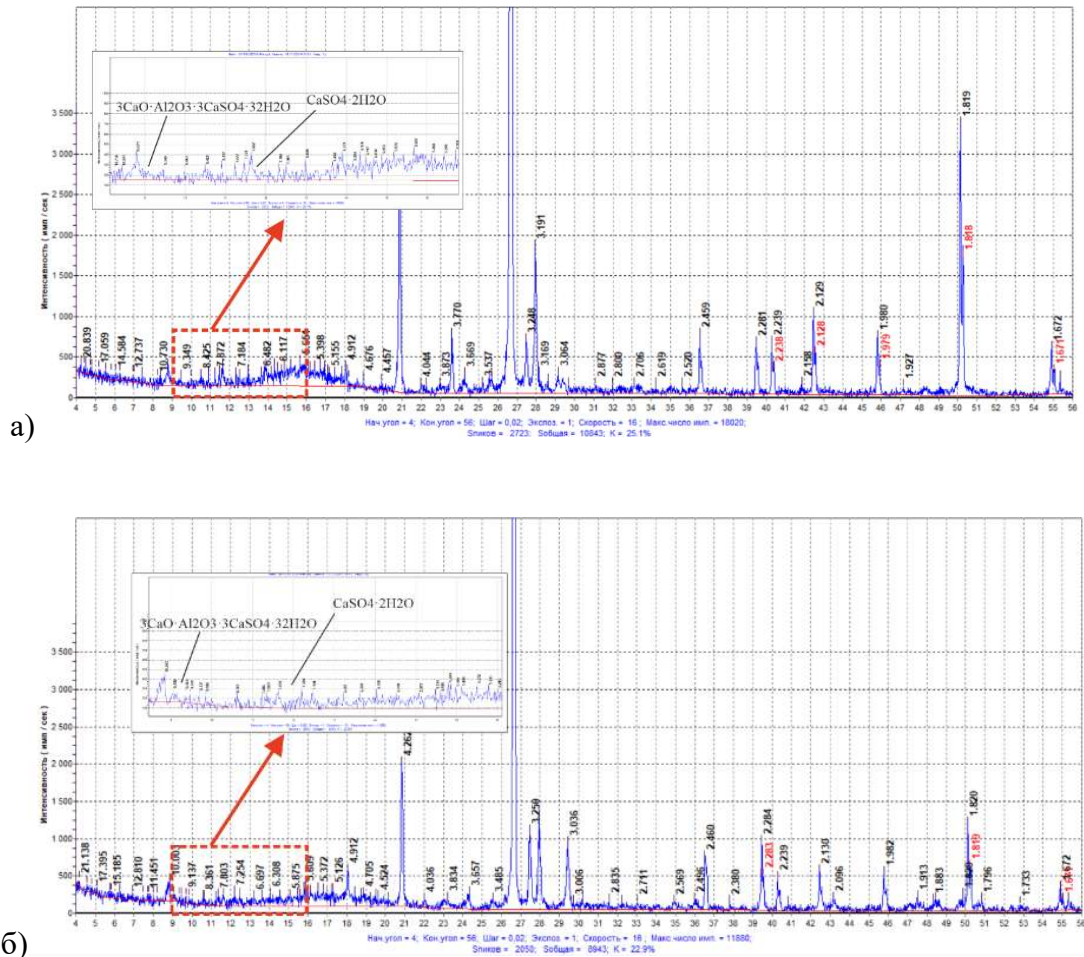


Рисунок 4.27 – Рентгенограммы продуктов коррозии бетона с кварцевым (а) и известняковым наполнителем (б): 1,5 %-й р-р Na_2SO_4 , 12 мес

По результатам исследований представлена зональная модель сульфатной коррозии (рисунок 4.28). На поверхности регистрируется карбонизированный слой бетона, представленный карбонатом кальция (зона I). Далее идет зона сульфатной и сульфоалюминатной коррозии, где осаждается двухводный гипс и гидросульфоалюминат кальция (зона II). Основная масса гипса кристаллизуется ближе к поверхности. Характерной формой кристаллов гипса являются пластинчатые образования. Условием для осаждения из раствора кристаллов гипса

является присутствие большого количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за счет пролонгированных реакций гидратации алита и диффузии из глубинных частей бетона. На более глубоком участке образование кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ снижается, а усиливается образование в твердой фазе кристаллов гидросульфатоалюмината кальция, количество которого зависит от содержания гидроалюминатных фаз в цементной матрице, концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др. Этрингит кристаллизуется в виде нитей, волокон различного размера, образующих агломераты в виде «паутины» или «войлока». А также образует иглы, зачастую связанные в друзы. Вблизи поверхности кристаллизуется тонковолокнистый этрингит, а далее в глубине образца – преимущественно игольчатый. Далее вглубь следует зона выщелачивания (III). Границы зон носят достаточно условный характер, так как они постоянно трансформируются в результате постепенного продвижения коррозии вглубь бетона. В связи с неплотной и неоднородной структурой исследуемых образцов бетона участки осаждения гипса и этрингита распространяются неравномерно.

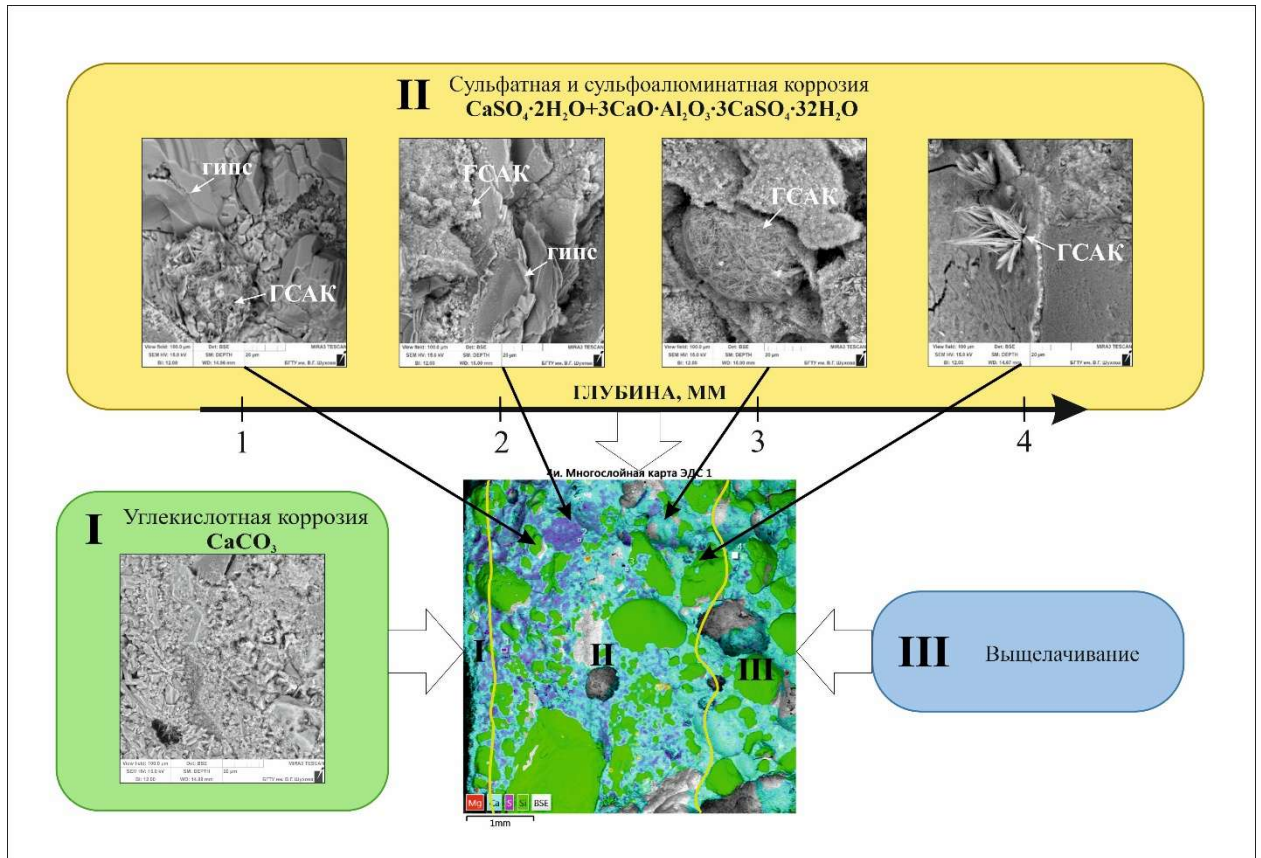


Рисунок 4.28 – Зональная модель сульфатной коррозии: I -углекислотная коррозия (CaCO_3); II – сульфатная и сульфоалюминатная коррозия ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$); III – выщелачивание.

Вопрос о формах и размерах кристаллов этtringита детально рассмотрен в работе Самченко С.В. [87, 88, 107]. Интересным показателем является взаимосвязь морфологии кристаллов этtringита с расположением относительно поверхности образца: вблизи поверхности кристаллизуется тонковолокнистый этtringит, а далее в глубине образца – преимущественно игольчатый. По-видимому, это связано с условиями образования этtringита, а именно с концентрацией гидроксида кальция. В приповерхностной корродированной зоне, где концентрация гидроксида кальция снижается за счет осаждения гипса и выщелачивания, что благоприятно сказывается на растворимости гидроалюминатных фаз, этtringит кристаллизуется рассредоточенно, занимая свободное пространство. При интенсивном поступлении ионов SO_4^{2-} образуется большое количество зародышей, которые начинают быстро расти, что и приводит к появлению войлокоподобной структуры этtringита. В глубине образца в

насыщенной гидроксидом кальция жидкой фазе, где снижается растворимость гидроалюминатной фазы и испытывается недостаток ионов SO_4^{2-} , образование этtringита идет на поверхности твердой фазы. Образуется игольчатая морфология этtringита с лучевым расположением кристаллитов. Работа сил давления, оказываемая растущими кристаллами, направляется на поверхности, в которые упирается кристалл. Большое влияние оказывает длительность процессов образования этtringита. Давление расширения, связанное с ограничением свободного пространства, отражает лишь часть, возникающую вследствие фактора насыщения.

Согласно наиболее распространенной гипотезе, при высокой концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе цементного камня в силу ничтожной равновесной растворимости гидроалюминатов сульфалюминат кальция образуется путем непосредственного присоединения ионов SO_4^{4-} и молекул воды к твердому гидроалюминату, т. е. путем реакции в «твердой фазе». Объем последней при этом значительно увеличивается. Это создает в цементном камне большие растягивающие напряжения, которые и разрушают его. Если же концентрация гидроксида кальция в воде незначительна, гидроалюминаты имеют существенную равновесную растворимость по глинозему и извести, поэтому гидросульфалюминат образуется в растворе «через жидкую фазу» и в «неопасной форме» и не вызывает деструктивных напряжений. Следует отметить, что возможность образования комплексных соединений в цементах, в частности гидросульфалюмината кальция, непосредственно в твердой фазе вообще ставится под сомнение.

Рассмотрим причину того, почему гидросульфалюминат кальция, образовавшийся в условиях существенной равновесной растворимости гидроалюминатов, не вызывает коррозии цементов, тогда как кристаллизация его в среде, содержащей насыщенный раствор гидроксида кальция, вызывает возникновение больших растягивающих напряжений и разрушение цементного камня. При этом есть предположение, что образование гидросульфалюмината

кальция происходит во всех случаях в жидкой фазе с последующим выпадением его в осадок.

Рассмотрим кристалл, растущий при постоянной температуре из раствора в направлении препятствия. Рост кристалла будет происходить свободно до тех пор, пока его растущая грань не достигнет поверхности препятствия. С этого момента кристалл будет оказывать (и испытывать) кристаллизационное давление, величина которого в общем случае равна:

$$\Delta p = \frac{RT \ln \beta}{V} \quad (4.1)$$

где Δp – давление кристаллизации, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, V – молярный объем кристалла, β – степень пересыщения раствора по отношению к кристаллу.

Свободная энергия данного кристалла будет выше, чем свободно растущего, и будет равна:

$$(\Delta G)^{\Delta p} = (\Delta G)^0 + \int_1^{\Delta p} \Delta V \cdot d(\Delta p) \quad (4.2)$$

Здесь $(\Delta G)^{\Delta p}$ – свободная энергия кристалла, оказывающего кристаллизационное давление Δp , $(\Delta G)^0$ - то же свободно растущего кристалла, ΔV – изменение мольного объема при кристаллизации, Δp - давление кристаллизации.

Известно, что

$$\Delta G = -RT \ln \alpha \quad (4.3)$$

где α - активность раствора, пропорциональная растворимости кристаллической фазы.

Так как $(\Delta G)^{\Delta p} > (\Delta G)^0$, $\alpha^{\Delta p} > \alpha^0$, т. е. кристаллы, оказывающие кристаллизационное давление, будут иметь повышенную растворимость. Участки кристаллов с повышенной свободной энергией и соответственно растворимостью располагаются в непосредственной близости от препятствия, так как давление, возникающее при росте новой твердой фазы, имеет незначительную зону действия и быстро убывает с удалением от точки приложения нагрузки. При наличии массообмена между растущими кристаллами, что возможно лишь при наличии в жидкой фазе всех компонентов, необходимых для образования твердой фазы, рост

кристаллов, оказывающих кристаллизационное давление, прекратится за счет роста не оказывающих его. Этим объясняется то, что образование гидросульфоалюмината кальция при наличии существенной равновесной растворимости исходных алюминатных фаз не вызывает коррозии цементных материалов.

При наличии в жидкой фазе насыщенного раствора гидроксида кальция равновесная растворимость алюминатов по глинозему – важнейшему компоненту гидросульфоалюмината – будет очень низкой и массообмен между различными центрами роста кристаллов последнего будет практически отсутствовать, поэтому возможен рост кристаллов комплексной соли, оказывающих (и испытывающих) кристаллизационное давление.

4.4 Выбор математических моделей для кривых скорости прохождения УЗ-импульса в образцах, твердевших в различных средах

Ультразвуковая диагностика требует регулярных испытаний, в результате чего образуются большие массивы данных, нуждающиеся в обработке и систематизации. Для выявления закономерностей между развитием процессов коррозии у разных образцов и математического описания результатов испытаний могут служить линии тренда, создаваемые силами программы Microsoft Excel и представленные полиномиальной или степенной функциями.

Полиномиальная линия тренда эффективно применяется для моделирования сложных нелинейных процессов, демонстрирующих чередование восходящих и нисходящих движений. Это особенно ценно при работе с большими массивами данных, где наблюдаемая величина отличается высокой волатильностью. Ключевой характеристикой полинома является его степень, которая напрямую связана с количеством экстремумов на графике. Так, квадратичный полином (степени 2) всегда описывает параболу и имеет один экстремум. Кубический

полином (степени 3) может иметь до двух экстремумов, а полином четвертой степени – до трех.

Можно повышать степень полинома до 6. Это усложняет уравнение, увеличивает количество вершин у кривой, повышает значение показателя R^2 . Полином описывает лучше зависимости, когда данные меняются скачкообразно. Подобные изменения экспериментальных данных наиболее характерны для процессов коррозии бетона. С ростом степени полинома точность возрастает, и вид кривой лучше отражает процессы коррозии.

Степенная линия тренда оптимальна для аппроксимации данных, связанных зависимостью, которая в логарифмических шкалах принимает линейную форму. Она моделирует соотношение вида $y = a * x^b$. Важно отметить, что она не характеризуется постоянной скоростью роста; скорость роста является переменной и зависит от показателя степени b .

Оценка надежности линии тренда осуществляется с помощью величины достоверности аппроксимации, или коэффициента детерминации, обозначаемого как R^2 . Данный показатель считается высоконадежным, когда его значение приближается к единице, что сигнализирует о том, что модель объясняет почти всю дисперсию данных вокруг среднего значения. Расчет R^2 базируется на дисперсионном разложении:

$$R^2 = 1 - (RSS/TSS) \quad (4.4)$$

где TSS представляет собой сумму квадратов отклонений наблюдаемых значений от их среднего, а RSS – сумму квадратов отклонений предсказанных моделью значений от наблюдаемых.

Этот механизм позволяет оценить, насколько хорошо модель объясняет вариацию данных относительно простого использования среднего значения. Однако критически важно понимать его ограничения:

- коэффициент чувствителен к выбросам: даже один аномальный пункт данных может существенно повысить или понизить значение R^2 .

- коэффициент не определяет причинно-следственную связь: высокий R^2 не означает, что изменение одной переменной автоматически означает изменение другой; он лишь указывает на силу корреляции в рамках выбранной модели.

- хотя R^2 широко используется для нелинейной регрессии, его интерпретация может быть не столь однозначной, как для линейных моделей. Для полиномиальных регрессий высокий R^2 может быть достигнут за счет избыточной сложности модели (переобучения), когда она начинает описывать не только закономерность, но и статистический шум в данных.

Ниже приведены полиномы разных степеней по данным УЗ для одних и тех же образцов бетона (рисунок 4.29-4.30).

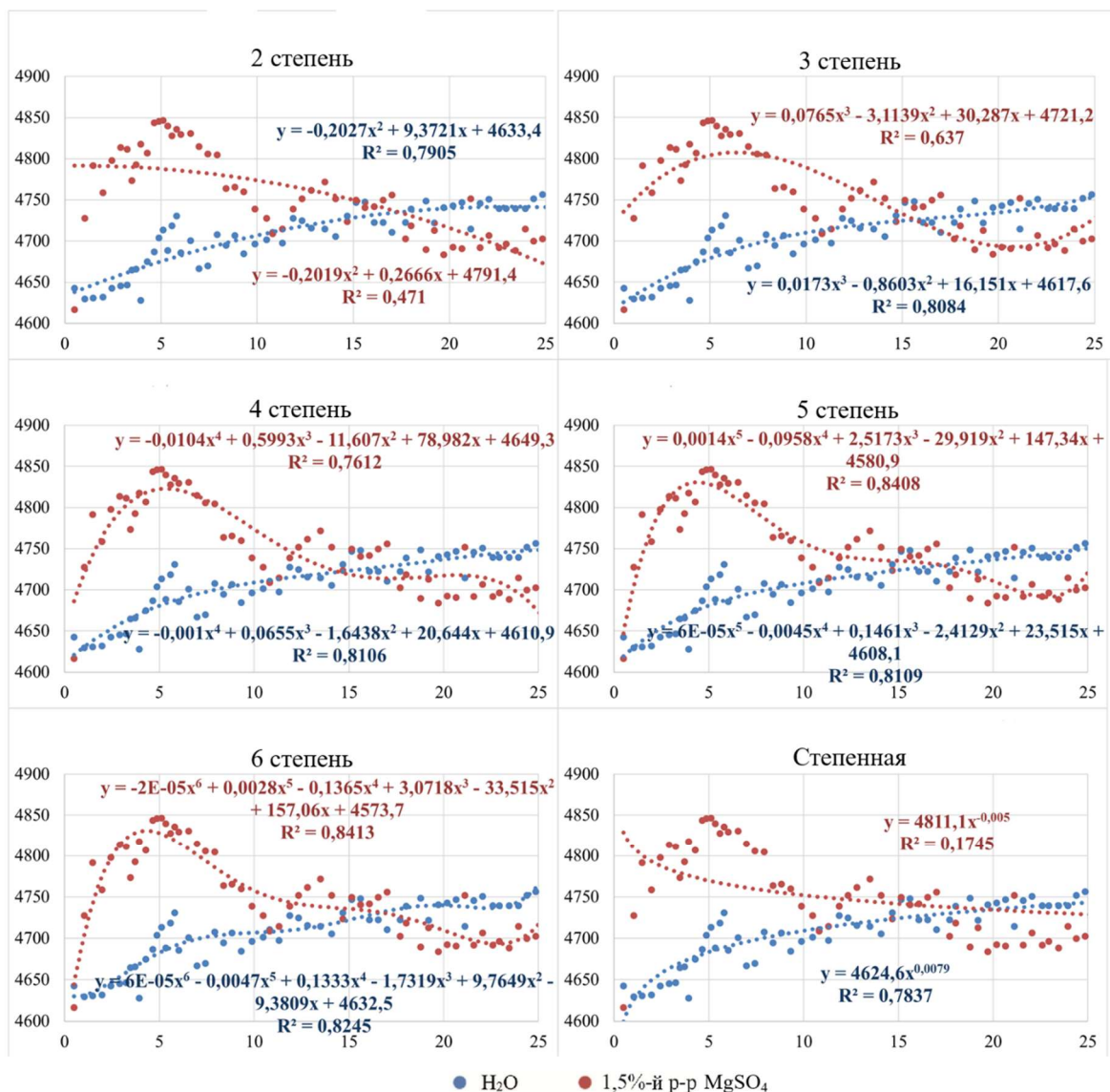


Рисунок 4.29 – Сравнение линий тренда в виде полиномиальных и степенной функции (на примере образца с 70 % микрокварца)

Стоит обозначить разницу между рисунком 4.29 и рисунком 4.30: на первом линии тренда представлены строго до момента окончания наблюдения, а на втором – продолжены еще на 4 мес, образуя прогнозную часть. Как мы видим, прогноз очень чувствителен к смене функции и степени полиномиальной, и в разных графиках он может быть прямо противоположным, несмотря на то, что строится по одним и тем же данным (как, например, в графиках 5 и 6 степеней (рисунок 4.30)). Прогнозирование линий трендов имеет смысл, если они имеют монотонно возрастающую зависимость, в противном случае они не имеют практической ценности.

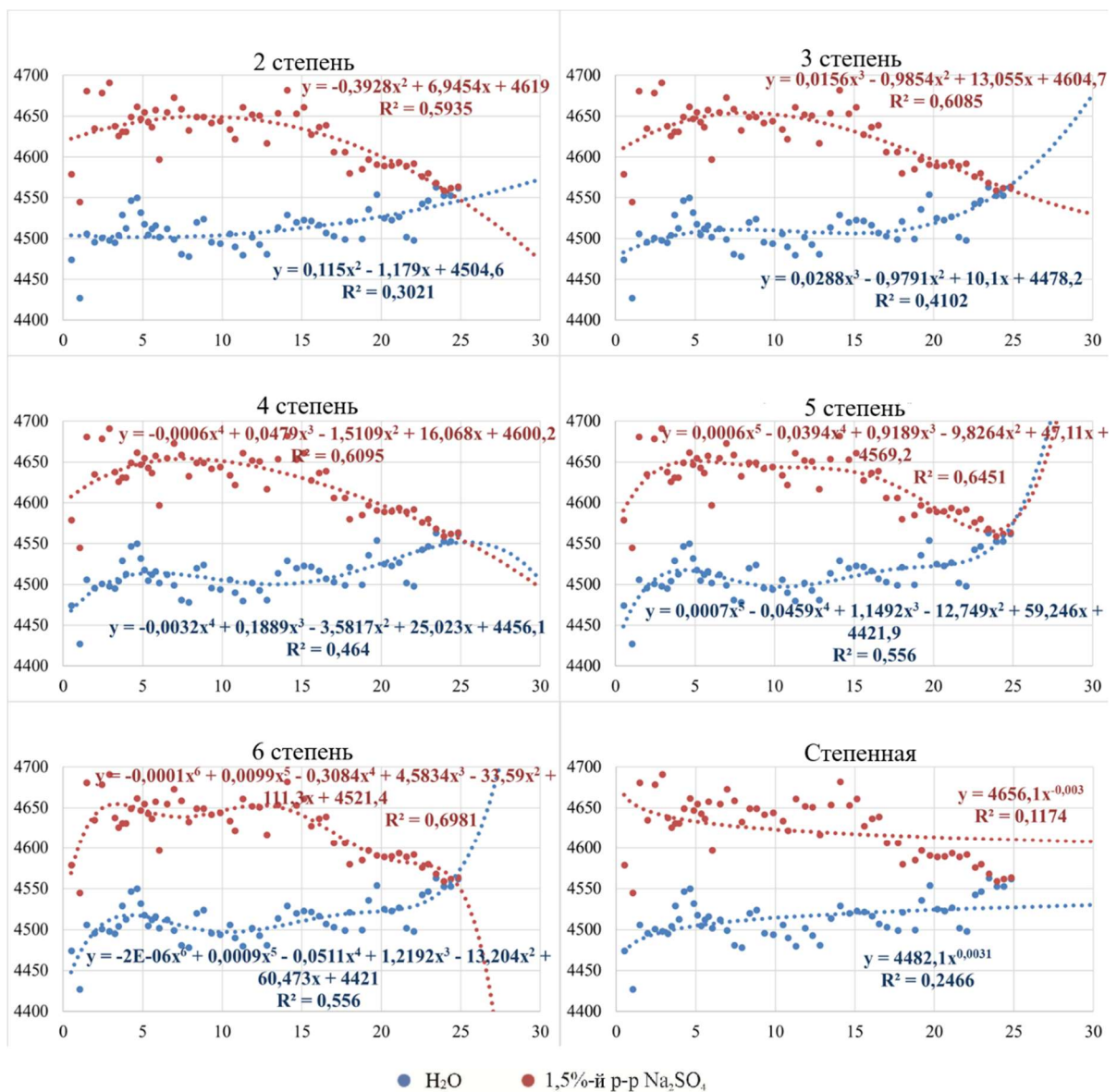


Рисунок 4.30 – Сравнение линий тренда в виде полиномиальных и степенной функции (на примере образца с 70 % известняка)

Что касается линии тренда, относящейся к графику образцов нормального твердения, то повышение степени и, как следствие, количества экстремумов в графиках не играет большой роли, так как никаких особенных изменений в показателях при хранении в воде нет. Несмотря на наименьший коэффициент детерминации, наиболее согласующаяся с теоретическими данными об изменении прочности бетона в воде функция – степенная, так как она в полной мере отражает период набора прочности и время, следующее за ним, не отклоняясь на выбросы показаний. А в случае с набором данных без множества видимых отклонений, как, например, у образца водного твердения на рисунке 4.29, разница между всеми видами полиномиальных и степенной будет не особенно заметна. Это же показывает и R^2 , который в минимальном значении равен 0,7837, а в максимальном – 0,8245, что составляет разницу всего 5,2 %.

С образцами из агрессивных сред ситуация прямо противоположная. Протекание коррозионных процессов зависит от многих переменных, поэтому в каждом образце процессы изменения прочности будут строго индивидуальны. Именно поэтому в данном случае большую роль будет играть количество экстремумов, ведь с помощью них будут подсвечены изменения, происходящие в образце из-за воздействия на него агрессивных сред. Следовательно, степенная функция наименее всего подходит под данный тип образцов как наименее чувствительная ко всем колебаниям. На обоих рисунках этот тип линии тренда по данным образца из агрессивной среды начинается с наивысшей точки и идет по нисходящей траектории, не отражая ни период набора прочности, ни ее колебания в результате протекания процессов коррозии в теле бетона. Другое дело – полиномиальная функция, которая в большей степени следует за теми изменениями, которые происходят в образце. Повышение степени полиномиальной будет улучшать подбор модели, описывающей набор данных. На графиках, представленных на рисунках 4.29 и 4.30, с увеличением степени полиномиальной функции повышался и коэффициент детерминации: на рисунке 4.29 – от 0,471 до 0,8413, что составляет разницу 78,6 %, на рисунке 4.30 – от 0,5935 до 0,6981, что составляет разницу 17,6 %.

Подбор степени полиномиальной функции должен осуществляться сугубо индивидуально к каждому набору данных в зависимости от поставленной задачи и требуемой точности отображения изменений. Если мы оценим визуально разницу между полиномами 2 и 6 степеней (рисунок 4.31), то увидим, что векторы на этих графиках от точки полинома, соответствующей максимальному значению скорости УЗ, до окончания периода наблюдений практически полностью совпадают. Отличие заключается лишь в количестве вершин линии тренда и, соответственно, в точности модели. Поэтому если стоит задача лишь проследить общую траекторию происходящих изменений, то полиномиальной 2-й степени будет вполне достаточно.

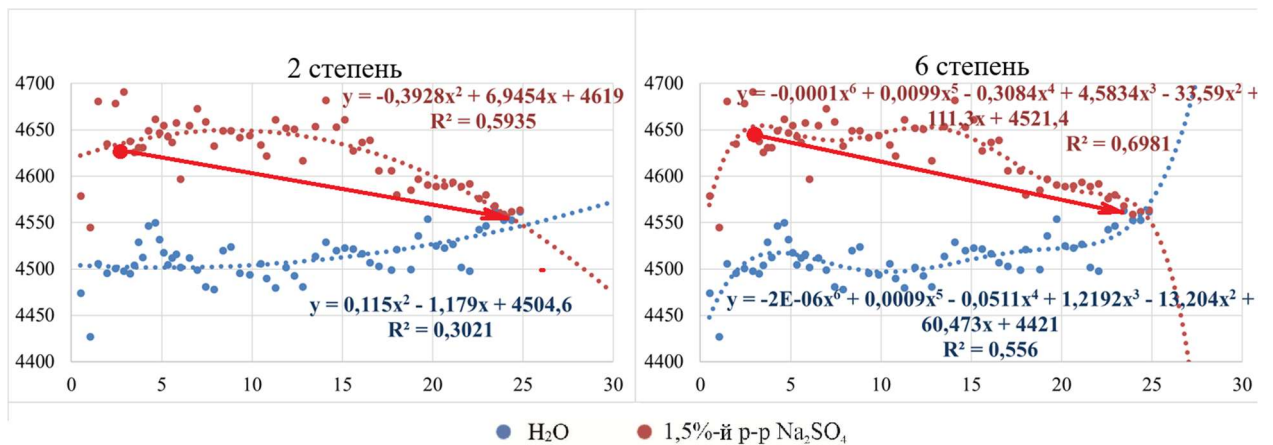


Рисунок 4.31 – Сравнение линий тренда в виде полиномиальных 2 и 6 степеней на примере графика образца с 70 % известняка

Следует обратить внимание на еще один частный случай, представленный на рисунке 4.32. На нем представлены графики с полиномиальными 5 и 6 степеней, траектория которых совпадает полностью, а коэффициент детерминации равен соответственно 0,8408 и 0,8413, что составляет разницу 0,05%. В связи с малой разницей усложнять уравнение не имеет смысла, а значит можно ограничиться полиномиальной 5-й степени.

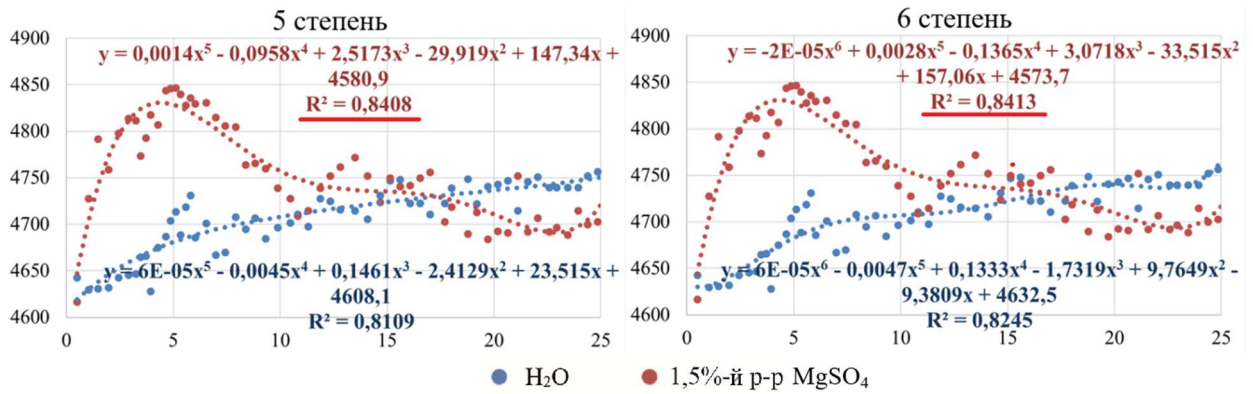


Рисунок 4.32 – Сравнение линий тренда в виде полиномиальных 5 и 6 степеней на примере графика образца с 70 % микрокварца (р-р сульфата магния)

Надежность полученных моделей следует проверять по критериям Фишера. Для оценки данного критерия используется следующее уравнение:

$$F = \frac{R^2}{1-R^2} * \frac{n-k-1}{k} \quad (4.5)$$

где R^2 – коэффициент детерминации, n – количество наблюдений, k – число объясняющих переменных.

Результат сравнивается с табличным значением критерия Фишера из таблиц распределения Фишера:

$$F > F_{1-\alpha}(k, n - k - 1) \quad (4.6)$$

где α – уровень значимости, $\nu_1 = k$ и $\nu_2 = n-k-1$ – степени свободы.

Например, для графика 5 степени с рисунка 4.30 это F будет равен:

$$F = \frac{0,6451^2}{1-0,6451^2} * \frac{56-5-1}{5} = 7,13 \quad (4.7)$$

Табличное значение для соответствующих степеней свободы 2,41, то есть, $7,13 > 2,41$, что говорит о надежности модели в целом.

Выводы по главе:

– применение тонкодисперсных наполнителей в бетонах с низким расходом вяжущего позволяет добиться существенного снижения В/Ц на 23,5–40 % в зависимости от дозировки тонкодисперсного наполнителя (20-70 %). При этом вид наполнителя не оказывает заметного влияния на водоредуцирующую способность суперпластификатора, но играет значительную роль в процессах

структурообразования цементной матрицы бетона. С ростом дозировок тонкодисперсных наполнителей от 20 до 70 % прочность бетона возрастает;

– влияние микронаполнителя на прочностные показатели бетона связаны с его электроповерхностными свойствами, дозировкой, величиной В/Ц. При увеличении карбонатного микронаполнителя с 20 до 70 % прочность бетона возрастает: сцепление известняка с матрицей обеспечивается взаимодействием отрицательных гидросиликатов кальция (С-S-H) с положительными центрами CaCO_3 . Микрокварц, также отрицательно заряженный, ослабляет сцепление, поэтому при его дозировке 55–70% прочность почти не меняется;

– роль электрокинетических факторов в коррозионной деградации пористых бетонов с малым расходом цемента является второстепенной. На первый план выходят прочность сцепления между наполнителем и цементной матрицей. Применение известнякового наполнителя в большей степени, чем кварцевого, способствует повышению коррозионной стойкости бетона за счет электроповерхностного взаимодействия между частицами известняка и гидросиликатами кальция цементной матрицы;

– ввод минеральных тонкодисперсных наполнителей в состав бетонной смеси в количестве 20, 40 и 70 % (взамен крупного и мелкого заполнителей) усиливает водоредуцирующее действие суперпластификаторов (на 24–41 %), что способствует формированию более плотной структуры, снижению проницаемости и росту коррозионной стойкости в агрессивных растворах сульфатов;

– с повышением дозировки микронаполнителей (в ряду 20–40–70 %) стойкость бетона с кварцевым наполнителем в растворе сульфата магния возрастала и составила: $K_{\text{ст}}^{12}=0,67-0,70-0,89$; с известняковым: $K_{\text{ст}}^{12}=0,77-0,94-0,97$. В менее агрессивном растворе сульфата натрия влияние дозировок минеральных наполнителей сказывалось слабее. Коэффициент стойкости в растворе сульфата натрия увеличивался по мере роста содержания порошковой части у образцов с кварцевым наполнителем: $K_{\text{ст}}^{12}=0,93-0,94-1,00$; с известняковым: $K_{\text{ст}}^{12}=0,86-1,11-1,03$.

– на основе электронно-микроскопических исследований разработаны зональные модели сульфатной и сульфатно-магнезиальной коррозии бетона, отражающие поэтапное развитие коррозии. Для каждой условной зоны продемонстрированы характерные продукты коррозии, представленные новообразованиями различных размеров и морфологии;

– установлено, что нарастание скорости УЗ-импульса в течение первых месяцев связано с развитием процессов уплотнения, а последующее снижение вызвано эффектом разрушения, обусловленное микротрещинообразованием. В качестве критерия предложено использовать интервал времени от начала испытаний до момента постоянного снижения скорости прохождения УЗ-импульса в образцах. Чем медленнее протекает коррозия, тем позднее сброс скорости. На этой основе выявлены более стойкие составы к коррозии: в растворе сульфата магния – с 40 % микрокварца и 70 % известняка, в растворе сульфата натрия – с 40 % микрокварца и 40-70 % известняка.

– установлено, что показатели коэффициентов стойкости ($K_{ст}^{12}$) в условиях сульфатной агрессии согласуются с данными скорости прохождения УЗ-импульса в возрасте 12 мес. В более продолжительные сроки ранжирование составов по стойкости может измениться. Поэтому при использовании в качестве критерия коэффициента стойкости, необходимо с осторожностью следовать результатам краткосрочных испытаний (до 1 года);

– выявлены различные кристаллические формы этtringита. Показано, что морфология кристаллов этtringита меняется в зависимости от расположения зоны кристаллизации: вблизи поверхности (0-2 мм) кристаллизуется тонковолокнистый этtringит, а в глубине образца (2-4 мм) – преимущественно игольчатый (толщиной 0,1-0,4 мкм и длиной до 25 мкм). Это связано с изменением концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе бетона и, соответственно, растворимости гидроалюминатных фаз. А также интенсивности поступления сульфат-ионов в зону реакции и длительности процессов;

– для математического описания результатов испытаний с помощью ультразвуковой диагностики можно использовать линии тренда, заданные при

помощи полиномиальной или степенной функции, а их надежность можно оценить при помощи величины достоверности аппроксимации R^2 . Наиболее адекватной функцией модели для образцов, твердевших в воде, является степенная, а для образцов из агрессивных сред – полиномиальная.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ БЕТОНОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

5.1 Влияние активной минеральной добавки золы-уноса на коррозию бетонов с низким расходом вяжущего в растворах сульфатов натрия и магния

5.1.1 Коррозионная стойкость бетона, модифицированного добавками золы- уноса и СП

Целью данного этапа работы является исследование влияния активной минеральной добавки золы-уноса на коррозионную стойкость бетона с низким расходом вяжущего. Были изготовлены образцы бетона на портландцементе ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Осколцемент» с содержанием 20, 40 и 70 % золы-уноса ($S_{уд} = 2811 \text{ см}^2/\text{г}$). Характеристика золы приведены в главе 2. В качестве агрессивных сред использовали 1,5 %-ные растворы MgSO_4 и Na_2SO_4 . Составы исследуемых образцов бетона с золой-уноса представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Составы образцов

Доля золы	Ц:Щ:П:Д _м	Цемент, г	Гранит, г	Песок, г	Зола-уноса, г	СП %	Вода мл	В/Ц
20%	1:3,9:3,9:0,2	445	1735	1735	90	0,6	223	0,5
40%	1:3,8:3,8:0,4	445	1690	1690	180	0,6	223	0,5
70%	1:3,65:3,65:0,7	445	1625	1625	312	0,6	223	0,5

Периодические испытания на прочность образцов с добавлением золы-уноса проводились через 1, 3, 6 и 12 мес твердения в различных средах. Результаты испытаний представлены в таблице 5.2. Образцы бетона с добавкой золы-уноса при комнатной температуре твердеют медленно, поэтому в первые сроки твердения (1

мес) показывают незначительный прирост прочности. Величина показателя прочности связана с процентным содержанием введенной активной минеральной добавки. Через 1,5 мес твердения в воде прочность образцов с 20 % золы-уноса составила 71,8 % от прочности образцов с 40 % золы и 68,5 % от прочности образцов с 70 % золы. С увеличением длительности твердения (после 6 мес) прочность образцов бетона возрастает.

Таблица 5.2 – Прочность бетона с низким расходом цемента, модифицированного добавкой золы-уноса

Маркировка	Кол-во золы, %	Среда хранения, 1,5 %-й р-р	Предел прочности при сжатии R _{сж} в сроки, МПа				
			14 дней	1 мес	3 мес	6 мес	12 мес
23	20	H ₂ O	23,97	23,80	28,75	22,78	42,11
23м	20	MgSO ₄		27,45	29,03	27,65	33,29
23н	20	Na ₂ SO ₄		24,86	31,38	30,14	42,60
43	40	H ₂ O	30,73	30,53	31,66	38,18	53,89
43м	40	MgSO ₄		29,51	42,2	35,68	43,53
43н	40	Na ₂ SO ₄		20,08	47,94	46,48	55,50
73	70	H ₂ O	44,63	40,21	42,32	40,84	49,55
73м	70	MgSO ₄		26,09	49,78	37,17	51,65
73н	70	Na ₂ SO ₄		33,22	40,83	52,95	62,59

Перед каждым испытанием на прочность образцы подвергали визуальному осмотру, внешний вид образцов приведен на рисунках 5.1-5.2.

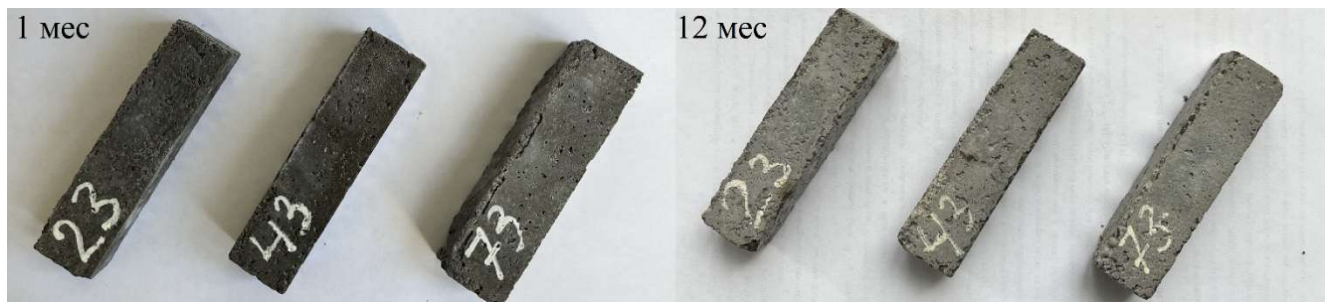


Рисунок 5.1 – Образцы 23 - 20% золы, 43 - 40% золы, 73 - 70% золы в 1,5-% р-ре MgSO₄ в возрасте 1 и 12 мес

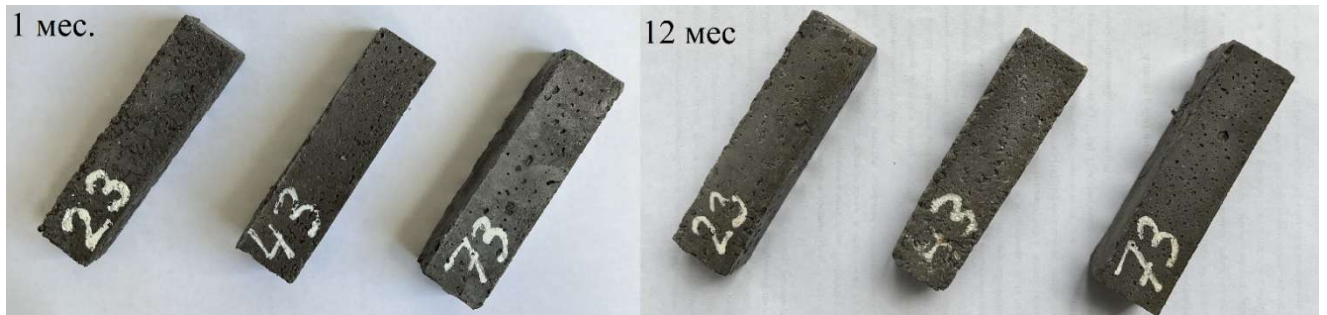


Рисунок 5.2 – Образцы 23 - 20% золы, 43 – 40 % золы, 73 – 70 % золы в 1,5-% р-ре Na_2SO_4 в возрасте 1 и 12 мес

Через 12 мес хранения образцов в растворе MgSO_4 наблюдалось выкрашивание продольных и поперечных рёбер балочек, поверхность образцов приобрела более светлый оттенок.

Для оценки влияния дозировок золы-уноса на коррозионную стойкость бетона с низким расходом вяжущего рассчитывали коэффициенты стойкости. Приведенные данные (рисунок 5.3) убедительно показывают, что зола-уноса повышает химическую стойкость бетона пропорционально содержанию добавки к цементу. Коэффициенты стойкости образцов возрастали с повышением дозировки золы и составили в растворе сульфата магния: $K_{\text{ст}}=0,79$ (20 %)– $0,80$ (40 %)– $1,04$ (70 %); в растворе сульфата натрия: $K_{\text{ст}}=1,01$ (20 %)– $1,03$ (40 %)– $1,26$ (70 %).

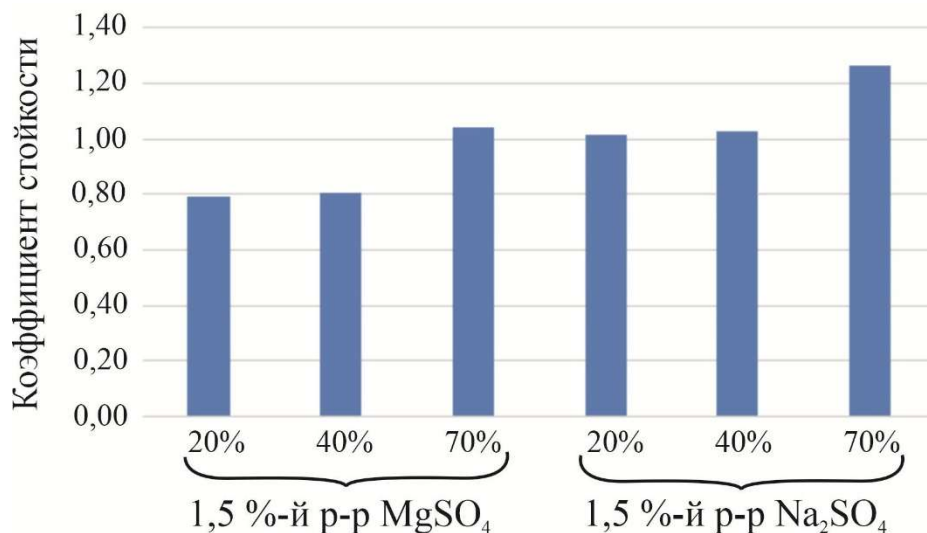
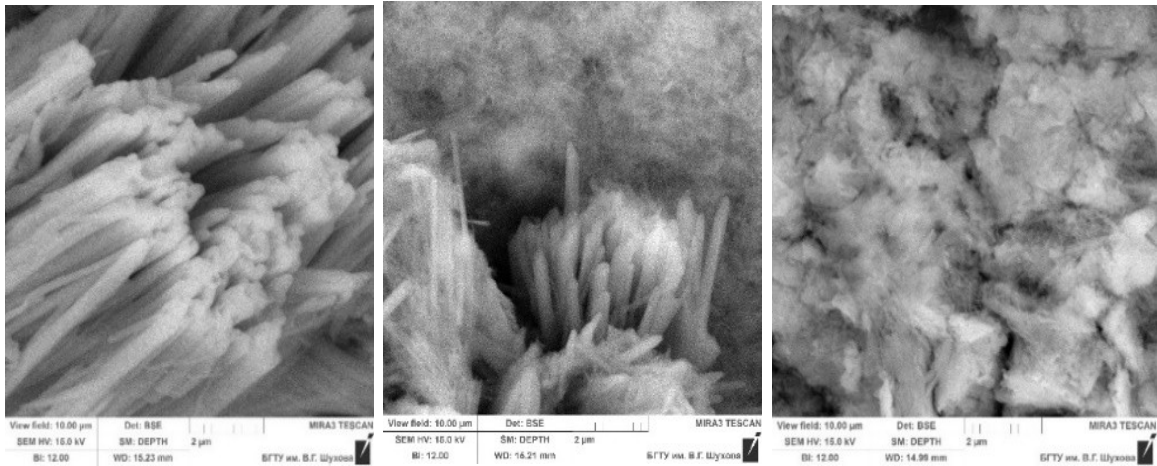


Рисунок 5.3 – Диаграммы значений $K_{\text{ст}}$ образцов с 20, 40 и 70 % золы

Столь различная стойкость образцов объясняется влиянием ряда факторов. Зола, обладая высокой активностью, связывает выделяющуюся при гидролизе

свободную известь с образованием низкоосновных волокнистых гидросиликатов кальция, оказывая тем самым большое влияние на пористость материала. При введении золы в состав бетона и сокращении расхода заполнителей дополнительно оптимизируется микроструктура цементной матрицы за счет повышения ее однородности и плотности, что обуславливает повышение стойкости композита против сульфатной агрессии. Немаловажным фактом повышенной сульфатостойкости бетона с золой-унос является то, что с повышением дозировки последней снижается концентрация свободного гидроксида кальция, что способствует образованию гидросульфоалюмината кальция в неопасной форме и тем самым обеспечивает повышенную стойкость золо-цементного камня к действию сульфатов. Это подтверждается результатами электронной микроскопии (рисунок 5.4). При использовании низкой дозировки золы-уноса (20 %) свободная известь в твердеющем портландцементе связывается в значительно меньшей степени и длительно находится в свободном состоянии. Поэтому эффективность влияния золы на сульфатостойкость снижается.

При помощи электронной микроскопии установлено, что при сульфатной коррозии бетона, модифицированного золой, размеры кристаллов этtringита зависят от дозировки золы. Чем больше дозировка золы, тем мельче кристаллы этtringита, они становятся более тонкими и короткими. При максимальной дозировке золы 70 % размеры кристаллов этtringита достигают наноразмерного уровня, а этtringит выступает как армирующий элемент ослабленной структуры, пронизывающий C-S-H фазу (рисунок 5.4).



Р

и

Более низкая стойкость при действии растворов сульфата магния обусловлена принципиально отличающимся фазовым составом новообразований в цементном камне, а также тем, что коррозионное разрушение цементной матрицы происходит не только под воздействием сульфат-ионов, но и за счет обменных реакций ионов магния с ионами кальция, входящими в структуру цементного камня. При этом развивается коррозия второго вида и разложение гидросиликатов происходит достаточно интенсивно независимо от их основности.

4

5.1.2 Исследование кинетики коррозии бетона с добавкой золы-уноса ультразвуковым методом

Размеры кристаллов этtringита в зависимости от дозировки золы

В течение 24 мес также изучалась кинетика коррозии бетона, модифицированного добавкой золы-уноса посредством УЗ-диагностики. Результаты исследований, приведенные на рисунке 5.5, показывают, что при твердении в растворе сульфата натрия наблюдается более выраженный рост скорости УЗ-импульса в образцах с дозировкой золы 70 %, чем 20 %. При твердении в 1,5 %-ном растворе сульфата магния наблюдается большая амплитуда показателей скорости УЗ-импульса у образцов всех составов. Динамика изменения скорости УЗ-импульса зависит от трансформации в ходе коррозионного процесса структуры композита, связанной с доминированием параллельно протекающих

антагонистических процессов. С одной стороны – уплотнение структуры продуктами гидратации и новообразований (рост скорости), с другой – деструкция за счет появления микро- и макротрещин (спад скорости). При этом, по абсолютным значениям скорости УЗ четко прослеживается: чем выше дозировка золы, тем выше среднее абсолютное значение скорости, соответственно выше плотность образцов. А, как известно, плотность важный показатель химической устойчивости композита.

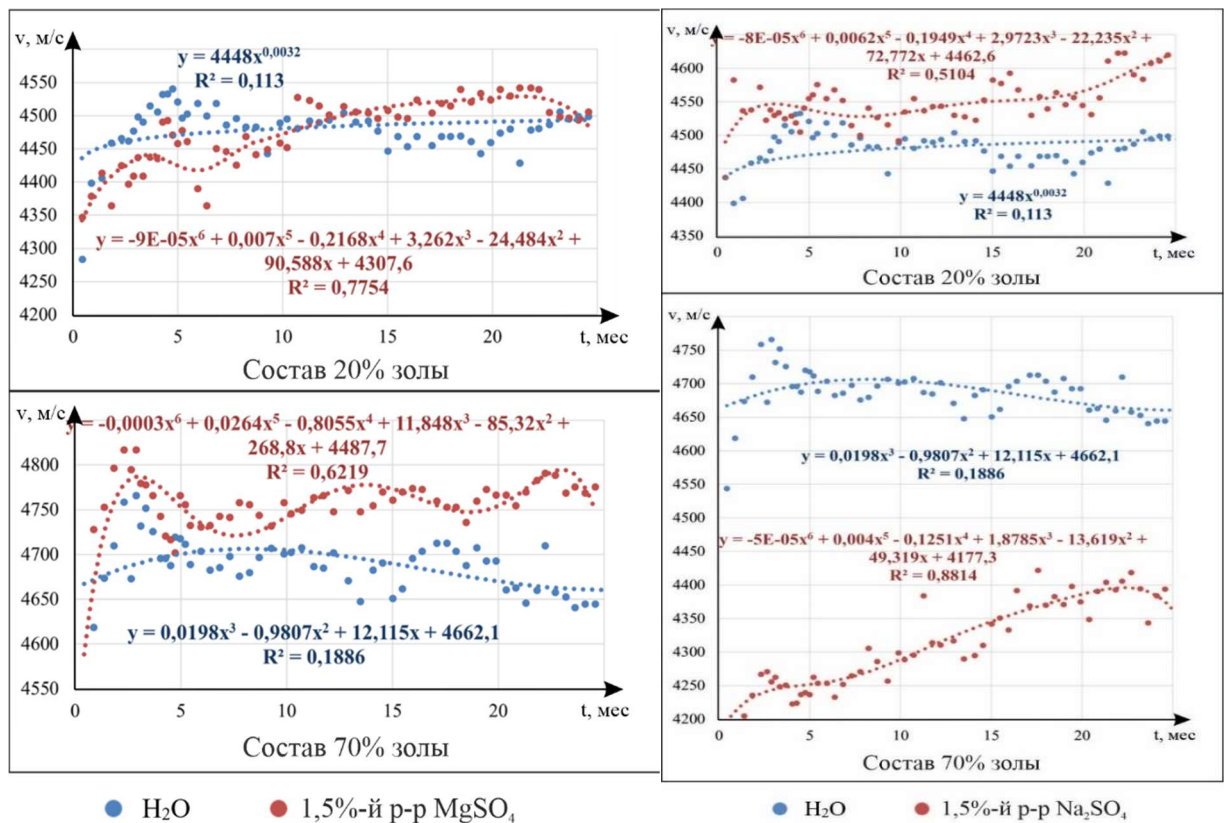


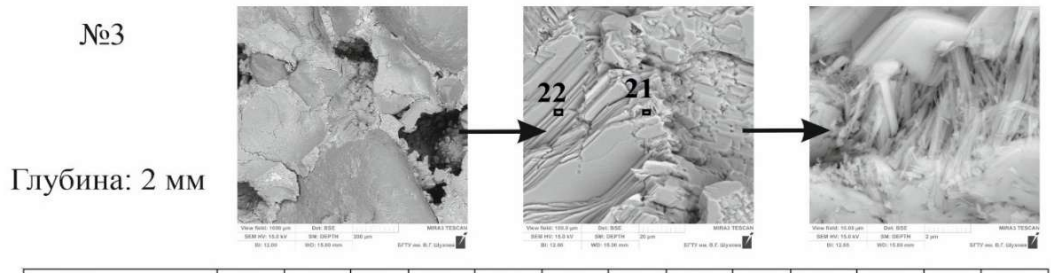
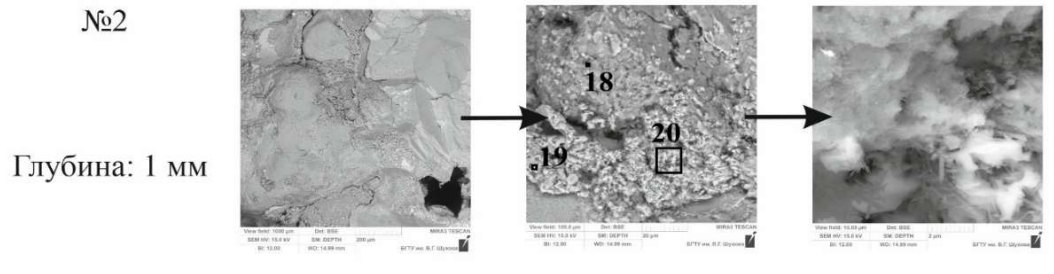
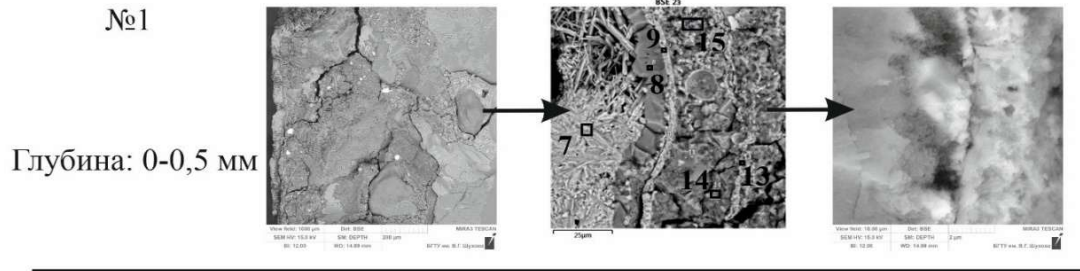
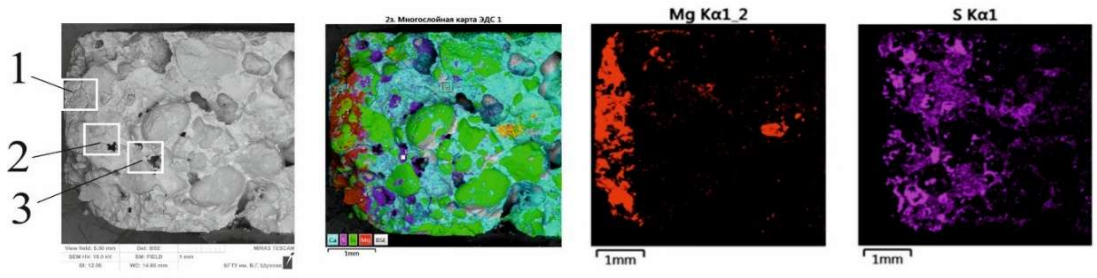
Рисунок 5.5 – Кинетика скорости прохождения УЗ-импульса в образцах, твердевших в растворах сульфата магния (а) и натрия (б)

Проверка математических моделей по критерию Фишера показала их надежность (на примере образца с 70 % золы из раствора сульфата магния ($F > F_{1-\alpha(k,n-k-1)}$; $8,1455 > 2,41$)).

5.1.3 Влияние золы-уноса на состав и морфологию продуктов коррозии

На основе анализа результатов электронной микроскопии корродированной зоны образцов бетона (20 % золы) в растворах сульфата магния (рисунок 5.6) при помощи картирования элементов, выявлено, что продукты магниальной коррозии образуются в основном в приповерхностной зоне, которая к 12 мес испытаний распространилась на глубину около 1 мм (зона выделена красным цветом). А зона сульфатной коррозии располагается за ней на расстоянии от поверхности приблизительно 0,8-4 мм (зона выделена фиолетовым цветом). Наибольшее скопление гипса находится на участке 0,8-2 мм. Гипс кристаллизуется преимущественно в пластинчатой форме. Слой гидроксида магния на поверхности отсутствует, как результат недостаточного количества свободной извести из-за связывания ее золой с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция. На поверхности образцов образуется достаточно рыхлый карбонатный слой из кристаллов CaCO_3 игольчатой формы, прорастающих через слой гидросиликатов магния.

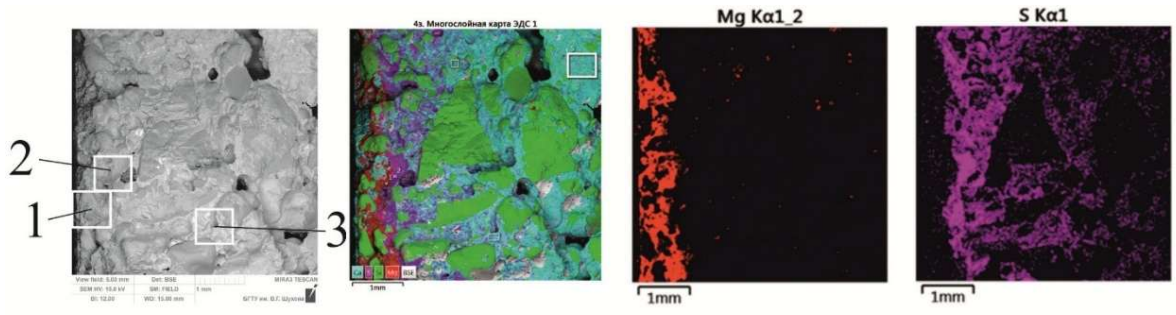
С увеличением дозировки золы (40 и 70 %) картина распределения продуктов коррозии сохраняется. Результаты исследования корродированной зоны образцов (40 и 70 % золы) свидетельствуют, что кристаллы гидросульфата алюмината кальция практически отсутствуют, при этом наблюдается образование кристаллов гипса преимущественно пластинчатой формы, которые заполняют многочисленные трещины и поры (рисунок 5.7-5.8), а также в виде микродисперсных частиц, тесно прорастающих CSH-фазой. Полученные данные говорят о том, что именно кристаллизация гипса и гидросиликатов магния являются причиной разрушения бетона с добавкой золы под воздействием сульфата магния. Отсутствие кристаллов гидросульфата алюмината кальция в продуктах коррозии приповерхностной зоны подтверждает его малую стойкость к действию магниальных солей.



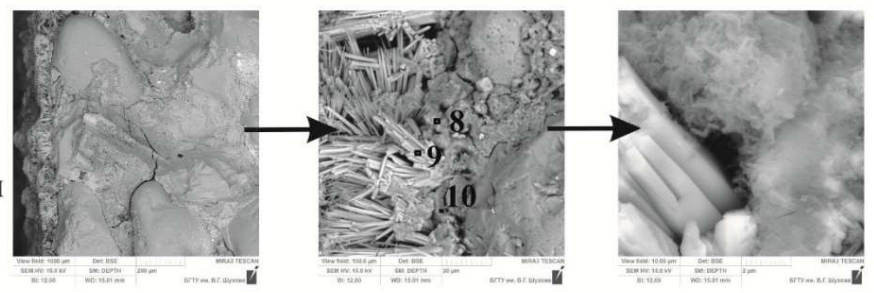
Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
2з. 7	13.71	52.52		0.36				0.19		33.22			
2з. 8	4.52	51.93		23.85		18.45		0.75		0.50			
2з. 9	10.05	48.48		0.96		0.47		0.32		39.72			
2з. 13	12.92	55.92		5.89	0.46	2.84		0.38		20.88			0.70
2з. 14	11.03	57.80		9.84	2.13	3.83		0.58		13.83			0.96
2з. 15	9.99	48.40		15.03	4.86	11.37		0.88	0.45	6.22	0.31		2.48
2з. 18	10.81	52.37		13.79	3.92	6.92		0.68		10.48			1.04
2з. 19	5.01	54.04		0.36	0.14	0.32		19.28		20.85			
2з. 20	5.85	55.29		2.52	0.67	0.47		16.58		18.63			
2з. 21	6.88	55.07			0.49	2.86		12.69		22.01			
2з. 22	5.38	60.41				0.35		16.32		17.54			

Рисунок 5.6 – Микроструктура корродированной зоны бетона (20 % золы), 12 мес., 1,5 %-й р-р MgSO₄

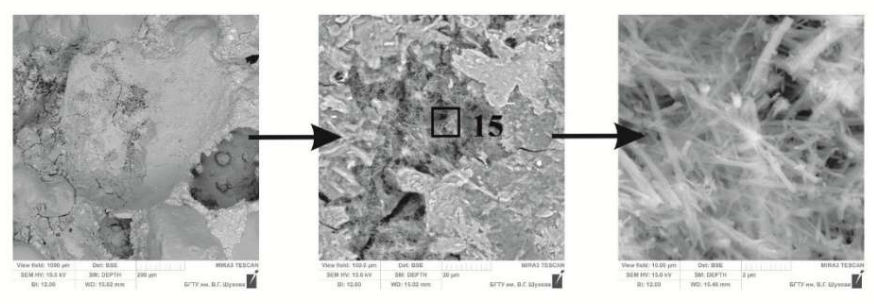
Интересно отметить, что с повышением концентрации извести (от 20 до 70 %) зона накопления продуктов сульфатной коррозии сужается, что прослеживается по данным картирования (рисунок 5.6-5.8).



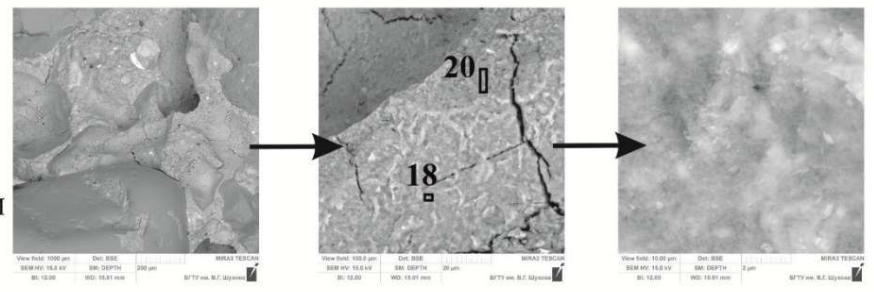
№1
Глубина: 0-0,5 мм



№2
Глубина: 1 мм

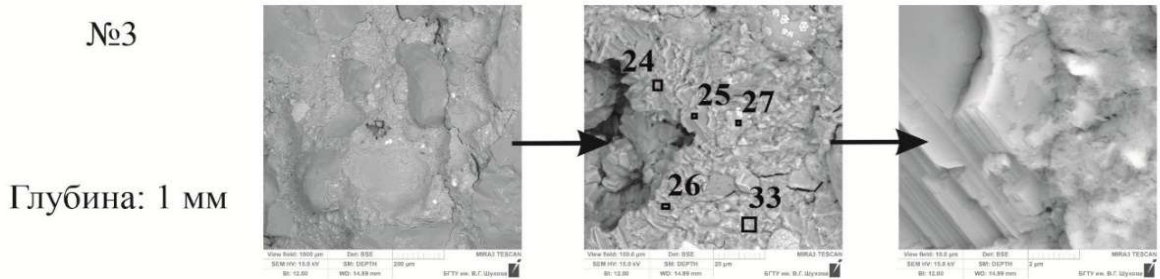
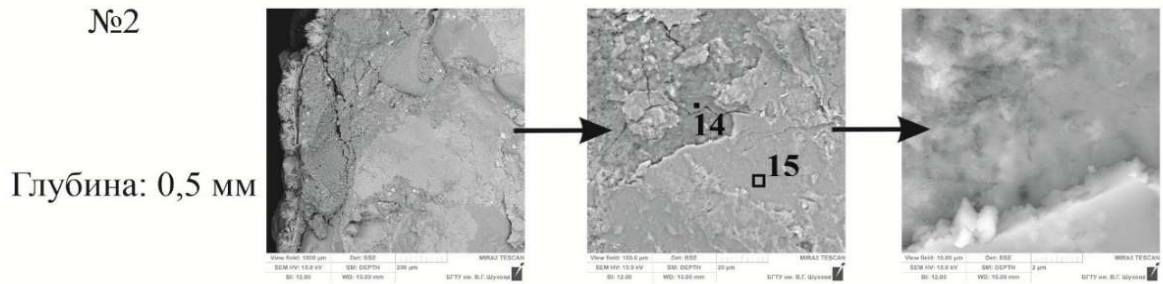
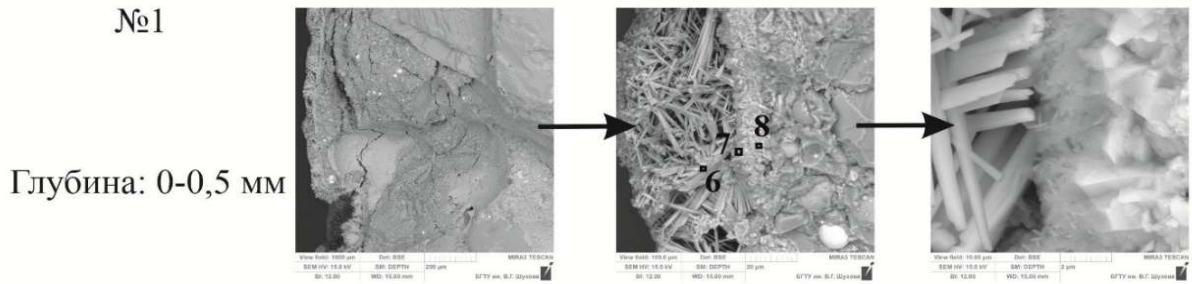
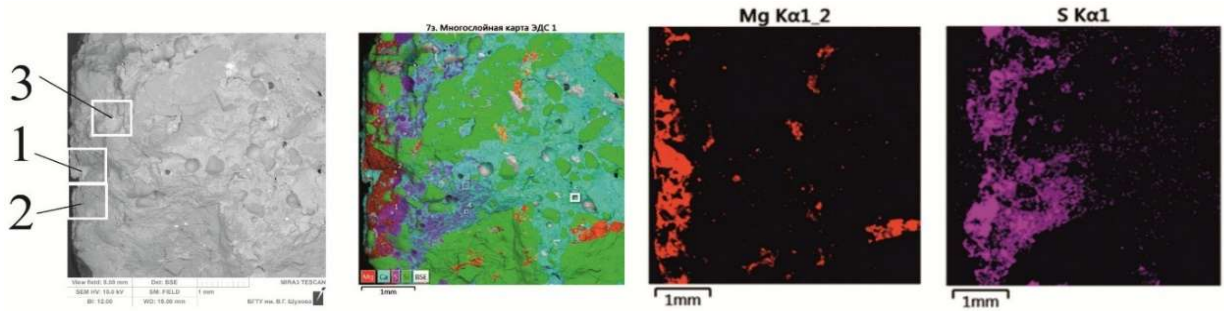


№3
Глубина: 2,5-3 мм



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
43. 8	14.92	48.38		19.40	0.49	14.76		0.57	0.33	1.13			
43. 9	5.60	43.01		1.00	0.20	2.54				47.65			
43. 10	10.32	55.74		17.97	0.54	11.99		0.39	0.16	2.88			
43. 15	6.00	52.99		25.22	4.22	7.01		1.69		1.81			1.06
43. 18	5.50	46.72		0.41	2.66	11.43		3.65		28.29			1.35
43. 20	7.70	53.52		0.63	4.31	10.37		2.93		19.56			0.98

Рисунок 5.7 – Микроструктура корродированной зоны бетона (40 % золы), 12 мес., 1,5 %-й р-р MgSO₄



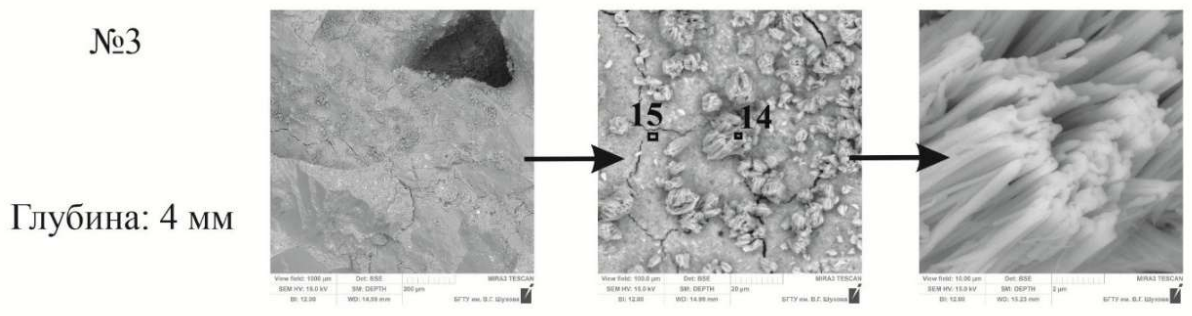
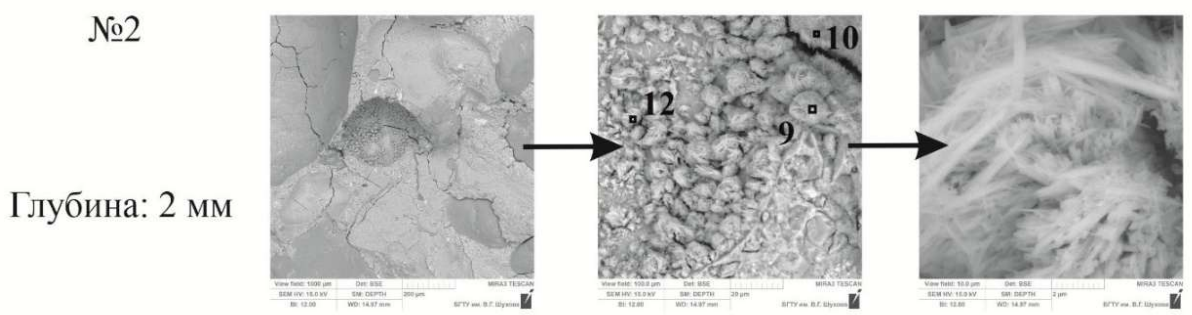
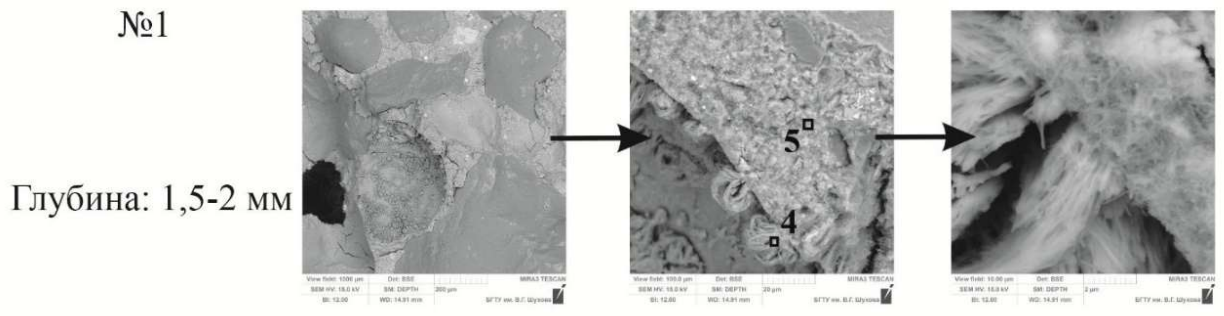
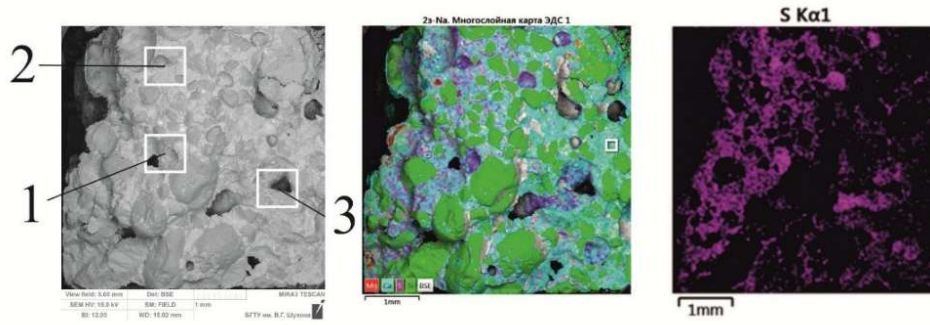
Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
7з. 6	10.22	46.87		1.26		0.60				41.06			
7з. 7	9.41	53.58		14.80		9.74		0.43		12.05			
7з. 8	13.01	46.89		0.65	0.20	0.40		0.25		31.10			7.48
7з. 14	6.71	54.11		17.39	1.52	15.24		0.73	0.14	3.33			0.83
7з. 15	4.82	57.00		0.89	1.36	1.86		16.35		17.73			
7з. 24	5.36	58.20				0.21		17.43		18.81			
7з. 25	5.95	54.52			0.29	0.93		18.02		20.30			
7з. 26	6.10	57.54			0.23	0.65		16.43		18.63			0.42
7з. 27	7.32	53.08		0.50	1.93	13.34		1.47		20.81			1.55
7з. 33	4.05	42.95		0.97	4.42	13.66		5.50	0.29	24.82	0.60		2.74

Рисунок 5.8 – Микроструктура корродированной зоны бетона (70 % золы), 12 мес, 1,5 %-й р-р MgSO₄

Результаты электронной микроскопии образцов мелкозернистого бетона с добавкой золы, хранившихся в растворе сульфата натрия приведены на рисунках 5.9-5.11. Наибольшее скопление продуктов сульфатной коррозии отмечается в слое толщиной около 2 мм. Следует отметить, что с ростом количества введенной золы, глубина поврежденного слоя уменьшается. Так с добавкой золы 70 % наибольшее скопление сульфатов в слое глубиной 2-2,5 мм, с добавкой 40 % – в слое 2,5-3 мм, с добавкой 20 % – в слое 3-4 мм. Основным продуктом коррозии является тонковолокнистый этtringит, зачастую образующий скопления в виде «пучков», локально распределенных в зоне коррозии.

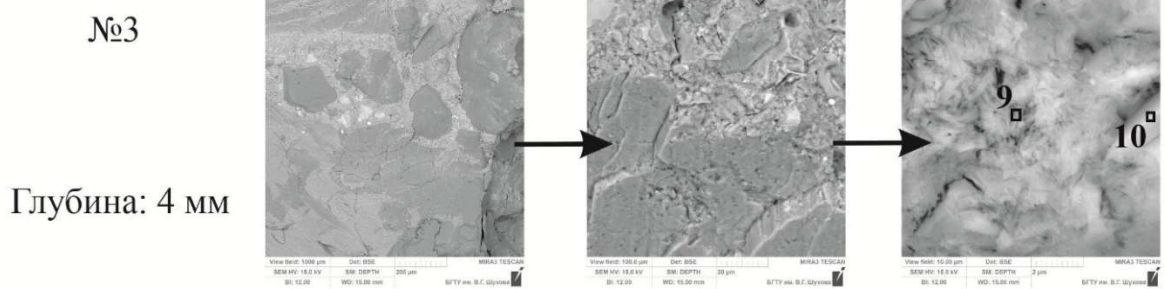
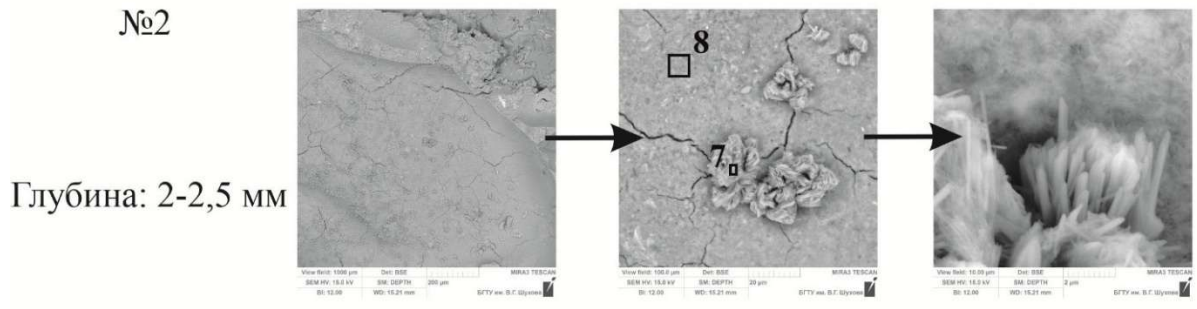
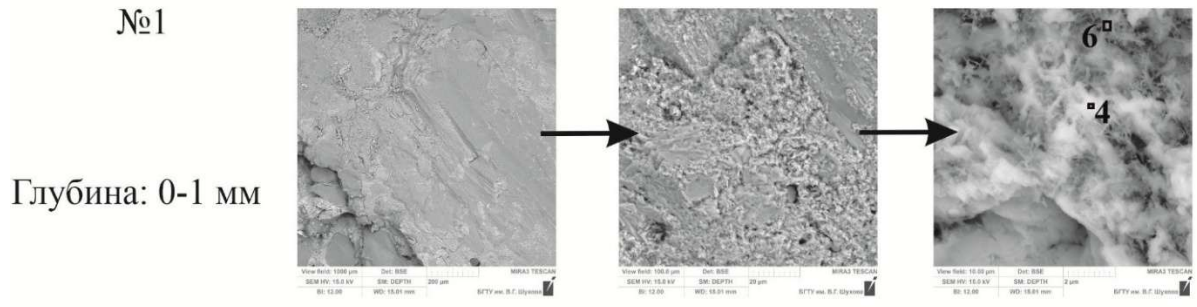
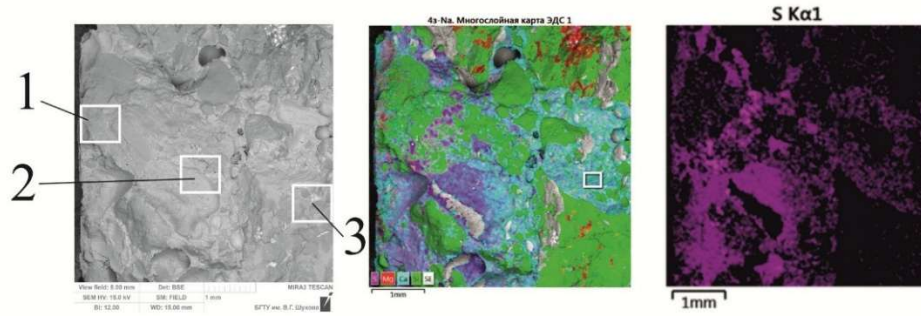
Как видно на рисунке 5.9 (золы 20 %) с продвижением вглубь образца от 1,5 до 4 мм габитус кристаллов этtringита мало меняется. Морфология кристаллов этtringита зависит от ряда факторов [88]: состава гидроалюминатной фазы, рН среды, концентрации сульфатного компонента и др. Указанные факторы отражаются на скорости зародышеобразования ГСАК и их дальнейшего роста, форме кристаллов.

В корродированной зоне (рисунок 5.11, поз. 9) на глубине 1-1,5 мм, где присутствует избыток сульфата кальция, совместно с этtringитом кристаллизуется микрокристаллический гипс, пронизывающий CSH-фазу.



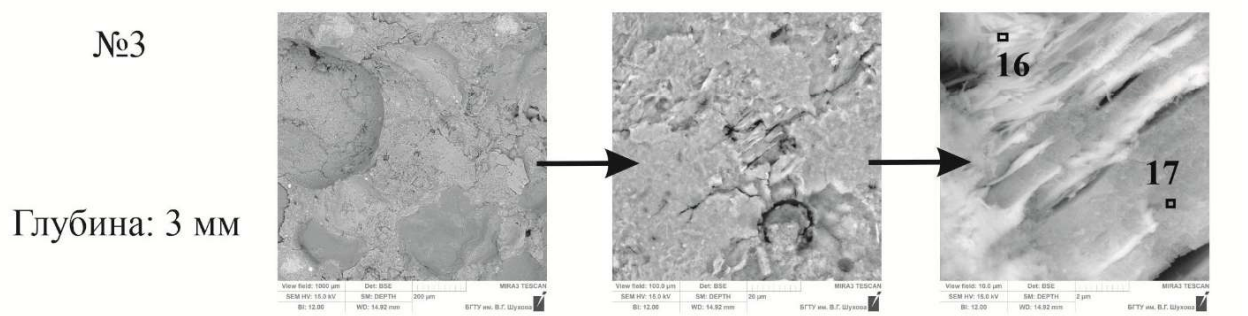
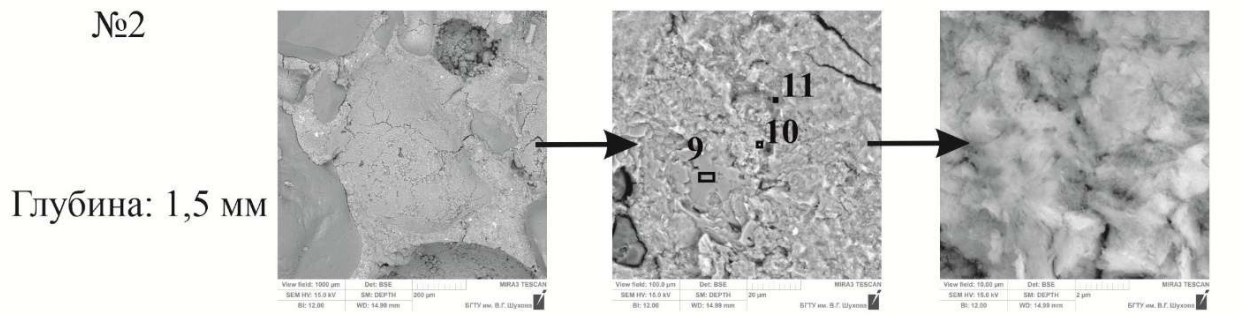
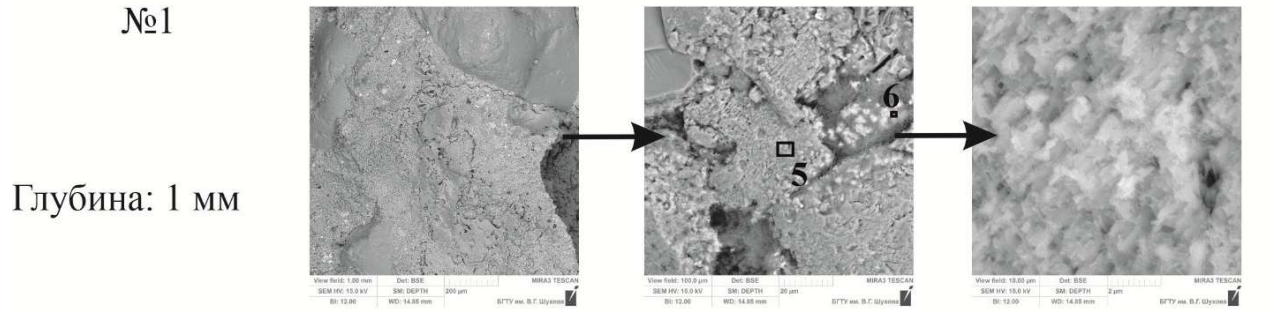
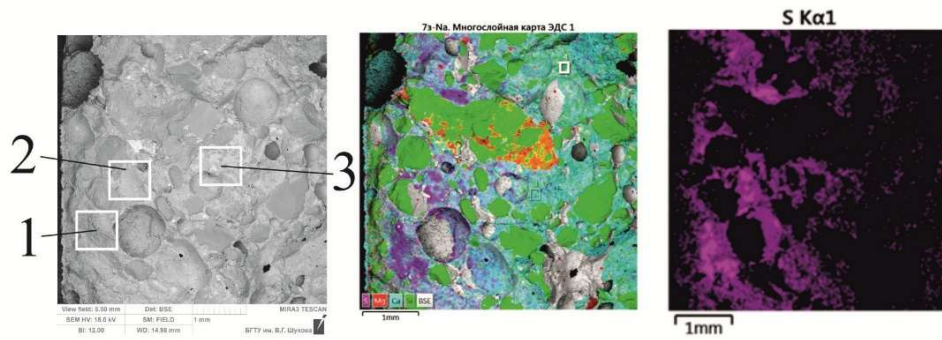
Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
23-Na. 4	4.79	50.61			5.62	1.00	10.03			27.15			0.79
23-Na. 5	5.85	44.83		0.50	2.44	11.59	3.19		0.49	29.36	0.31		1.44
23-Na. 9	7.85	58.26			1.29	4.41	6.72			21.46			
23-Na. 10	5.82	50.11		0.37	2.82	7.12	5.70			27.17			0.88
23-Na. 12	7.73	58.55			1.87	3.63	6.83			21.39			
23-Na. 14	4.39	45.79			4.85	1.14	10.61			33.22			
23-Na. 15	4.45	38.88		0.27	2.17	10.71	2.01			39.79			1.72

Рисунок 5.9 – Микроструктура корродированной зоны бетона (20 % золы), 12 мес, 1,5 %-й р-р Na₂SO₄



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
43-На. 4	8.27	55.97		0.14	0.35	1.31	14.08			19.89			
43-На. 6	7.46	49.41		0.22	0.97	2.87	14.43		0.18	23.99			0.45
43-На. 7	6.43	54.23			5.36	1.72	8.30			23.95			
43-На. 8	5.70	40.74		0.67	3.68	16.24	1.66			28.58	0.39		2.34
43-На. 9	3.70	43.09		0.46	5.54	9.55	2.69		0.28	32.75	0.31		1.63
43-На. 10	4.14	53.42			0.61	1.32	0.16			39.89			0.46

Рисунок 5.10 – Микроструктура корродированной зоны бетона (40 % золы), 12 мес, 1,5 %-й р-р Na₂SO₄



Название спектра, вес. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
7з-На. 5	6.56	59.25			0.16	0.33	14.98			18.72			
7з-На. 6	14.36	49.71	0.53		0.36	4.80	1.25			29.01			
7з-На. 9	5.23	58.31					16.22			20.24			
7з-На. 10	6.86	47.06			0.52	1.95	17.44			25.76			0.40
7з-На. 11	8.01	51.44	0.52		1.91	11.08	2.91		0.38	23.14			0.61
7з-На. 16	2.69	42.46			4.85	1.37	10.49			38.14			
7з-На. 17	3.14	33.87			2.21	12.28	1.01			46.47			1.00

Рисунок 5.11 – Микроструктура корродированной зоны бетона (70 % золы), 12 мес, 1,5 %-й р-р Na₂SO₄

Обнаружен редкий морфологический тип расщепленных кристаллов этtringита, образовавшегося по периметру поры (на глубине 1,5-2 мм). Причина расщепления кристаллов связана с неравномерным ростом частиц гидросульфоалюминатной фазы, когда происходит утолщение у основания от новых растущих слоев. При этом на конце кристалл этtringита расщепляется, образуя форму сферолита (рисунок 5.12). Процесс расщепления кристаллов этtringита от призматических до игольчатых и волокнистых достаточно характерен в условиях переменного насыщения жидкой фазы ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-} . При наличии примесных ионов в их структуре процесс расщепления ускоряется.

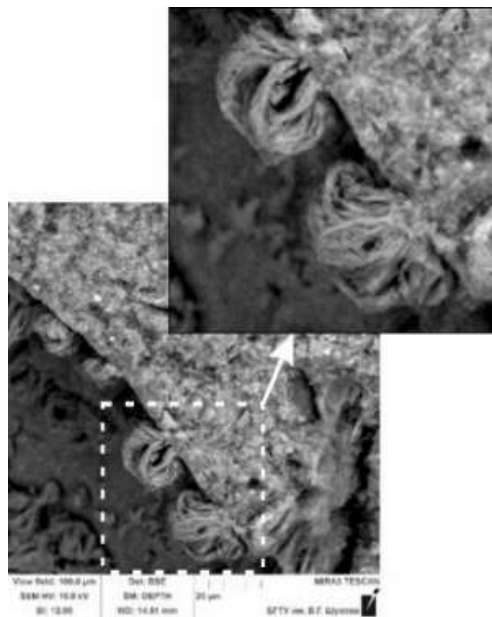


Рисунок 5.12 – Расщепление кристаллов этtringита

Данные рентгенофазового анализа корродированного слоя (рисунок 5.13 (а-б)) показали, что дифракционные пики продуктов магниальной и сульфатной коррозии (этtringит, гипс и брусит) слабо выделяются интенсивностью на фоне пиков гидратных фаз цементного камня и минералов заполнителей.

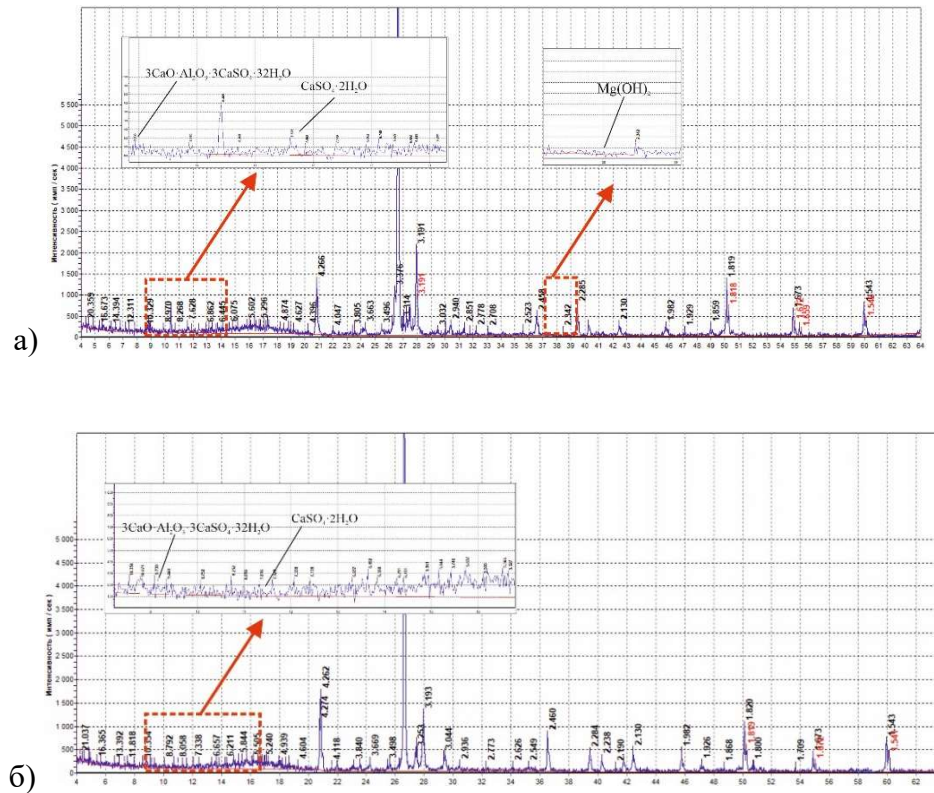


Рисунок 5.13 – Рентгенограммы продуктов коррозии бетона с добавлением золы 40 %, 12 мес:
 а) 1,5 %-й р-р MgSO₄, б) 1,5 %-й р-р Na₂SO₄

Отсутствие интенсивных пиков продуктов коррозии на рентгенограммах может указывать на то, что количество образованных кристаллических фаз невелико либо основные процессы деградации могут протекать с образованием аморфных или плохо закристаллизованных продуктов.

5.2 Сравнительный анализ влияния минеральных наполнителей на коррозионную стойкость бетонов

По результатам одногодичных испытаний рассчитаны коэффициенты стойкости модифицированных бетонов в агрессивных растворах сульфатов магния и натрия (рисунок 5.14). Четко прослеживается, что приоритетную роль играет дозировка: с повышением дозировки минеральных наполнителей коэффициент стойкости возрастает. При низком содержании цемента целесообразно вводить

максимальное количество наполнителей – 70 %. При дозировке добавок 20 % наблюдается самая низкая стойкость. Наилучший показатель $K_{ст}$ в растворе сульфата натрия достигнут при вводе золы 70 %, что объясняется дополнительным пуццолановым эффектом, ослабляющим сульфатную коррозию.

Сцепление частиц известняка с цементной матрицей в значительной степени обусловлена электроповерхностными эффектами, а именно донорно-акцепторным взаимодействием между гидросиликатами кальция и положительно заряженными центрами наполнителя. Благодаря пуццолановым свойствам зола снижает агрессивность действия сульфатов и оказывает уплотняющее действие за счет образования дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция. Во всех случаях добавки выполняют функцию микроуплотнителей, снижают пористость и проницаемость.

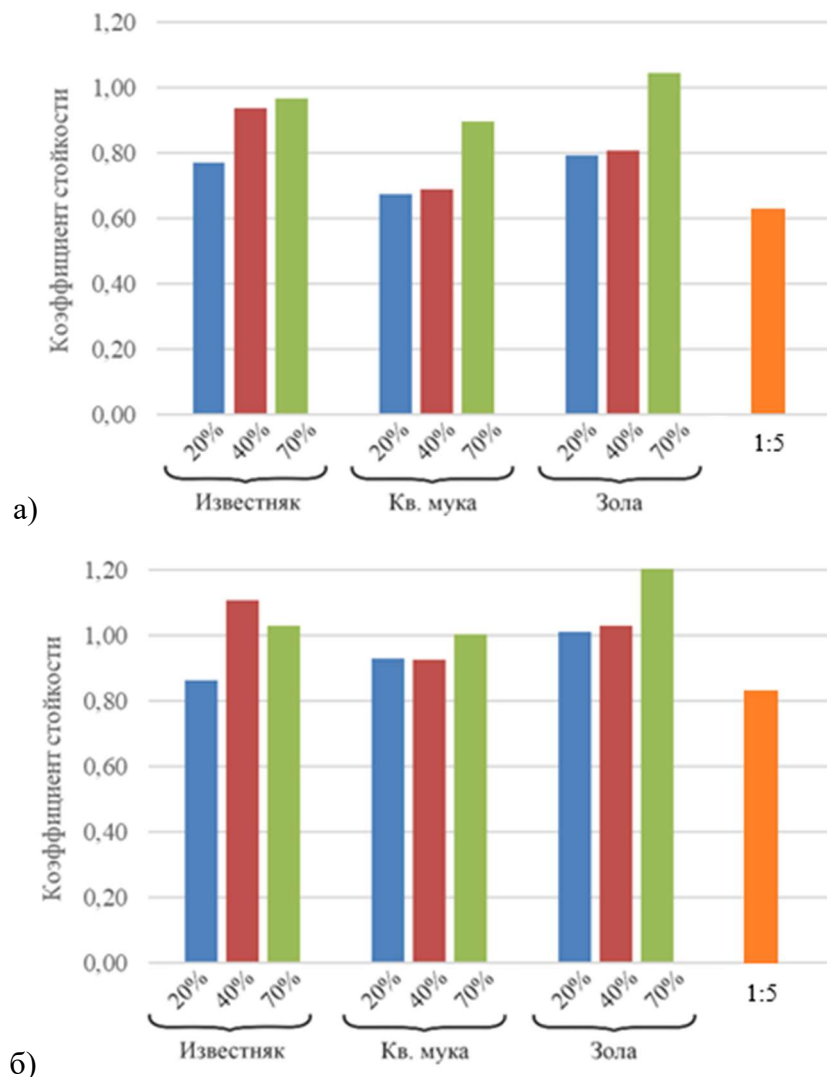
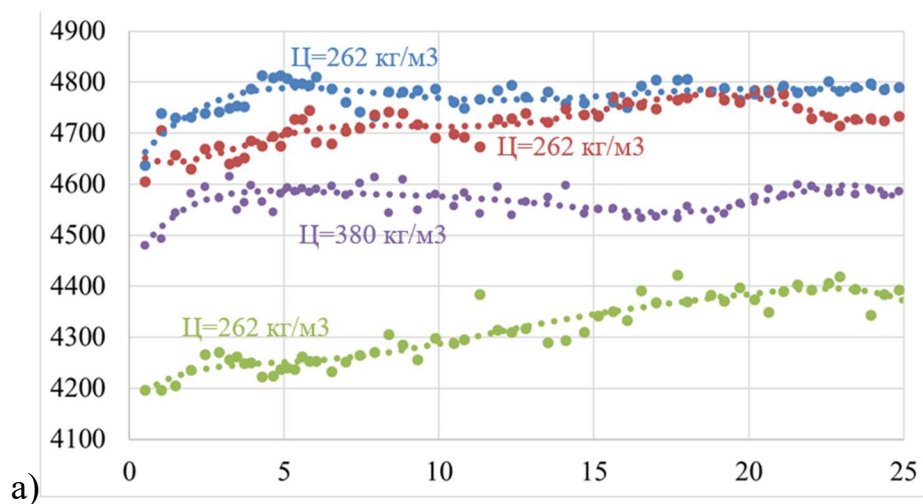


Рисунок 5.14 – Коэффициент стойкости в растворе: а – сульфата магния; б - сульфата натрия

Для подтверждения достоверности полученных результатов использовали данные УЗ-мониторинга в течение 2-х лет испытаний.

По данным УЗ-мониторинга установлено, что при максимальной дозировке 70 % эффективность влияния минеральных наполнителей на устойчивость бетона к коррозии возрастает и сглаживается разница между ними. В растворах сульфата натрия можно использовать добавки в дозировке 40 %. В растворах сульфата магния – рационально 70 % добавок. Исследуемые виды наполнителей можно расположить в ряд по снижению коррозионной стойкости бетонов на их основе. В растворе сульфата натрия: зола → известняк → микрокварц. В растворе сульфата магния: известняк → зола → микрокварц.

Образцы модифицированного бетона с низким расходом вяжущего 262 кг/м^3 отчетливо показывают превосходство по сравнению с образцами бетона с более высоким расходом портландцемента (380 кг/м^3) (рисунок 5.15). Большое влияние оказывает тот факт, что в бетоне с расходом цемента 262 кг/м^3 содержание C_3A снижается на 30 % по сравнению с расходом цемента 380 кг/м^3 , что соответствует применению малоалюминатного цемента ($C_3A=4,7 \%$). Наряду с модифицированием бетона и снижением водопотребности это внесло дополнительный вклад в повышение стойкости композита. На этой основе предложены составы модифицированных бетонов повышенной коррозионной стойкости (таблица 6.1).



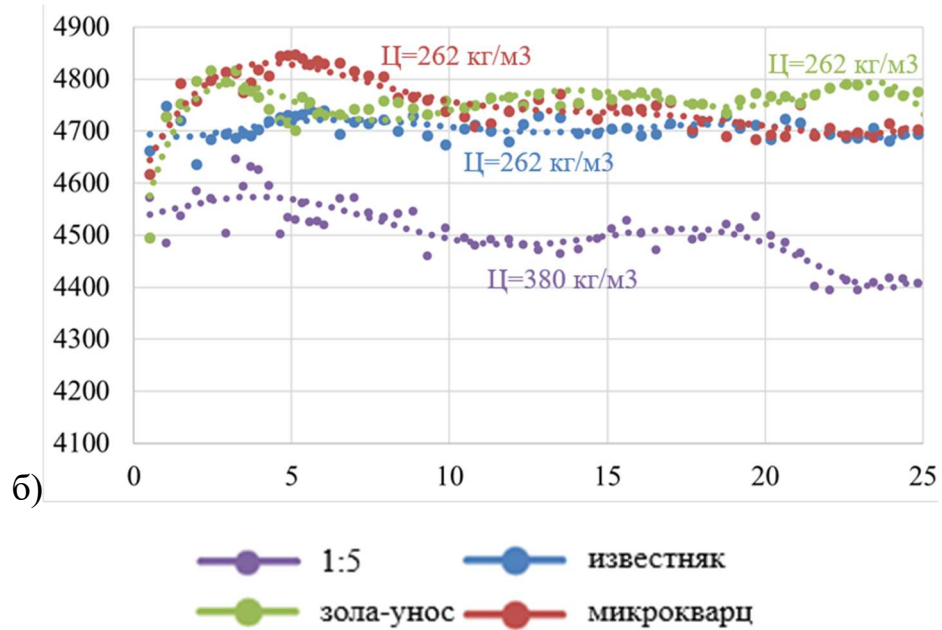


Рисунок 5.15 – Сводные графики скорости прохождения УЗ-импульса в образцах порошково-модифицированного бетона

Таким образом, корректный подбор наполнителей позволяет существенно увеличить долговечность низкомарочного бетона с низким содержанием вяжущего, повышая его стойкость к коррозии до уровня более высоких классов прочности.

5.3 Коррозия рециклированных бетонов с заполнителем из бетонного лома

С течением времени здания неизбежно приходят к состоянию физического и морального износа, что нельзя обходить вниманием. Такие постройки подлежат либо реконструкции, либо сносу. Также современные тенденции в строительстве заметно отличаются от тенденций прошлых лет, в результате чего всё чаще сносят объекты капитального строительства, срок эксплуатации которых еще не прошел. Нельзя забывать о местах ведения активных боевых действий, где образуются тысячи тонн строительного мусора. Все вышеперечисленное прямо указывает на необходимость утилизации данного типа отходов. Эффективным с практической и

экономической точек зрения решением может стать рециклированный бетон или вторбетон.

Для исследования характеристик вторбетона, оказывающих влияние на коррозионную стойкость, были изготовлены образцы с соотношением цемент:бетонный лом 1:6 и 1:8.

Образцы дробили на щековой дробилке, а обломки в течение 5 мин мололи в вибрационной мельнице. При кратковременной обработке в вибрационной мельнице происходит разрушение и удаление (отшелушивание) слабых фрагментов цементной матрицы. В результате образуется мелкозернистая смесь с пылевидным компонентом. Гранулометрический состав бетонного лома до и после помола представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Гранулометрический состав бетонного лома

Размер ячейки, мм	Гранулометрия до помола		Гранулометрия после 5 мин помола	
	Доля, %	Масса, г	Доля, %	Масса, г
5	0,41	3,99	0,78	7,24
2,5	44,49	436,08	34,54	319,21
1,25	13,52	132,48	12,56	116,08
0,63	9,95	97,54	8,75	80,89
0,315	12,76	125,05	13,09	120,95
0,16	14,07	137,91	24,9	230,07
<0,16	4,81	47,11	5,38	49,7

Образцы-балочки изготавливали из смеси нормальной густоты по ГОСТ 310.4-81 (таблица 5.4). После суток твердения расформовывали и помещали на 14 сут в камеру нормального хранения, затем испытывали на прочность и погружали в емкости с 1,5%-ми агрессивными растворами $MgSO_4$ и Na_2SO_4 , контрольные образцы твердели в водопроводной воде. Испытания на прочность проводились через 1, 3, 6 и 12 мес твердения, внешний вид фиксировался перед каждым испытанием (рисунок 5.16).

Таблица 5.4 – Составы образцов

Доля бетонного лома	Ц:БЛ	Цемент, кг/м ³	Бетонный лом, кг/м ³	СП, %	Вода, л	В/Ц
90%	1:8	267	2136	0,25	189	0,7
85%	1:6	340	2040	0,25	233	0,68



Рисунок 5.16 – Образцы Л8 (слева направо): в воде, в 1,5-% р-ре MgSO₄, в 1,5-% р-ре Na₂SO₄ в возрасте 1 и 12 мес

Результаты испытаний на прочность представлены в таблице 5.5 и на рисунке 5.18. В условиях нормального твердения воде происходит закономерный набор прочности. В растворе сульфата натрия (рисунок 5.17) наблюдаются стабильные значения прочности, что в очередной раз указывает о повышенном коррозионном сопротивлении образцов рециклированного бетона в данной среде. В противоположность этому образцы из раствора сульфата магния показали тенденцию к снижению прочности после 1 мес, а в абсолютных значениях к концу года имели наименьшую прочность.

Таблица 5.5 – Результаты испытаний на прочность образцов на основе рециклированного бетона

Марк.	Заполнитель	Ц:БЛ	Среда хранения	Предел прочности при сжатии R _{сж} , Мпа в сроки				
				14 дней	1 мес	3 мес	6 мес	12 мес
Л8	Лом	1:8	H ₂ O	6,38	10,19	10,59	12,81	10,63
Л8м	Лом	1:8	р-р MgSO ₄		11,66	6,64	9,45	8,09
Л8н	Лом	1:8	р-р Na ₂ SO ₄		9,36	9,36	10,51	10,27

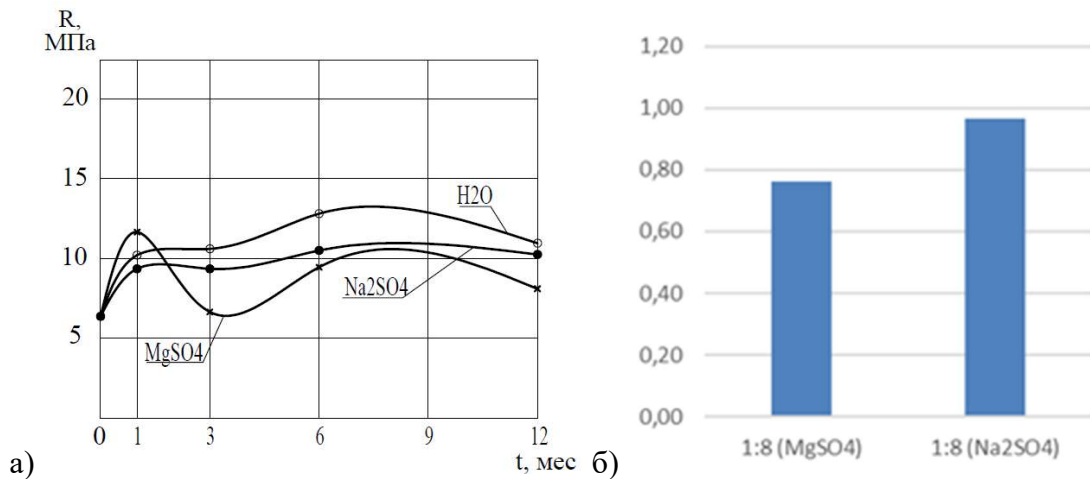


Рисунок 5.17 – Прочность при сжатии и коэффициенты стойкости образцов на основе рециклированного бетона (б)

Образец с соотношением цемента к бетонному лому 1:8 в растворе сульфата натрия показал коэффициент стойкости 0,97, что согласуется с данными, приведенными на графиках $V_{уз} - t$ (рисунок 5.18). В растворе сульфата натрия значение коэффициента стойкости, близко к единице, в то время как в растворе сульфата магния наблюдалось снижение коэффициента стойкости до 0,76.

5.3.1 Стойкость рециклированного бетона с низким расходом вяжущего

Для УЗ диагностики использовали образцы двух составов. По результатам исследований строили графики зависимости $V_{уз} - t$, которые отражают изменения показателей скорости ультразвуковых волн на протяжении 12 мес. Анализируя графики (рисунок 5.18), можно прежде всего отметить большую устойчивость к агрессивному воздействию образца с соотношением 1:6, показатели которого показали снижение к 10 мес, при этом у образца 1:8 первый спад произошел к 4 мес. В абсолютных значениях показатели образцов 1:6 расположены в диапазоне от 4050 до 4250 м/с, а образцов 1:8 – в интервале 3550 до 3750 м/с. Очевидно, большая доля вяжущего в составе смеси создает более прочную и плотную структуру с меньшим количеством пор и пустот, что способствует повышению скорости прохождения ультразвуковой волны, в то время как повышенное

содержание бетонного лома (1:8) увеличивает неоднородность материала, создавая больше дефектов и внутренних границ, которые рассеивают и замедляют прохождение ультразвуковой волны.

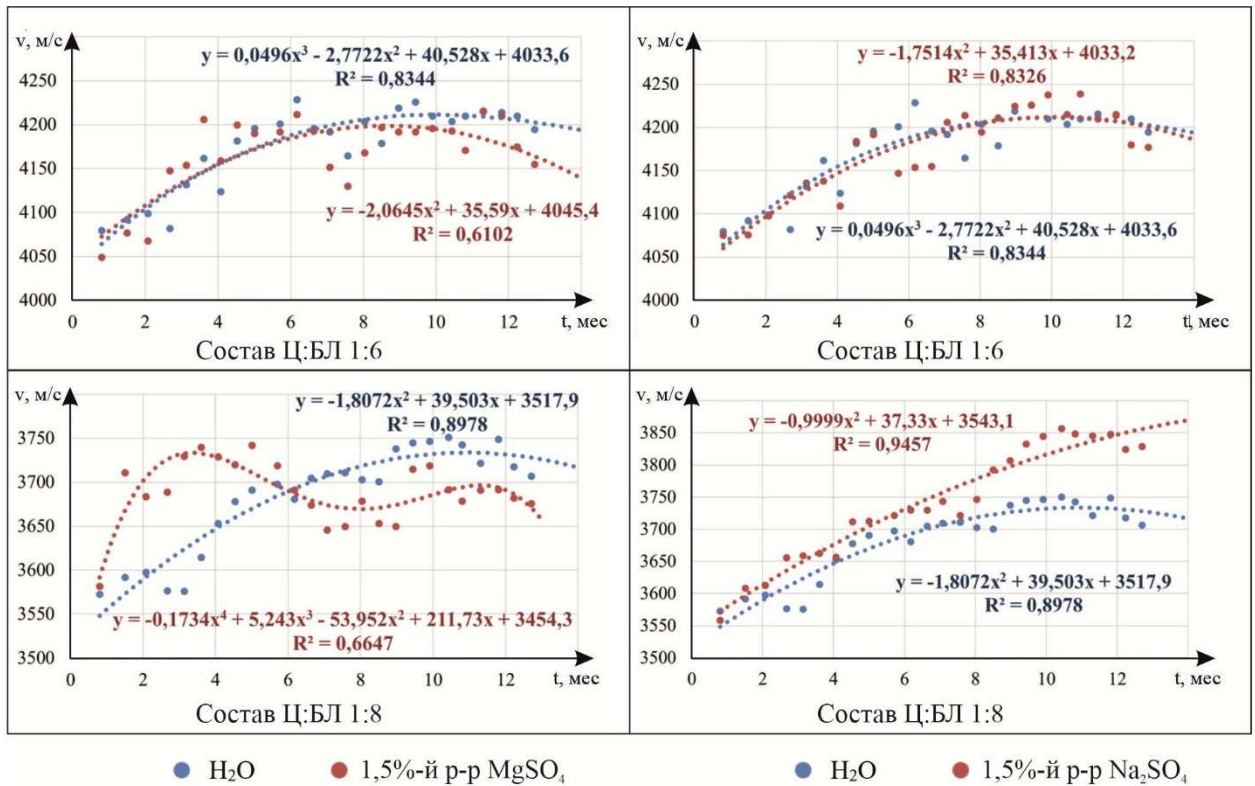


Рисунок 5.18 – Кинетика скорости прохождения УЗ-импульса в образцах, хранившихся в 1,5 %-ных р-рах сульфата магния и сульфата натрия

У образцов из раствора Na_2SO_4 (рисунок 5.18) прежде всего выделяется отсутствие снижения показателей, что показывает их устойчивость и хорошо согласуется с полученными значениями коэффициента стойкости и относительного изменения прочности (таблица 5.5). Вызывает интерес то, что значение скорости УЗ у образца 1:8 (р-р сульфата натрия) к концу периода наблюдения значительно превзошел показатели аналогичного образца из воды. Образец 1:6 из агрессивной среды характеризовался такими же показателями средней скорости прохождения УЗ-импульса, как и образцы водного твердения на протяжении всего периода наблюдения, показывая полную устойчивость к воздействию агрессивной среды. Снова отметим разницу в абсолютных значениях между образцами – она идентична разнице в соответствующих образцах в растворе сульфата магния.

Использование бетонного лома в качестве мелкого заполнителя, содержащего значительное количество цементной пыли, приводит к резкому увеличению водопотребности смеси. В сочетании с малым расходом вяжущего это обуславливает получение материала с неудовлетворительными прочностными характеристиками, что делает такой подход малоперспективным. В этой связи целесообразной является технология применения вторичного мелкого заполнителя, очищенного от пылевидных частиц. Это позволяет значительно снизить водопотребность смеси и, в комбинации с повышенным расходом вяжущего, получить вторичный бетон с заданными прочностными показателями. Таким образом, ключевым фактором для создания качественного бетона на вторичном сырье является не только высокий расход цемента, но и обязательное удаление мелкодисперсной фракции из бетонного лома.

5.3.2 Стойкость рециклированного бетона стандартного состава

Для исследований использовали фракцию мелкого заполнителя, полученную после дробления бетона. Поверхность зерен такого заполнителя сохраняет слой из тонких пленок гидратных фаз, что способствует улучшению адгезии с новой цементной матрицей. При этом значительная часть цементной пленки, прочно связанной с поверхностью кислого заполнителя (кварцевый песок, гранит), в процессе эксплуатации и вторичного дробления подверглась карбонизации. Это привело к нейтрализации и блокированию части активных центров с отрицательным зарядом ионами кальция (Ca^{2+}). В результате электростатический заряд поверхности зерен бетонного лома смещается в положительную область, что обуславливает осаждение в контактной зоне как положительно, так и отрицательно заряженных частиц продуктов гидратации, что снижает проводимость контактной зоны для агрессивных ионов.

Эксперименты проводили на образцах-балочках размером 2,5x2,5x10 см традиционного состава с высоким содержанием вяжущего Ц:П=1:3. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.19. Полученные данные свидетельствуют,

что коррозионная стойкость бетонов на заполнителе из бетонного лома в сульфате магния в 1,2 раза превышает аналогичный показатель для бетонов на традиционном заполнителе (рисунок 5.19 (б))

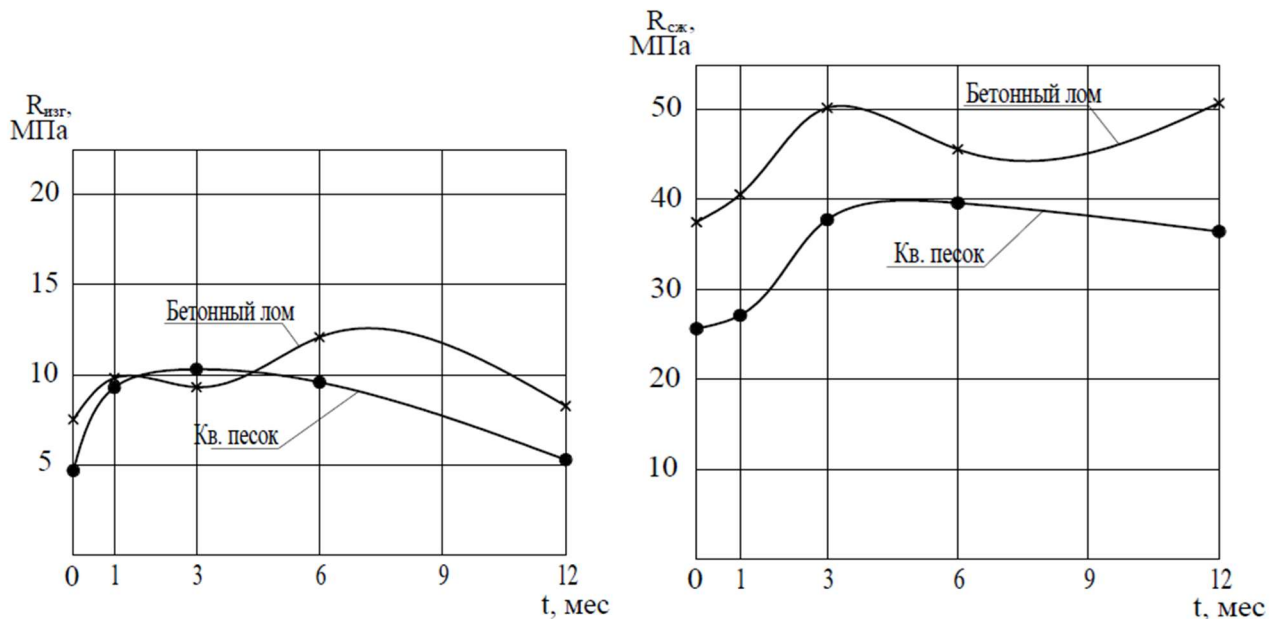


Рисунок 5.19 – Предел прочности при изгибе и сжатии образцов мелкозернистого бетона с различным заполнителем в 1,5 %-ном растворе сульфата магния

Исходная прочность образцов с бетонным ломом до испытаний превышала прочность эталонных образцов: на 32,4 % при сжатии и на 29 % при изгибе. После 6 мес выдержки в сульфатно-магнезиальной среде это различие уменьшилось. Так, после роста в первые 3 мес, прочность при сжатии к 6-му мес превышала прочность эталона лишь на 11 %. Образцы на бетонном ломе продолжили набирать прочность при изгибе (с 9,29 до 12,17 МПа), тогда как у эталонных образцов на кварцевом песке прочности снизилась с 10,24 до 9,24 МПа. Коэффициент стойкости бетона (по прочности на сжатие) на вторичном заполнителе через 180 суток составил $KC_{180}=1,42$ против $KC_{180}=0,95$ у бетона на природном песке.

После 12 мес испытаний прочностные характеристики бетона на бетонном ломе как при изгибе, так и при сжатии, оставались выше, чем у контрольных образцов. Разница в прочности при изгибе, являющемся наиболее чувствительным индикатором коррозионного воздействия, возросла до 38 %. Это подтверждает преимущество использования заполнителя из бетонного лома в условиях сульфатно-магнезиальной агрессии. При этом коэффициент стойкости (по

прочности на сжатие) составил $K_{C_{360}}=0,86$ против $K_{C_{360}}=0,78$ для бетона на кварцевом песке.

Таким образом, экспериментальными исследованиями подтверждено, что мелкий заполнитель из бетонного лома обладает преимуществом перед традиционным заполнителем в бетонах с высоким расходом вяжущего. Это обусловлено химическим сродством гидратных образований на поверхности заполнителей вторбетона и цементной матрицей бетона, что усиливает сцепления и снижает проницаемость контактных слоев между поверхностью заполнителя и цементной матрицей бетона.

Выводы по главе:

– установлено, что бетоны с добавкой золы-уноса с эквивалентным снижением крупного и мелкого заполнителей камень проявляет повышенную стойкость к действию сульфатов. Поглощение свободного гидроксида кальция золой и образование низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция способствуют кристаллизации гидросульфалюмината кальция в неопасной форме. Коэффициент стойкости в растворе сульфата магния составил $K_{ст}=0,79$ (20 %) – 0,81 (40 %) – 1,04 (70 %); в растворе сульфата натрия: $K_{ст}=0,79$ (20 %) – 0,91 (40 %) – 1,26 (70 %);

– кинетика скорости прохождения УЗ-импульса в золо-цементных образцах различна в зависимости от дозировки золы и среды хранения. В растворе сульфата магния отмечается несколько периодов подъема и спада скорости УЗ-сигнала, в то время как в растворе сульфата натрия наблюдается более-менее стабильный рост. Математическая обработка результатов УЗ-диагностики показала, что кинетические кривые в агрессивных средах описывается полиномом 5-й степени с высоким коэффициентом детерминации R^2 , а в нормальных условиях - степенной функцией;

– установлено, что с ростом дозировки золы от 20 до 70 % наблюдается уменьшение размеров (длины и толщины) кристаллов этtringита, который образуется преимущественно в волокнистой форме. Встречаются расщепленные кристаллы этtringита в виде сферолитов (на глубине 2 мм), что связано с

неравномерным ростом частиц гидросульфатоалюминатной фазы. С ростом количества введенной золы, глубина поврежденного слоя снижается: при содержании золы 70 % – 2-2,5 мм; 40 % – 2,5-3 мм; 20 % – 3-4 мм;

– использование несепарированного бетонного лома в качестве мелкого заполнителя с включением пылевидной фракции в бетонах с низким содержанием вяжущего приводит к значительному увеличению водопотребности смеси. Такой рециклированный бетон характеризуется пониженной прочностью, но демонстрирует умеренную стойкость. При этом, использование очищенного от пылевидных примесей бетонного лома в образцах с высоким расходом вяжущего (1:3) повысило стойкость в 1,2 раза по сравнению с контрольными образцами;

– установлено, что с ростом дозировок наполнителей различного состава от 20% до 70% коэффициент стойкости бетона закономерно увеличивается. В растворах сульфата натрия рекомендуется использовать добавки в дозировке 40 %, в растворах сульфата магния – 70 %. Наполнители можно расположить в ряд по снижению коррозионной стойкости бетонов на их основе: зола → известняк → микрокварц (раствор сульфата натрия); известняк → зола → микрокварц (раствор сульфата магния). На этой основе предложены составы модифицированных бетонов с низким расходом вяжущего повышенной коррозионной стойкости.

6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕТОНОВ

6.1 Особенности технологии производства модифицированных бетонных смесей

Процесс производства порошково-модифицированных бетонных смесей на современных заводах ЖБИ, включающий применение минеральных наполнителей в качестве дополнительного компонента, представляет собой высокотехнологичный, автоматизированный и многоэтапный цикл (рисунок 6.1). Его основу составляет точное дозирование и тщательное перемешивание компонентов, регламентированное нормативными документами, такими как ГОСТ 7473-2010 «Смеси бетонные. Технические условия» и серией ГОСТов на исходные материалы.

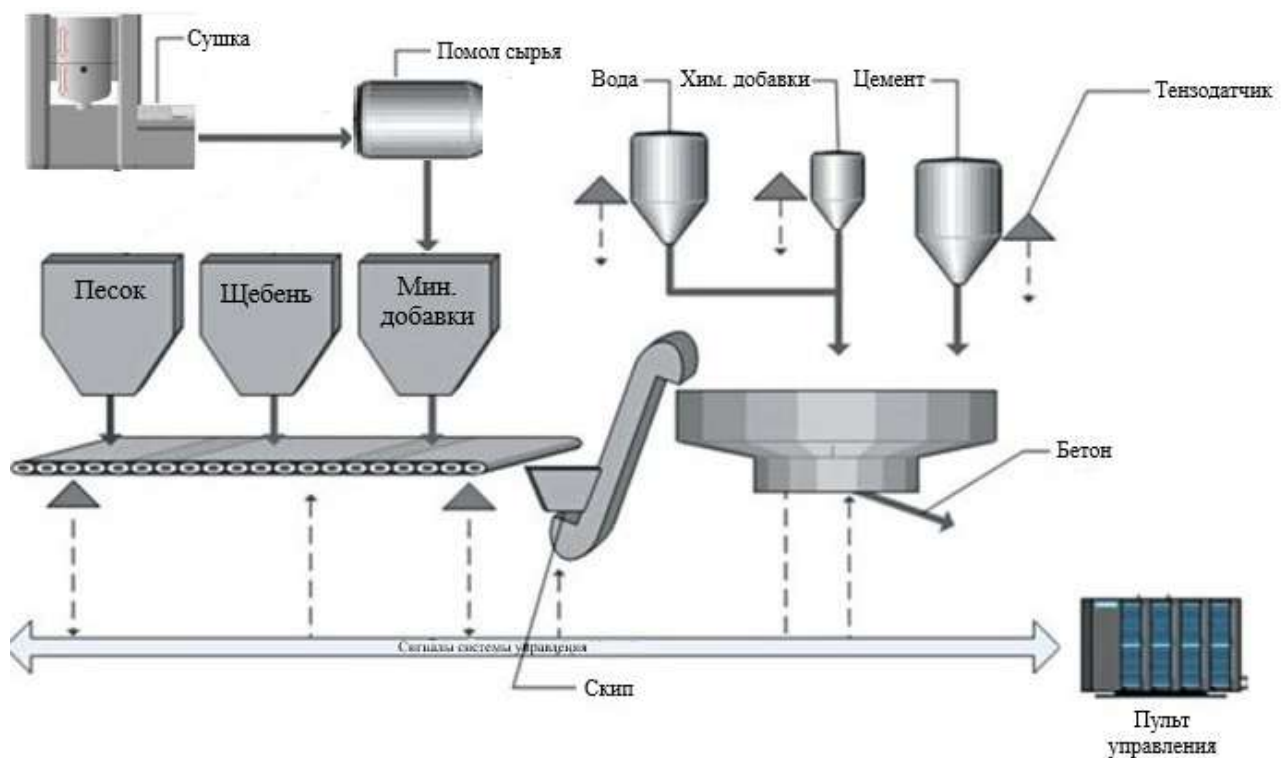


Рисунок 6.1 – Схема производства порошково-модифицированных бетонных смесей

Производство начинается с приемки и подготовки сырьевых компонентов (рисунок 6.2).



Рисунок 6.2 – Последовательность операций по подготовке молотого известняка (а), микрокварца (б), золы-уноса (в), бетонного лома (г)

Цемент, минеральный порошок, песок и щебень доставляются на завод и хранятся отдельно в силосных башнях и бункерах, что исключает их переувлажнение и загрязнение. Химический и гранулометрический состав всех компонентов подвергается входному контролю в заводской лаборатории для подтверждения соответствия заявленным характеристикам.

Центральным звеном технологического процесса является дозирование компонентов. Оператор или автоматизированная система управления (АСУ) завода, на основе утвержденной рецептуры, задает массу каждого материала. Дозирование осуществляется высокоточными весовыми дозаторами отдельно для цемента, минерального порошка, песка, щебня и воды. Добавление химических

добавок (пластификаторов или суперпластификаторов) происходит строго дозированно, часто в виде водного раствора. Применение минеральных порошков требует особой точности при дозировании, так как их высокая удельная поверхность значительно влияет на водопотребность смеси и кинетику твердения.

После дозирования все компоненты поступают в бетоносмеситель принудительного действия, который обеспечивает их однородное распределение. Процесс перемешивания строго нормируется по времени для достижения заданной консистенции и однородности смеси. Минеральные порошки, благодаря тонкодисперсной структуре, выполняют несколько ключевых функций: они заполняют мельчайшие пустоты между зернами цемента и песка, повышая плотность и водонепроницаемость бетона; участвуют в пуццолановых реакциях с продуктами гидратации цемента ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), формируя дополнительное количество цементирующих веществ, что приводит к увеличению прочности и долговечности конечного продукта в долгосрочном периоде; способствуют улучшению удобоукладываемости бетонной смеси и снижению ее расслаиваемости.

Готовая бетонная смесь подается в цех формования или непосредственно в автобетоносмеситель для транспортировки на объект. Каждая партия продукции сопровождается паспортом, в котором указываются все использованные компоненты, их пропорции, а также основные технологические параметры производства. Обязательным этапом является операционный контроль качества, в ходе которого отбираются пробы для испытаний на удобоукладываемость, среднюю плотность и, в последующем, на прочность при сжатии. Таким образом, интеграция минеральных порошков в рецептуру бетонных смесей является научно обоснованным и стандартизированным процессом, направленным на оптимизацию свойств бетона и экономию клинкерной составляющей цемента.

6.2 Составы бетонов повышенной стойкости

По итогам проведенных исследований предлагаются для использования на практике стойкие составы бетона с ограниченным расходом цемента, модифицированного тонкодисперсными наполнителями и СП (таблица 6.1). Разработанные составы удовлетворяют требованиям: обеспечение коррозионной стойкости, достижение необходимых физико-механических показателей (прочность, плотность, водопоглощение), технологичность и экономическая эффективность. Основное преимущество – повышение долговечности бетонных изделий и конструкций, которые в процессе эксплуатации могут контактировать со слабо- или среднеагрессивными средами.

Таблица 6.1 – Составы модифицированных бетонов повышенной стойкости

Ц:Щ:П:Д _м	МД	Цемент кг/м ³	Щебень (3-10 мм) кг/м ³	Песок кг/м ³	Мин. добавка кг/м ³	СП, %	Вода, л	В/Ц
1:3,8:3,8:0,4	Известняк, 40%	262	994	994	106	0,6	123	0,5
1:3,65:3,65:0,7	Известняк, 70%	262	956	956	183	0,6	123	0,5
1:3,8:3,8:0,4	Микрокварц 40%	262	994	994	106	0,6	123	0,5
1:3,65:3,65:0,7	Микрокварц 70%	262	956	956	183	0,6	123	0,5
1:3,8:3,8:0,4	Зола-уноса, 40%	262	994	994	106	0,6	123	0,5

Свойства модифицированных бетонов представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Физико-механические свойства модифицированных бетонов с низким расходом вяжущего

Состав (по таблице 6.1)	R _{сж} МПа	K _{ст}	Марка F	Марка W	Удобно-укладываемость, Ж
1	36,58	1,11	F	W4	Ж2
2	38,17	1,03	F	W4	Ж2
3	39,77	0,94	F	W4	Ж2
4	37,31	1,00	F200	W4	Ж2
5	48,50	1,03	F200	W4	Ж2

В качестве крупного заполнителя рекомендуется использовать щебень с размером зерен 3-10 мм (ГОСТ 8267-93), кварцевый песок, соответствующий ГОСТ 8736-2014, с $M_{кр} < 2$ вводить не рекомендуется. Водоцементное отношение необходимо минимизировать при помощи супер- и гиперпластификаторов. При выборе микронаполнителей следует руководствоваться наибольшей доступностью и экономической целесообразностью для конкретно взятого района, так как в разных регионах их доступность различна. Для эксплуатации в средах с опасностью возникновения сульфатно-магнезиальной коррозии рекомендуется составы с наполнителями: известняк и микрокварц (70 %), зола (40 %), кварц (40 %). Для повышения стойкости при контактировании бетонных изделий с сульфатными средами использовать наполнители в дозировках 40 %. Стоит отметить, что составы с золой-уноса рекомендуется применять в изделиях без использования стальной арматуры либо проводить дополнительные мероприятия по ее защите от корродирования (добавление ингибиторов, цинкование арматуры, использование арматуры из коррозионностойких сталей (по СП 229.1325800.2014)). Данные рекомендации изложены в СТО 02066339-091-2025 (приложение Б) и технологическом регламенте на производство порошково-модифицированных бетонов с повышенной коррозионной стойкостью (приложение В).

Полученные составы бетонов соответствуют классу прочности на сжатие В25, что позволяет применять их в некоторых несущих и ограждающих элементах зданий (элементы фундаментов, фундаментные балки, цокольные панели, бетонные плиты пола и пр.), бетонных конструктивах промышленных зданий и сооружений (монолитные резервуары, элементы систем водоотведения и пр.) и прочих конструктивах различной степени ответственности. По производству данных составов был подписан протокол о намерениях с ООО «ЭрионСтройГрупп» (приложение Г), а основные теоретические аспекты внедрены в учебный процесс специальностей бакалавров 08.03.01 и магистров 08.04.01 «Строительство» (приложение Д). Таким образом, представленные стойкие составы представляют технически и экономически обоснованные решения для повышения срока службы бетонных конструкций. В соответствии с целью исследования составы

рекомендуется применять в условиях сульфатной и сульфатно-магнезиальной коррозии, вызванной воздействием антропогенной деятельности, атмосферы, грунтовых вод и прочих факторов.

6.3 Сравнительный анализ экономической целесообразности модифицирования бетона минеральными наполнителями

Базовая стоимость традиционного бетона формируется под воздействием сложного комплекса производственных, логистических и рыночных факторов. Любая модификация рецептуры, направленная на улучшение свойств бетона, приведет к изменению данной структуры затрат. Экономическое обоснование должно учитывать как прямую стоимость новых компонентов, так и возможное изменение расходов на логистику, дозирование и приготовление смеси, а также потенциальную экономию на других компонентах (например, снижение расхода цемента за счет применения добавок). В данном случае процесс изготовления модифицированных бетонных смесей с применением минеральных порошков не имеет серьезных отличий от процесса приготовления традиционных бетонных смесей, поэтому заработная плата, энергетические затраты, затраты на доставку смеси не учитываются, т.к. остаются неизменными. В связи с этим производим расчет по стоимости материалов. В таблице 6.3 представлены затраты на производство 1 м³ составов, рассмотренных в данной работе в сравнении с затратами на производство рядового низкомарочного бетона.

Из данных таблицы 6.3 видно, что наиболее выгодным вариантом (дешевле рядового бетона на 8,4 %) является применение в составе смеси золы-уноса, что является закономерным, ведь она является техногенным отходом.

Несколько удорожает стоимость итоговой смеси применение микрокварца – с ней смесь становится дороже на 7,8 %, однако стоит учитывать, что в совокупности с косвенной экономией в виде увеличения долговечности конструкции такая разница в цене выглядит оправданно.

Практически одинаковую стоимость с обычной бетонной смесью имеет состав с молотым известняком. Общедоступность сырья определяет приемлемую цену, а за счет меньшего расхода цемента итоговая стоимость бетонной смеси выгоднее на 2,5 %.

Таблица 6.3 – Расчет стоимости 1 м³ бетонных смесей класса В25

Компонент	Цена за кг, руб.	Традиционный бетон		Состав с мол. известн.		Состав с микрокварцем		Состав с золой		Втор. бетон	
		Масса, кг	Стоимость, руб.	Масса, кг	Стоимость, руб.	Масса, кг	Стоимость, руб.	Масса, кг	Стоимость, руб.	Масса, кг	Стоимость, руб.
Цемент	10,1	360	3636,00	262	2646,20	262	2646,20	262	2646,20	267	2696,70
Песок	1,07	885	946,95	994	1063,58	994	1063,58	994	1063,58	-	-
Щебень	1,72	1080	1857,60	994	1709,68	994	1709,68	994	1709,68	-	-
Молотый известняк	8,15	-	-	106	863,90	-	-	-	-	-	-
Микрокварц	14,4	-	-	-	-	106	1526,40	-	-	-	-
Зола-уноса	4,5	-	-	-	-	-	-	106	477,00	-	-
Бетонный лом	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	2136	3417,60
Итого:		6440,55		6283,36		6945,86		5896,46		6114,30	

Стоимость смеси из бетонного лома практически равна стоимости традиционного состава (разница составляет 5 %), но только за счет того, что была применена расценка на полностью привозное сырье. В том случае, если завод по производству бетона будет использовать бетонный лом, полученный в результате утилизации собственных бракованных изделий, применение данного материала будет гораздо выгоднее. Однако в таком случае заводу необходимо построить дополнительные сооружения по переработке лома.

Следует отметить, что затраты на получение данных материалов и доставку их непосредственно на завод уже заложены в цене материалов, указанных в таблице 6.3.

Важной составляющей экономического эффекта от применения описанных составов является косвенная экономия, проявляющаяся в виде значительного повышения долговечности бетонных и железобетонных конструкций. Данный эффект оценивается через призму снижения затрат на протяжении всего жизненного цикла объекта. Введение минерального порошка оптимизирует микроструктуру бетона, снижая его проницаемость для агрессивных сред. Это непосредственно увеличивает срок службы конструкции до первого капитального ремонта, что документально подтверждается методами прогнозирования долговечности на основе ускоренных испытаний. В результате сокращаются будущие затраты на ремонт, восстановление защитных свойств бетона и замену элементов, теряющих несущую способность из-за коррозии арматуры или разрушения цементного камня. Таким образом, первоначальное снижение затрат за счет частичного замещения цемента минеральным порошком многократно умножается за счет отсрочки или полного избежания существенных капитальных вложений в реконструкцию и обслуживание объекта в течение длительного периода его эксплуатации.

Другим важным экономическим эффектом обладает применение конкретно золы-уноса и бетонного лома, так как это по своей сути является утилизацией отходов. В случае с золой предприятие-энергетик, поставляющее сырье, решает проблему ее утилизации и сокращает экологические платежи, связанные с

размещением отходов. Аналогичный принцип действует при использовании бетонного лома, который служит не только как инертный заполнитель, но и как активный минеральный наполнитель, частично заменяющий цемент. Это превращает проблему отходов сноса зданий из статьи расходов на захоронение в источник дополнительного дохода от продажи переработанного материала. Таким образом, экономический эффект формируется по двум направлениям: для производителя бетона – это снижение себестоимости продукции, а для поставщика сырья (энергокомпания или переработчика строительных отходов) – это доход от реализации ранее невостребованного продукта и снижение экологической нагрузки. Данная практика соответствует принципам циркулярной экономики, закрепленным в нормативных документах, и способствует ресурсосбережению.

Выводы по главе:

– выбор добавки с точки зрения экономической целесообразности определяется региональной доступностью сырья, требованиями к характеристикам бетона и экономическими расчетами. В целом, эти добавки на постоянной основе уже используются в сфере строительства, а значит кардинального переоборудования процессов производства добавок или же непосредственно бетонных смесей не требуется;

– наибольший экономический эффект по стоимости компонентов наблюдается у составов с добавлением золы, наименьший – с добавлением микрокварца, составы с добавлением молотого известняка и бетонного лома оказались дешевле традиционного бетона на 2,5 % и 5 % соответственно;

– важным показателем является эффект пролонгированной экономии за счет применения порошково-модифицированных бетонов. Он обусловлен продлением срока межремонтной службы; снижением затрат на ремонтные работы по поддержанию качества и долговечности строительных конструкций (например, восстановление защиты от коррозии, гидроизоляции, отделки и т. п.) или замену бетонных элементов; а также сокращением простоев предприятий в связи с ремонтными работами.

– зола-уноса и бетонный лом обладают дополнительным экономическим эффектом, выраженным в возможности утилизации отходов и повторном применении невостребованных продуктов в производстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что ввод тонкодисперсных наполнителей из известняка и микрокварца (20, 40 и 70 %) в бетонную смесь с низким расходом вяжущего существенно снижает В/Ц, что способствует снижению проницаемости и росту коэффициента стойкости. С увеличением дозировок наполнителей коэффициент стойкости бетона увеличивался в 1,5 %-м растворе сульфата магния: $K_{ст}^{12}=0,67-0,70-0,89$ (микрокварц); $K_{ст}^{12}=0,77-0,94-0,97$ (известняк). В менее агрессивном растворе сульфата натрия влияние дозировок наполнителей на $K_{ст}^{12}$ бетона сказывалось слабее: $K_{ст}^{12}=0,93-0,94-1,00$ (микрокварц); $K_{ст}^{12}=0,86-1,11-1,03$ (известняк).

2. Расширены научные сведения о поэтапном развитии процессов сульфатной и сульфатно-магнезиальной коррозии. При помощи электронной микроскопии выявлены зоны преобладающего вида коррозии порошково-модифицированного бетона. Для каждой условной зоны продемонстрированы характерные продукты коррозии, выявлены новообразования различных размеров и морфологии, проведена их идентификация.

3. Получены новые эмпирические данные о стадиях и формах основного продукта сульфоалюминатной коррозии в среде сульфата натрия – этtringита, и дано их теоретическое обоснование. Показано, что морфология кристаллов этtringита зависит от глубины зоны коррозии. Вблизи поверхности (0-2 мм) кристаллизуется тонковолокнистый этtringит, на большей глубине (3-4 мм) – преимущественно в виде крупных иглообразных кристаллов (толщиной 0,1-0,4 мкм и длиной до 25 мкм), зачастую объединенных в друзы.

4. Установлено, что в бетоне с низким расходом вяжущего электроповерхностные свойства наполнителей не оказывают влияние на диффузию агрессивных ионов вглубь образцов. Это обусловлено тем, что при наличии макрокапилляров электрокинетические взаимодействия агрессивных ионов с поверхностью структурных элементов порошково-модифицированного бетона

отходят на второй план, уступая доминирующую роль прочности контакта на границе раздела фаз «наполнитель-цементная матрица» и процессам кольматации пор продуктами коррозии.

5. Показано принципиальное отличие фазообразования в корродированной зоне образцов бетона, модифицированного активной минеральной добавкой (золой-уноса). При испытании в растворе сульфата натрия с повышением дозировки золы от 20 до 70 % наблюдалось уменьшение размеров (длины и толщины) кристаллов этtringита, при этом глубина поврежденного слоя снижалась от 2-2,5 до 3-4 мм, а коэффициенты стойкости возрастали: $K_{ст} = 0,79$ (20 %) – 0,91 (40 %) – 1,26 (70 %). Выявлено расщепление кристаллов этtringита, вызванное неравномерностью их роста. Показано, что в растворе сульфата магния эффективность золы-уноса снижается. Коэффициенты стойкости составили: $K_{ст} = 0,79$ (20 %) – 0,81 (40 %) – 1,04 (70 %). Это обусловлено отсутствием кольматирующей пленки из гидроксида магния и усилением магниевой коррозии, что сопровождается разложением гидросиликатов кальция независимо от их основности.

6. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность применения ультразвуковой диагностики для исследований кинетики коррозии бетона в агрессивных средах. Выявлены и обоснованы закономерности кинетики скорости прохождения УЗ-сигнала в образцах по ходу развития коррозионных процессов. Рост скорости УЗ и последующее снижение тесно связаны с процессами структурной трансформации в ходе коррозии. Чем медленнее протекает коррозия, тем позднее сброс скорости. Использование УЗ-диагностики наряду с традиционными методами на основе механических испытаний бетонных образцов позволяет получить новые данные о развитии процессов коррозии. В отличие от стандартных методов исследования коррозии, основанных на определении прочности с использованием большого количества образцов, при исследовании ультразвуковым методом используется один и тот же образец в течение всего срока испытаний, что существенно снижает трудоемкость исследований.

7. Установлено, что для математического описания кинетики твердения с помощью ультразвуковой диагностики образцов, твердевших в агрессивных средах, целесообразно использовать полиномиальную функцию, а твердевших в воде – степенную. Их надежность можно оценить при помощи величины достоверности аппроксимации R^2 . Степень полиномиальной функции следует определять с учетом полученного массива данных: чем больше требуемая точность, тем выше степень.

8. Сравнительный анализ результатов комплексных исследований показал: образцы модифицированного бетона (70 % МД, Ц=262 кг/м³) отчетливо показывают превосходство по сравнению с образцами бетона (Ц=380 кг/м³). Наполнители по убыванию стойкости бетонов на их основе можно расположить в ряд (в растворе сульфата натрия): зола → известняк → микрокварц; в растворе сульфата магния: известняк → зола → микрокварц. На этой основе предложены составы низкомарочных порошково-модифицированных повышенной коррозионной стойкости.

9. Установлено, что применение заполнителя из бетонного лома в рециклированных бетонах с низким расходом вяжущего малоэффективно. Такой бетон характеризуется пониженной прочностью, но демонстрирует умеренную стойкость. При этом в бетонах с высоким расходом вяжущего мелкий заполнитель из бетонного лома дает преимущество перед традиционным заполнителем, стойкость повышается. Это обусловлено влиянием химического средства гидратных образований на поверхности заполнителей лома и цементной матрицей рециклированного бетона, что усиливает сцепление и снижает проницаемость контактных слоев.

10. Экономический эффект обусловлен снижением стоимости сырьевых компонентов и пролонгированной экономией, обусловленной продлением срока межремонтной службы; снижением затрат на ремонтные работы по поддержанию качества и долговечности строительных конструкций (например, восстановление защиты от коррозии, гидроизоляции, отделки и т. п.); а также сокращением простоев производственных объектов в связи с ремонтными работами.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения в практику деятельности предприятий по производству железобетонных изделий, а также могут быть использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистрантов по направлению «Строительство».

Перспективы дальнейших исследований: дальнейшие исследования будут направлены на повышение коррозионной стойкости рядовых и малоцементных бетонов за счет применения вяжущих различных типов, поиска новых водоредуцирующих добавок для снижения водопотребности цементных систем, расширения номенклатуры минеральных наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агзамов, Ф. А. К вопросу углекислотной коррозии тампонажного камня нефтяных и газовых скважин / Ф. А. Агзамов. – Уфа, 1983. – С. 103–109.
2. Алексеев, С. Н. Коррозионная стойкость конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.
3. Алексеев, С. Н. Об особенностях коррозионного воздействия кислых газов на железобетонные конструкции / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь // Защита железобетонных конструкций от коррозии. – М.: НИИЖБ, 1972. – С. 18–23.
4. Анваров, Б. Р. Долговечность железобетона в резервуарах чистой воды / Б. Р. Анваров, В. М. Латыпов, Т. В. Латыпова, А. Р. Анваров // Известия КазГАСУ. – 2013. – № 1 (23). – С. 174-181.
5. Ахроров, Ш. А. Повышение долговечности железобетонных мостовых сооружений (первичная и вторичная защита) / Ш. А. Ахроров, И. И. Овчинников // Вестник евразийской науки. – 2022. – Т. 14. – №. 3. – С. 21.
6. Бабушкин, В. И. Защита строительных конструкций / В. И. Бабушкин. – Харьков : Вища школа, 1989. – 166 с.
7. Батраков, В. Г. Проблема коррозии модифицированных бетонов / В. Г. Батраков // Бетон и железобетон. – 2006. – №. 6. – С. 30-31.
8. Братошевская, В. В. Анализ результатов обследования строительных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах / В. В. Братошевская // Транспортные сооружения. – 2023. – Т. 10, № 2.
9. Брыков, А. С. Сульфатная коррозия портландцементных бетонов / А. С. Брыков // Цемент и его применение. – 2014. – № 6. – С. 96–103.
10. Брыков, А. С. Щелоче-силикатные реакции и коррозия бетона / А. С. Брыков // Цемент и его применение. – 2009. – № 5. – С. 31-37.
11. Вавренюк, С. В. Результаты исследования причин разрушения бетонного покрытия морского пирса на побережье Японского моря / С. В. Вавренюк, Ю. В. Ефименко, В. Г. Вавренюк, А. Э. Фарафонов // Construction materials. – 2019. – № 11. – С. 37-41.
12. Ван Аардт, Дж. Х. П. Разрушение цементных изделий в агрессивной среде / Дж. Х. П. Ван Аардт // IV Международный конгресс по химии цемента. – М. : Стройиздат, 1964. – С. 541–553.
13. Власов В. К. Механизм повышения прочности бетона при введении микронаполнителя / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1988. – №10. – С. 9-11.

14. Власов, В. К. Закономерности оптимизации состава бетона с дисперсными минеральными добавками / В. К. Власов // Бетон и железобетон. – № 4. – 1993. – С. 10–12.
15. Вовк, А. И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов / А. И. Вовк // Технология бетона. – 2007. – № 6. – С. 12–13.
16. Волошина, Н. А. Механизм сульфатной коррозии и способы защиты бетона / Н. А. Волошина // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. – 2007. – № 17. – С. 229-231
17. Голубев, Д. В. Влияние экологии и климата на коррозионное состояние арматурных конструкций / Д. В. Голубев, А. В. Воронин, С. В. Рыков // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 1. – С. 74-79.
18. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М. : Стандартинформ, 2013. – 30 с.
19. ГОСТ 18105-2018 Бетоны. Правила контроля и оценки прочности. – Введ. 2019-09-01. – М. : Стандартинформ, 2018. – 19 с.
20. ГОСТ 31384-2017 Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования. – М. : Стандартинформ, 2017. – 49 с.
21. ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. – М.: Стандартинформ, 2015. – 7 с.
22. ГОСТ Р 17624-2021 Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности. – М. : Стандартинформ, 2021. – 12 с.
23. Гуркин, А. Ю. Применение карбонатных пород при производстве цемента для повышения экономической эффективности строительства / А. Ю. Гуркин // Московский экономический журнал. – 2020. – № 2. – С. 401-407.
24. Данилов, Д. Ю. Применение ультразвукового метода для контроля деструкции бетона / Д. Ю. Данилов, Е. Н. Хахалева // Наука и инновации в строительстве : Сборник докладов VIII Международной научно-практической конференции, посвященной 70-летию со дня образования БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 15 апреля 2024 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2024. – С. 335-338.
25. Дорогобид, Д. Н. Комплексная химическая активация твердения портландцемента / Д. Н. Дорогобид, В. В. Ушаков // Омский научный вестник. – 2006. – №8 (44). – С. 63-65
26. Дуань, Ю. Технология строительства с применением рециклированного бетона / Ю. Дуань, Н. М. Кандаурова, Г. П. Иванова // Труды Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин). – 2020. – Т. 23, № 2(76). – С. 108-119.

27. Дубенский, М. С. Микрокремнезем отход или современная добавка? / М. С. Дубенский, А. А. Каргин // Вестник КузГТУ. – 2012. – № 1 (89). – С. 119-120
28. Дудаков, С. В. Об акустической диагностике железобетонных изделий / С. В. Дудаков // Вестник ИрГТУ. – 2007. – № 2 (30). – С. 90-92
29. Дымбренев, Т. Н. Электрохимическая защита железобетонных конструкций подземных сооружений от воздействия хлоридов с помощью протекторов / Т. Н. Дымбренев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – № 12. – С. 31-34
30. Енджиевская, И. Г. Оценка взаимодействия добавок в бетоне / И. Г. Енджиевская, А. В. Демина, А. С. Енджиевский, С. Д. Дубровская // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 128-137.
31. Жарницкий, В. Я. Факторы, влияющие на интенсивность износа бетонных и железобетонных конструкций гидротехнических объектов / В. Я. Жарницкий, А. П. Смирнов // Природообустройство. – 2021. – № 2. – С. 43-49.
32. Заседателей, И. Б. Исследование солевой коррозии методом фильтрации / И. Б. Заседателей, Ф. П. Дужих, Е. И. Богачёв // Специальные бетоны и защита строительных конструкций от коррозии: сб. тр. ВНИПИ Теплопроект. – 1986. – Вып. 44. – 122 с.
33. Знайченко, П. А. Определение глубины трещин ультразвуковым методом в обделке транспортных тоннелей большого сечения / П. А. Знайченко // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 1. – С. 34–37.
34. Зубков, В. А. Совершенствование ультразвукового метода определения прочности бетона / В. А. Зубков // Бетон и железобетон. – 1997. – № 4. – С. 21–23.
35. Карпенко, Н. И. О современных методах обеспечения долговечности железобетонных конструкций / Н. И. Карпенко, С. Н. Карпенко, В. Н. Ярмаковский, В. Т. Ерофеев // Academia. Архитектура и строительство. – 2015. – № 1. – С. 93–102.
36. Кинд, В. В. Коррозия цемента и бетона в гидротехнических сооружениях / В. В. Кинд. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.
37. Козлова, В. К. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В. К. Козлова, А. М. Маноха, А. А. Лихошерстов [и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – С. 53–57. – EDN PBDTLF.
38. Козлова, В. К. Влияние минеральных добавок на свойства композиционных портландцементов, содержащих золу / В. К. Козлова, А. В. Вольф, А. М. Маноха [и др.] // Качество. Технологии. Инновации : Материалы IV Международной научно-практической конференции, Новосибирск, 27–29 апреля 2021 года. – Новосибирск: Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), 2021. – С. 148-153.

39. Козлова, В. К. Получение и свойства безгипсовых цементов / В. К. Козлова, А. В. Вольф, А. А. Лихошерстов, Е. В. Божок // Ползуновский вестник. – 2010. – №3. – С. 109-111
40. Коровкин, М. О. Повышение эффективности суперпластификаторов в бетонах с низким расходом цемента / М. О. Коровкин, Д. М. Гринцов // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 3 (32). – С. 84–87.
41. Кравцов, В. М. Исследование коррозионной стойкости мономинеральных цементов в условиях сероводородной агрессии / В. М. Кравцов, М. Ф. Мавлютов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1981. – № 5. – С. 22–26.
42. Красильников, И. В. Управление долговечностью сооружений из бетона и железобетона (на примере железобетонной башенной градирни) / И. В. Красильников, У. А. Новикова, К. Б. Строкин, И. А. Красильникова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2022. – № 3(47). – С. 66-81.
43. Кривобородов, Ю. Р. Сульфатированные тампонажные цементы : автореф. дис. д-ра техн. наук : 05.17.11 / Кривобородов Юрий Романович. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 33 с.
44. Кузнецова, И. Н. Процессы коррозии цементного камня в его структуре / И. Н. Кузнецова, М. А. Ращупкина // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. – 2012. – №. 2 (24). – С. 49-52.
45. Куликова, Е. Ю. Исследование факторов агрессивного воздействия и коррозии конструкций подземных сооружений / Е. Ю. Куликова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – №. 6. – С. 26-38
46. Куликова, Е. Ю. Совершенствование антикоррозионной защиты обделки тоннелей / Е. Ю. Куликова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 3. – С. 30-35.
47. Курочка, П. Н. Бетоны с заполнителем из продуктов дробления вторичного бетона / П. Н. Курочка, Р. Р. Мирзалиев // Вестник РГУПС. – 2012. – № 3. – С. 140-147.
48. Кухта, А. В. Акустическая система мониторинга и оповещения о предаварийном состоянии железобетонных конструкций / А. В. Кухта, С. Я. Новиков, Н. С. Прохорова // Вестник МГСУ. – 2011. – № 1-2. – С. 216-220.
49. Лагерblad, Б. Механизм карбонизации / Б. Лагерblad // Цемент и его применение. – 2014. – № 1 (январь-февраль). – С. 177–181.
50. Леденев, А. А. Оценка влияния комплексных органоминеральных добавок для бетона на огнестойкость железобетонных конструкций / А. А. Леденев, В. Т. Перцев, А. В. Калач, Е. В. Калач // Пожары и чрезвычайные ситуации. – 2016. – № 1. – с. 85-89.

51. Леонович, С. Н. Влияние комбинированных режимов карбонизации и хлористой на скорость проникновения и перераспределения хлоридов в бетонах: анализ экспериментальных исследований / С. Н. Леонович, Е. Е. Шалый, Д. А. Итвиновский, А. В. Степанова, А. В. Журавская, В. В. Малюк // Проблемы современного строительства. – 2022. – с. 196-225.
52. Логинова, С. А. Исследование различных видов биологической коррозии бетона / С. А. Логинова, А. А. Петренко // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2022. – Т. 49. – №. 2. – С. 150-157.
53. Лукинский, О. А. Составы для защиты бетона / О. А. Лукинский // Строительные материалы. – 2009. – № 2. – С. 34-36.
54. Луцык, Е. В. Разработка методов обеспечения долговечности железобетона при воздействии углекислого газа воздуха : автореф. дис. канд. техн. наук / Е. В. Луцык. – Уфа : УГНИ, 2005. – 22 с.
55. Маилян, Л. Р. Исследование стойкости бетонов анизотропной и вариатропной структур к попеременному увлажнению и высушиванию / Л. Р. Маилян, С. А. Стельмах, Е. М. Щербань, А. Д. Петрушин, А. Л. Маилян, Д. М. Ельшаева, Н. А. Щербань, Ю. В. Жеребцов // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2024. – Т. 21. – №. 1. – С. 61-75
56. Макаров, А. В. Гидроизоляция железобетонных мостов - основная защита конструкций от коррозии / А. В. Макаров, С. В. Шатлаев, Г. Г. Гулуев // Инженерный вестник Дона. – 2017. – Т. 45. – №. 2 (45). – С. 133.
57. Малькова, М. Ю. Влияние ультрадисперсных добавок на механические свойства бетона / М. Ю. Малькова, А. С. Горшков, А. Н. Задиранов, Е. А. Ларионов // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. – 2025. – Т. 21. – №. 1. – С. 62-70.
58. Мирский, К. В. Скорость ультразвука как критерий морозостойкости цементного бетона / К. В. Мирский, А. А. Панчина, В. А. Мирский, И. П. Терешкин // XLVI Огарёвские чтения : материалы научной конференции : в 3 ч., Саранск, 06–13 декабря 2017 года / отв. за вып. П. В. Сенин. – Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, 2018. – Ч. 1. – С. 184–191.
59. Морозов, Н. М. Исследование долговечности модифицированных бетонов для монолитного строительства / Н. М. Морозов, Н. Н. Морозова // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – №. 4 (22). – С. 312-318.
60. Москвин, В. М. Коррозия бетона / В. М. Москвин. – М.: Госстройиздат, 1952. – 342 с.

61. Москвин, В. М. Коррозия бетона в агрессивных средах / под ред. В. М. Москвина. – М. : Стройиздат, 1971. – 220 с.
62. Москвин, В. М. Коррозия бетона в кислых средах и методы ее исследования / В. М. Москвин, Т. В. Рубецкая, Г. В. Любарская // Бетон и железобетон. – 1971. – № 10. – С. 10–12.
63. Москвин, В. М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты [Текст] / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, Е. А. Гузеев – Москва: Стройиздат, 1980 – 536 с.
64. Мюллауэр, В. Механизмы воздействия сульфатов на бетон: факторы химической и физической устойчивости / В. Мюллауэр, Р. Е. Бедду, Д. Хайнц // Цемент и его применение. – 2013. – № 9. – С. 34–43.
65. Низина, Т. А. Влияние минеральных добавок на реологические и прочностные характеристики цементных композитов / Т. А. Низина, А. В. Балбалин // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 2. – С. 148-153
66. Овчаренко, Г. И. Особенности коррозии выщелачивания в современных бетонах / Г. И. Овчаренко, Н. Г. Бровкина, О. С. Носкова, О. А. Максимова, А. В. Корчагин // Технологии бетонов. – 2008. – № 3. – С.62-63.
67. Овчинникова, Т. С. Коррозия и антикоррозионная защита железобетонных мостовых конструкций / Т. С. Овчинникова, А. Н. Маринин, И. Г. Овчинников // Вестник евразийской науки. – 2014. – № 5 (24). – С. 1-25
68. Пермяков, М. Б. Влияние добавки микрокремнезёма на удобоукладываемость и плотность равно подвижных бетонных смесей и прочность бетона / М. Б. Пермяков, К. М. Воронин, И. С. Трубкин, А. Н. Ильин, Т. В. Краснова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2023. – № 3 (129). – С. 41.
69. Подшивалов, И. И. Исследование возможности оценки степени коррозионного поражения строительных материалов двухэнергетическим гамма-адсорбционным способом / И. И. Подшивалов, С. П. Осипов, А. В. Мананков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 2. – С. 101–107.
70. Попов, В. П. Неразрушающий оперативный метод контроля морозостойкости бетонов гидротехнических сооружений / В. П. Попов // Вестник МГСУ. – 2012. – № 8. – С. 139-142.
71. Пустовгар, А. П. Влияние кварцевой муки на технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей / А. П. Пустовгар, И. С. Иванова, А. А. Еленова, А. Ю. Абрамова, А. О. Адамцевич // Вестник МГСУ. – 2018. – № 6 (117). – С. 717-728.
72. Пухаренко, Ю. В. Коррозионностойкие наномодифицированные цементные бетоны / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов [и др.] // Технологии бетонов. – 2010. – № 7-8(48-49). – С. 24-27.

73. Пухаренко, Ю. В. Роль комплексных добавок в получении долговечных цементных композитов / Ю.В. Пухаренко, В.Д. Староверов // Научно-исследовательская работа студентов, аспирантов и молодых ученых СПбГАСУ: Сб. научных трудов студентов, аспирантов и молодых ученых - победителей конкурсов 2011 г., вып. 7. – 2012. – С. 129-141.

74. Рахимбаев, И. Ш. Термодинамический анализ реакций образования этtringита с применением цикла Борна-Габера / И. Ш. Рахимбаев, Н. М. Толыпина // Цемент и его применение. – 2016. – № 2. – С. 86-87.

75. Рахимбаев, Ш. М. Влияние электроповерхностных свойств минерального наполнителя на морозостойкость порошковых бетонов / Ш. М. Рахимбаев, Н. М. Толыпина, А. А. Косинова, Е. Н. Хахалева // Строительные материалы. – 2019. – № 10. – С. 12–15.

76. Рахимбаев, Ш. М. Методы оценки коррозионной стойкости цементных композитов / Ш. М. Рахимбаев, Н. М. Толыпина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2012. – №. 3. – С. 23-24

77. Рахимбаев, Ш. М. О выборе типа цемента на основе теории кольматации при сложном составе агрессивной среды / Ш. М. Рахимбаев, Е. Н. Карпачева, Н. М. Толыпина // Бетон и железобетон. – 2012. – № 5. – С. 25–26.

78. Рахимбаев, Ш. М. Обоснование методов испытаний коррозионной стойкости материалов гидратационного твердения / Ш. М. Рахимбаев, Н. М. Толыпина, Е. Н. Хахалева // Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека : материалы II Международного онлайн-конгресса. – Белгород : БГТУ им. В. Г. Шухова, 2019. – С. 735–739.

79. Рахимбаев, Ш. М. Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей : монография / Ш. М. Рахимбаев, Н. М. Толыпина. – Белгород : Изд-во БГТУ, 2015. – 321 с.

80. Рахимбаев, Ш. М. Сравнительная стойкость бетонов с заполнителем различных размеров и без него / Ш. М. Рахимбаев, Н. М. Толыпина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2017. – № 11. – С. 43–47. – DOI 10.12737/article_5a001aaf2319e6.57195740.

81. Рахимова, Н. Р. О возрастающей роли кальциево-магниевых карбонатных пород в развитии современных минеральных вяжущих / Н. Р. Рахимова, И. И. Фахретдинова // Academia. Архитектура и строительство. – 2022. – №. 2. – С. 111-118.

82. Розенталь, Н. К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости [Текст] / Н. К. Розенталь – . – Москва: ФГУП ЦПП, 2006 – 520 с.

83. Румянцева, В. Е. Влияние ингибирующих добавок нитратов на степень повреждения цементного камня бетона при жидкостной коррозии в хлоридсодержащих средах / В. Е. Румянцева, В. С. Коновалова, Б. Е. Нармания // Эксперт: теория и практика. – 2022. – № 4 (19). – С. 60-66.
84. Русина, В. В. Коррозионная стойкость мелкозернистых бетонов на основе техногенного сырья / В. В. Русина, Е. В. Корда, С. А. Львова // Строительные материалы. – 2011. – № 8. – С. 29-31.
85. Рязанова, В. А. Одномерные и двумерные задачи процессов сульфатной коррозии для неполностью водонасыщенных бетонов / В. А. Рязанова // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – №. 3. – С. 58-63
86. Рязанова, В. А. Особенности сульфатной коррозии бетона в условиях направленного влагопереноса / В. А. Рязанова // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – №. 3. – С. 45-52.
87. Самченко, С. В. Влияние суперпластификатора на морфологию кристаллов этtringита / С. В. Самченко, Е. М. Макаров // Техника и технология силикатов. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 17-21.
88. Самченко, С. В. Структурообразование при твердении сульфатированных цементов / С. В. Самченко // Автореферат дисс....докт. техн. наук. – Москва: РХТУ им. Менделеева Д.И. – 2005. – С. 37.
89. Свищ, И. С. Исследование набора прочности тяжелого бетона в агрессивной среде с использованием сульфатостойкого цемента / И. С. Свищ // Строительство и техногенная безопасность. – 2024. – № 35 (87). – С. 21-27.
90. Селяев, В. П. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций с учетом сульфатной коррозии бетона / В. П. Селяев, В. А. Неверов, П. В. Селяев, Е. В. Сорокин, О. А. Юдина // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – № 1 (45). – С. 41-52.
91. Селяев, В. П. Соппротивление цементных бетонов сульфатной коррозии / В. П. Селяев, В. А. Неверов, Л. М. Ошкина, П. В. Селяев, Е. В. Сорокин, Е. Л. Кечуткина // Строительные материалы. – 2013. – №. 12. – С. 26-30
92. Семененко, С. Я. Методика ультразвукового диагностирования водонепроницаемости бетона конструкций гидротехнических сооружений / С. Я. Семененко, Д. П. Арьков, С. С. Марченко // Известия НВ АУК. – 2015. – № 1 (37). – С. 186-191
93. Сериков, Я. А. Информационно-измерительная система для исследования структуры монолитного бетона ультразвуковым методом / Я. А. Сериков // Территория науки. – 2017. – № 3. – С. 96–100.
94. СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии (актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85). - М. : Минстрой России, 2017. – 124 с.

95. СП 63.13330.2018 Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения (актуализированная редакция СНиП 52-01-2003). – М. : Минстрой России, 2019. – 118 с.

96. Строкин, К. Б. Влияние микроорганизмов на физико-механические свойства бетона / К. Б. Строкин, Д. Г. Новиков, В. С. Коновалова, Н. С. Касьяненко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2021. – № 10. – С. 90-98.

97. Суворова, А. А. Структурообразование сульфатсодержащих составов специальных цементов в агрессивных средах / А. А. Суворова // Инновации и инвестиции. – 2018. – № 9. – С. 186-189.

98. Тараканов, О. В. Снижение расхода цемента в бетонах нового поколения / О. В. Тараканов, Е. А. Белякова, О. В. Суздальцев // Региональная архитектура и строительство. – 2022. – № 1 (50). – С. 18–22.

99. Тихомирова, М. Ф. Нормирование агрессивности сульфатных растворов с учетом вида катиона / М. Ф. Тихомирова, Л. Г. Власичева // Бетон и железобетон. – 1990. – № 11. – С. 40–41.

100. Толыпина, Н. М. Влияние микронаполнителей на эффективность суперпластификаторов и прочность бетонов с низким содержанием цемента / Н. М. Толыпина, Е. Н. Хахалева, Д. Ю. Данилов, Д. Ю. Чашин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2023. – № 8. – С. 8–15. – DOI 10.34031/2071-7318-2023-8-8-8-15.

101. Толыпина, Н. М. Деградация цементного камня в условиях повышенной температуры и влажности / Н. М. Толыпина, Д. Ю. Чашин // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2024. – Т. 20, № 3(37). – С. 109–117. – EDN TORVVO.

102. Толыпина, Н. М. Обоснование возможности применения ультразвукового диагностирования для исследования коррозионного разрушения бетона / Н. М. Толыпина, Д. Ю. Данилов, Д. А. Толыпин // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2024. – Т. 20, № 4(38). – С. 103-111.

103. Толыпина, Н. М. Сульфатно-магнезиальная коррозия модифицированного бетона / Н. М. Толыпина, Д. Ю. Данилов // Цемент и его применение. – 2025. – № 2. – С. 48–54.

104. Толыпина, Н. М. Сульфатостойкость бетона на основе химически активного заполнителя из нефелинсодержащих пород / Н. М. Толыпина, Е. М. Щигорева, М. В. Головин, Д. С. Щигорев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2017. – № 10. – С. 21-26

105. Толыпина, Н. М. Термическая стойкость цементных систем с активными минеральными добавками / Н. М. Толыпина, Ш. М. Рахимбаев, Д. Ю.

Чашин // Вестник МГСУ. – 2025. – Т. 20, № 2. – С. 291–305. – DOI: 10.22227/1997-0935.2025.2.291-305. – EDN CHCWNF.

106. Толыпина, Н. М. Ультразвуковая диагностика деструкции бетона под воздействием агрессивных сред / Н. М. Толыпина, Д. Ю. Данилов // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. – 2024. – Т. 21, № 4(98). – С. 628–638. – DOI: 10.26518/2071-7296-2024-21-4-628-638

107. Трунтов, Н. С. Расширение цемента, связанное с образованием этtringита / Н. С. Трунтов, Ф. Б. Шукшин, С. В. Самченко // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 5. – С. 413-421.

108. Уварова, Т. Э. Влияние твердости бетона на его сопротивление ледовой абразии / Т. Э. Уварова, Е. Е. Помников, А. А. Складов, Н. С. Назаренко // Вестник ИШ ДВФУ. – 2020. – № 4 (45). – С. 96-104.

109. Федосов, С. В. Влияние pH поровой жидкости бетона на развитие процессов сульфатной коррозии / С. В. Федосов, С. М. Базанов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2004. – № 4. – С. 27–30.

110. Федосов, С. В. Оценка влияния параметров массопереноса на кинетику и динамику процессов, протекающих при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов / С. В. Федосов, В. Е. Румянцева, И. В. Красильников // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Материалы. Конструкции. Технологии». – 2022. – №. 1 (5). – С. 14-22.

111. Федосов, С. В. Специфика массопереноса при жидкостной коррозии железобетона / С. В. Федосов, В. Е. Румянцева, И. В. Красильников, И. А. Красильникова // Современные проблемы материаловедения : Сборник научных трудов V Международной научно-практической конференции, Липецк, 23 января 2024 года. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, 2024. – С. 60-71.

112. Федосов, С. В. Сульфатная коррозия бетона / С. В. Федосов, С. М. Базанов ; С. В. Федосов, С.М. Базанов. – Москва : Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2003. – 191 с.

113. Федосов, С. В. Физические особенности проблем жидкостной коррозии железобетона с позиций теории тепломассопереноса / С. В. Федосов, И. В. Красильников, В. Е. Румянцева, И. А. Красильникова // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. – 2023. – Т. 19, № 4. – С. 392-409.

114. Фролова, М. А. Минеральные порошки: активность и удельная площадь поверхности / М. А. Фролова, А. М. Айзенштадт, В. Е. Данилов, Т. А. Махова // Материаловедение. – 2023. – № 3. – С. 3-11

115. Хвощевская, А. А. Аналитические методы оценки агрессивности природных вод и грунтов к строительным материалам и конструкциям : учебное

пособие / А. А. Хвощевская, Ю. Г. Копылова, Р. Ф. Зарубина. – Томск : Изд-во ТПУ, 2012. – 112 с.

116. Черкасова, Е. В. Эксплуатационная надежность коррозионной защиты в промышленно развитом регионе / Е. В. Черкасова, Н. А. Золотухина, И. П. Горюнова, Т. В. Буланова, В. В. Ченская // Вестник КузГТУ. – 2017. – № 2 (120). – С. 140-144.

117. Черноусенко, Г. И. Засоленные почвы котловин юга Восточной Сибири : монография / Г. И. Черноусенко. – Москва: МАКС Пресс, 2022. – 477 с. – ISBN 978-5-317-06783-0. – DOI: 10.29003/m2657.978-5-317-06783-0.

118. Чернышов, Е. М. Развитие методов прогнозирования долговечности строительных конструкций на основе разработки теории и моделей коррозии бетонов с учетом явлений тепломассопереноса и формирования градиентных состояний / Е. М. Чернышов, С. В. Федосов, В. Е. Румянцева // Academia. Архитектура и строительство. – 2023. – №. 1. – С. 89-100.

119. Чеснокова, Т. В. Анализ воздействия биологической коррозии различной длительности на бетон / Т. В. Чеснокова, С. А. Логинова, В. А. Киселев // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2018. – № 2 (54). – С. 98-101.

120. Шевяков, В. П. Проектирование защиты строительных конструкций химических предприятий от коррозии / В. П. Шевяков. – М.: Стройиздат, 1984. – 168 с.

121. Шимаханов, А. В. Преимущества геополимерного бетона в железобетонных изделиях, эксплуатирующихся в условиях сульфатного воздействия / А. В. Шимаханов, Н. А. Ерошкина, И. Ю. Лавров [и др.] // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов : материалы XV Международной научно-технической конференции молодых учёных, посвященной памяти профессора В.И. Калашникова, Пенза, 21–23 октября 2020 года / под общей редакции М.О. Коровкина и Н.А. Ерошкиной. – Пенза: Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2020. – С. 112-116.

122. Штарк, И. Долговечность бетона / И. Штарк, Б. Вихт ; пер. с нем. А. Тулгановой ; под ред. П. Кривенко. – Киев : Оранта, 2004. – 301 с.

123. Щербань, Е. М. Особенности изменения прочностных и деформативных характеристик обычного и модифицированного центрифугированных бетонов при циклическом замораживании и оттаивании / Е. М. Щербань, С. А. Стельмах, С. С. Ванян, К. К. Евсюков, А. В. Зарецкий, Э. Э. Коржаева // Вестник евразийской науки. – 2019. – Т. 11. – №. 6. – С. 84

124. Яковлев, В. В. Кинетика коррозии портландцементного бетона в растворах кислот / В. В. Яковлев // Строительные материалы. – 2003. – № 10. – С. 32–34.

125. Agostini, F. Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar / F. Agostini, Z. Lafhaj, F. Skoczylas // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – Vol. 37, Issue 1. – P. 71–78.
126. Akinwale, A. E. Effects of supplementary cementitious materials on concrete reinforcement corrosion in magnesium sulphate / A. E. Akinwale, F. V. Adams, B. D. Ikotun // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – Vol. 86. – P. 82–87. – DOI: 10.1016/j.matpr.2023.03.122
127. Andrade, C. Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere / C. Andrade, C. Alonso, J. Sarría // *Cement and Concrete Composites*. – 2002. – Vol. 24, No. 1. – P. 55–64.
128. Bertron, A. Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: chemical and mineralogical characterization / A. Bertron, G. Escadeillas, J. Duchesne // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – Vol. 34, Issue 10. – P. 1823–1835.
129. Boğa, A. R. Influence of fly ash on corrosion resistance and chloride ion permeability of concrete / A. R. Boğa, I. B. Topçu // *Construction and Building Materials*. – 2012. – T. 31. – C. 258-264.
130. Burgos-Montes, O. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions / O. Burgos-Montes, M. Palacios, P. Rivilla [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 31. – P. 300–309.
131. Charitha, V. Use of different agro-waste ashes in concrete for effective upcycling of locally available resources / V. Charitha [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 285. – 122851.
132. Cohen, M. Differentiating seawater and ground water sulfate attack in Portland cement mortars / M. Cohen, J. Olek, M. Santhanam // *Cement and Concrete Research*. – 2006. – Vol. 36, Issue 12. – P. 2132–2137.
133. Das, J. K. Long term effect of corrosion inhibitor and associated cation type of chloride ions on chloride profile of concrete exposed to composite chloride-sulfate environment / J. K. Das, B. Pradhan // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 32, Part 4. – P. 803–809. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.014
134. Das, J. K. Significance of chloride salt type and sulfate salt on chloride transport mechanism of concrete in the presence of corrosion inhibiting admixtures / J. K. Das, B. Pradhan // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 387. – 131658. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131658
135. Diab, A. M. Long term study of mechanical properties, durability and environmental impact of limestone cement concrete / A. M. Diab, M. Abd Elmoaty, A. A. Aly // *Alexandria Engineering Journal*. – 2016. – T. 55. – №. 2. – C. 1465-1482.
136. Elgalhud, A. A. Chloride ingress in concrete: limestone addition effects / A. A. Elgalhud, R. K. Dhir, G. Ghataora // *Magazine of concrete research*. – 2018. – Vol. 70, No. 6. – P. 292–313.

137. EN 1504 Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Definitions, requirements, quality control and evaluation of conformity. – 2004.
138. Faraldos, M. Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution / M. Faraldos [et al.] // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 259. – P. 228–236.
139. Guerrero, A. Long term durability at 40 °C of ecoefficient belite cement-mortar exposed to sulfate attack / A. Guerrero, S. Goni, M. P. Lorenzo // *Advances in Cement Research*. – 2008. – Vol. 20, Issue 4. – P. 139–144.
140. Hekal, E. E. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances / E. E. Hekal, E. Kishar, H. Mostafa // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32, Issue 9. – P. 1421–1427.
141. Hussain, Z. Microstructural and mechanical assessment of sulfate-resisting cement concrete over portland cement incorporating sea water and sea sand / Z. Hussain [et al.] // *Case Studies in Construction Materials*. – 2024. – Vol. 21. – e03689.
142. Ibrahim Mohammed, I. Natural and Chemical Admixtures in Concrete-A Review / I. Ibrahim Mohammed, N. Abdul Nariman // *Eurasian journal of science and engineering*. – 2023. – Vol. 3, Issue 9. – P. 108-123.
143. Jain, J. Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water / J. Jain, N. Neithalath // *Cement and Concrete Composites*. – 2009. – Vol. 31, Issue 3. – P. 176–185.
144. Jhorvaldson, Y. Value as a measure of the expansion patterns of aggression sulphate environments / Y. Jhorvaldson, R. Larmor // *Engineering Journal*. – April 1927.
145. Jiang, M. Guisuanyuan xuebao / M. Jiang, J. Chen, D. Yang // *Cem. and Concr. Res* – №1. – 2005. – T. 33 – P. 126–132.
146. Kadhim, A. Corrosion inhibitors. A review / A. Kadhim [et al.] // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2021. – Vol. 10, No. 1. – P. 54–67.
147. Kayali, O., Ahmed M. S. Assessment of high volume replacement fly ash concrete–Concept of performance index / O. Kayali, M. S. Ahmed // *Construction and Building Materials*. – 2013. – T. 39. – C. 71-76.
148. Li, C. Study on compressive strength and sulfate corrosion resistance of limestone powder and waste glass powder mixed concrete / C. Li // *Materials Research Express*. – 2024. – T. 11. – №. 2. – C. 025502.
149. Li, K. A diffusion-reaction model for sulfate ion corrosion in multi-phase concrete immersed in ionic solution / K. Li, T. Wu, A. P. S. Arunachalam, L. Zhao, Q. Liu // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 9. – P. 14064–14078. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.12.288.
150. Liber, W. Analysis methods by filtration / W. Liber // *Zement – Kalk – Gips*. – 1960. – Vol. 13. – P. 310.

151. Liu, D. Evaluation of Corrosion Damage in Sulfate-Attacked Concrete by CT, Ultrasonic Pulse Velocity Testing and AHP Methods / D. Liu, C. Gong, Y. Tang, Y. Jian, K. Cao, H. Chen // *Sensors*. – 2022. – Т. 22. – №. 8. – С. 3037
152. Ma Baoguo et al. Corrosion in the presence of SO₄²⁻ и CO₃²⁻ // *Guisuanyuan xuebao*. – 2004. – Т. 32. – №. 10. – С. 1219-1224.
153. Ma Ji-ming et al. Research on Sulfate resistance and magnesium salt erosion of high-performance concrete // *Journal of Xinjiang Agricultural University*. – 2005. – Т. 28. – №. 2. – С. 67-71.
154. Ma, Ji-ming. Studies of corrosion resistance of high-quality concrete in magnesium sulfate solution / Ji-ming Ma [et al.] // *Xinjiang Nongye Daxue xuebao*. – 2005. – Vol. 28, No. 2. – pp. 67-71.
155. Mahindrakar, A. B. Impact of aggressive environment on concrete—a review / A. B. Mahindrakar // *Technology*. – 2017. – Vol. 8, No. 9. – P. 777–788.
156. Maruthamuthu, S. Role of air microbes on atmospheric corrosion / S. Maruthamuthu [et al.] // *Current Science*. – 2008. – Vol. 94, No. 3. – P. 359–363.
157. Matos, A. M. Quartz powder valorisation in white self-compacting concrete: mortar level study / A. M. Matos, L. Maia, J. S. Coutinho // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13, No. 13. – 7652.
158. Merriman, J. Accelerated test method for sulphate / J. Merriman // *Jort Peck Dam. Spec.* – 1933.
159. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Vol. 33, Issue 1. – P. 31–41. – ISSN: 0008-8846.
160. Mirsayapov, I. About concrete and reinforced concrete corrosion / I. Mirsayapov, S. Yakupov, M. Hassoun // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 890. – 012061.
161. Nguyen Duc Vinh Quang. Effect of quartz powder and mineral admixtures on the properties of high-performance concrete / Nguyen Duc Vinh Quang, Bazhenov Yuriy M., Aleksandrova Olga V. // *Вестник МГСУ*. – 2019. – Т. 14. – №. 1 (124). – С. 102-117
162. Peng, Y. Experimental study on the corrosion characteristics of concrete exposed to acid water containing aggressive carbon dioxide and sodium sulfate / Y. Peng, X. Meng, F. Song, G. Xu // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 321. – 126397. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126397.
163. Prince, W. Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility / W. Prince, M. Espagne, P.-C. Aïtcin // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Vol. 33, Issue 5. – P. 635–641.
164. Rajender, A. Performance evaluation on corrosion resistance of concrete blended with microsilica under chloride-laden conditions: an experimental and ANN-

based approach / A. Rajender, A. K. Samanta // *Engineering Computations*. – 2025. – T. 42. – №. 6. – p. 2106-2130

165. Ryu, J.-S. Long-term forecast of Ca leaching from mortar and associated degeneration / J.-S. Ryu, N. Otsuki, H. Minagawa // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32, Issue 10. – P. 1539–1544.

166. Sandra, N. The mechanical and durability properties of cementitious composites treated seawater and micro silica / N. Sandra [et al.] // *Innovative Infrastructure Solutions*. – 2026. – T. 11. – №. 1. – C. 18.

167. Sathe, S. Experimental analysis and behavior of corrosion-damaged fly ash blended reinforced concrete beam under flexural loading / S. Sathe, S. Patil // *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*. – 2023. – T. 8. – №. 2. – C. 97.

168. Shaheen, F. Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions / F. Shaheen, B. Pradhan // *Cement and Concrete Research*. – 2017. – Vol. 91. – P. 73–86.

169. Sherer, C. Effect of partial replacement of cement by fine powders on the corrosion resistance of concrete / C. Scherer, L. Felippi de Lima, J. Eunice Zorzi // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 401. – 132982

170. Shuhua, L. I. U. Deterioration Characteristics of Cement-Limestone Powder Paste Under Compound Erosion Solution / L. I. U. Shuhua [et al.] // *Materials Science*. – 2018. – Vol. 24, No. 2. – P. 197–203.

171. Sideris, K. K. Investigation of the Mechanical Properties and Durability of Concretes Produced with Microsilica and Crystalline Admixtures / K. K. Sideris, E. Mingou, C. Solomou // *International RILEM Conference on Synergising expertise towards sustainability and robustness of CBMs and concrete structures*. – Cham : Springer, 2023. – P. 876–887.

172. Song, Y. Experimental investigation on bond properties between rebar and concrete considering rebar corrosion and concrete deterioration caused by sulfate attack / Y. Song, Y. Wang, X. Sun, R. Xue, Y. Wang, B. Liu // *Construction and Building Materials*. – 2024. – T. 418. – C. 135352.

173. Stawiski, B. Examining the Distribution of Strength across the Thickness of Reinforced Concrete Elements Subject to Sulphate Corrosion Using the Ultrasonic Method / B. Stawiski, T. Kania // *Materials*. – 2019. – T. 12. – №. 16. – C. 2519. – <https://doi.org/10.3390/ma12162519>.

174. Stock, S. R. X-ray microtomography (microCT) of the progression of sulfate attack of cement paste / S. R. Stock, N. K. Naik, A. P. Wilkinson, K. E. Kurtis // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32, Issue 10. – P. 1673–1675.

175. Sunil B. S., Kumar B. N. Characterization of standard strength concrete containing quartz powder as a supplementary cementitious material (SCM): a

comparative study with traditional cement-based concrete using carbonation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) // *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*. – 2025. – T. 10. – №. 2. – C. 105.

176. Taylor, W. Sulphate resistance rating by determining unbound sulfate in the filtrate / W. Taylor, R. Boque // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1950. – Vol. 45. – P. 223.

177. Thomas, J. J. Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes / J. J. Thomas, J. Chen, A. J. Allen, H. M. Jennings // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – Vol. 34, Issue 12. – P. 2297–2307.

178. Vedalakshmi R. et al. Effect of magnesium and sulphate ions on the sulphate resistance of blended cements in low and medium-strength concretes // *Advances in cement research*. – 2005. – T. 17. – №. 2. – C. 47-55.

179. Wang, X. Effect of silica fume and nano-silica on hydration behavior and mechanism of high sulfate resistance Portland cement / X. Wang [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 279. – 122481.

180. Xu, G. Experimental study on the impact of sulfate attack on the performance of shaft lining concrete under sustained compressive load / Xu Guo-qiang, Zhang Wei, Chen Si, Zhu Zhen-kai, Liu Wang-jiu // *Case Studies in Construction Materials*. – 2024. – T. 21. – C. e03657.

181. Zhang, C. Mechanism and performance control methods of sulfate attack on concrete: a review / C. Zhang [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17, No. 19. – 4836.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Патент на изобретение №2839780

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2839780**Смесь для производства мелкозернистого бетона
повышенной термической стойкости**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова" (RU)*

Авторы: *Толыпина Наталья Максимовна (RU), Чащин
Дмитрий Юрьевич (RU), Данилов Дмитрий Юрьевич
(RU), Толыпин Даниил Александрович (RU)*

Заявка № **2024134988**Приоритет изобретения **22 ноября 2024 г.**Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **12 мая 2025 г.**Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **22 ноября 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

**Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-091-2025
«Порошково-модифицированный бетон с повышенной коррозионной
стойкостью»**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Белгородский государственный технологический
университет им В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)

Утверждаю:

Первый проректор
д-р техн. наук проф.
Е.И. Евтушенко

03.10 2025 г



СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

**Порошково-модифицированный бетон
с повышенной коррозионной стойкостью**

Технические условия

СТО 02066339-091-2025

Согласовано:

Директор

ООО «ЭрионСтройГрупп»

Э.М. Израелян



Разработано:

Науч.руков.: д-р техн. наук

Н.М. Тольпина

25.09 2025 г

Исполнитель: аспирант

Д.Ю. Данилов

25.09 2025 г

Белгород 2025 г

Титульный лист рекомендаций по производству порошково-модифицированных бетонов с повышенной коррозионной стойкостью

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Белгородский государственный технологический
университет им В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)

Утверждаю:

Первый проректор

д-р техн. наук проф.

Е.И. Евтушенко

26.09 2025 г



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство порошково-модифицированных
бетонов с повышенной коррозионной стойкостью

Согласовано:

Директор

ООО «ЭрионСтройГрупп»

Э.М. Израелян



Разработано:

Науч.руков.: д-р техн. наук

Н.М. Тольпина

22.09 2025 г

Исполнитель: аспирант

Д.Ю. Данилов

22.09 2025 г

Белгород 2025 г

Протокол о намерениях с ООО «ЭрионСтройГрупп»



УТВЕРЖДАЮ:
 Проректор по научной
 и инновационной деятельности,
 д-р тех. наук, профессор
 Т.М. Давыденко
 08.10 2025 г

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

Коррозионные процессы ежегодно наносят колоссальный экономический ущерб. Эти затраты связаны с необходимостью преждевременного ремонта, усиления, а порой и полной замены поврежденных конструкций, а также с простоем объектов и рисками экологических инцидентов. Прогрессирующая коррозия резко снижает несущую способность элементов, что чревато аварийными ситуациями, деформациями и даже обрушениями, ставя под угрозу жизнь людей и целостность инфраструктуры

В связи с вышеизложенным, актуальным представляется применение порошково-модифицированных бетонов с повышенной коррозионной стойкостью. Использование таких материалов может способствовать увеличению срока службы заглубленных в землю или иных контактирующих с водой конструкций из бетона, что в свою очередь позволит снизить затраты на их обслуживание и ремонт.

В связи с вышесказанным, мы нижеподписавшиеся, директор ООО «ЭрионСтройГрупп», составили настоящий протокол о том, что в рамках проводимых исследований по разработке порошково-модифицированных бетонов с повышенной коррозионной стойкостью планируется принятие к внедрению и производство разработанного состава при поступлении заказов на соответствующую продукцию, согласно проектно-сметной документации подрядчика.

От ООО «ЭрионСтройГрупп»



От БГТУ им В.Г. Шухова:
 д-р. техн. наук, профессор

аспирант каф. СМИнК

Э.М. Израелян

Н.М. Тольпина

Д.Ю. Данилов

Справка о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ:
Проректор цифровой трансформации
и образовательной деятельности
БГТУ им. В.Г. Шухова
д-р техн. наук, профессор
И.А. Новиков
09.10 2025 г

СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований, полученные при выполнении диссертационной работы Д.Ю. Данилова «Модифицированный бетон повышенной сульфатостойкости» внедрены в учебный процесс. Результаты выполненных исследований используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Вязущие вещества», «Долговечность строительных конструкций» для бакалавров, обучающихся по направлению 08.03.01 «Строительство» (08.03.01-05 «Производство и применение строительных материалов») и магистров, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство» (08.04.01-03 «Технология производства строительных материалов»). Применение в учебном процессе новых знаний, полученных Даниловым Д.Ю., способствует повышению качества подготовки специалистов.

Зав. кафедрой строительного
материаловедения, изделий и конструкций
д-р техн. наук, профессор

В.С. Лесовик