



ОРДENA ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ, ПРОЕКТНО-
КОНСТРУКТОРСКИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА
имени А.А.ГВОЗДЕВА
ФИЛИАЛ ФГУП «НИЦ «СТРОИТЕЛЬСТВО»

НИИЖБ им. А.А.Гвоздева

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

по теме: «Исследование сульфатостойкости бетона с добавкой Кальматрон-Д и составление научно-технического заключения по области применения бетона с Кальматрон-Д в сульфатных средах»

договор № 900/13-232-07/ЖБ
от 28 апреля 2007 г.

Москва, 2008 г.



ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ, ПРОЕКТНО-
КОНСТРУКТОРСКИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА
имени А.А.ГВОЗДЕВА
ФИЛИАЛ ФГУП «НИЦ «СТРОИТЕЛЬСТВО»

НИИЖБ им. А.А.Гвоздева



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

по теме: «Исследование сульфатостойкости бетона с добавкой Кальматрон-Д и составление научно-технического заключения по области применения бетона с Кальматрон-Д в сульфатных средах»

договор № 900/13-232-07/ЖБ
от 28 апреля 2007 г.

Заведующая лабораторией
коррозии и долговечности бетонных
и железобетонных конструкций,
д.т.н., проф.

Степанова В.Ф.

Старший научный сотрудник

Любарская Г.В.

Москва, 2008 г.

1. Введение

Цель работы – определение области применения бетона с добавкой Кальматрон-Д в сульфатных средах.

В СНиП 2.03.11-85 «Задача строительных конструкций от коррозии» сульфатостойкость бетонов классифицируется в зависимости от двух основных параметров:

- вида используемого цемента (рядовой, повышенной сульфатостойкости и сульфатостойкий);
- проницаемости бетона.

Первый параметр связан с большей или меньшей способностью цементного камня химически взаимодействовать с агрессивной средой (реакционная способность), образуя продукты реакции: гипс и гидросульфоалюминаты кальция. Гипс присоединяет 2 молекулы воды, гидросульфоалюминат в моно или трехсульфатной форме присоединяет 10 или 32 молекулы воды. Кристаллизация указанных соединений происходит с большим увеличением объема твердых фаз, что вызывает сначала уплотнение бетона (заполнение пор и капилляров), затем возникновение внутренних напряжений и разрушение бетона. Чем ниже содержание минералов C_3S и C_3A в клинкере портландцемента, тем меньшее количество сульфатов может быть связано цементным камнем и тем меньше опасность коррозионного повреждения бетона.

Второй параметр – проницаемость бетона, предопределяет большую или меньшую скорость проникания агрессивных сульфат-ионов внутрь бетона. Чем меньше проницаемость бетона, тем с меньшей скоростью поступают сульфат-ионы в бетон и тем медленнее развиваются процессы разрушения бетона.

С появлением в технологии бетонов эффективных химических добавок появилась возможность при неизменной подвижности бетонной смеси уменьшить проницаемость бетона. Введение добавки Кальматрон-Д в бетон способствует понижению проницаемости бетона.

2. Методы испытаний и оценка результатов исследований

По рекомендации заказчика испытания выполняли на образцах бетона, изготовленных из портландцемента Пикалевского завода ПЦ 400 Д-20. Колебания в содержании минерала C_3A в составе клинкера Пикалевского завода 4-5%, C_3S 63,5-65,0 %.

Состав и характеристики бетона приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Состав и характеристики бетона.

Состав бетона	Расход материалов кг/м ³				С-З, % от массы цемента	В/Ц	Кальма- трон- Д**), %	Осадка конуса, см	Объемная масса кг/м ³
	Ц	П*)	Ш*)	Вода					
1 (контрольный)	380	760	1180	164	0,5	0,43	-	23-3	2360
2 (Кальматрон-Д)	380	760	1180	164	0,5	0,43	2,63	3	2310

*) Песок для изготовления бетона кварцевый с Мк-2,05

**) Щебень гранитный фр. 5-10мм

***) Кальматрон-Д до введения в бетон был тщательно перемешан. Расход Кальматрона-Д 10кг/м³

Задачей исследования является экспериментальное определение сульфатостойкости бетона с добавкой Кальматрон-Д и сравнение полученных результатов с сульфатостойкостью бетона без добавки.

Согласно современным представлениям процессы коррозии бетона лимитируются диффузией участвующих в коррозии веществ. В этой связи диффузионная проницаемость является важнейшей характеристикой бетона.

В настоящей работе диффузионная проницаемость определялась с использованием разработанного в НИИЖБ метода измерения электрического сопротивления образцов бетона с различными сроками хранения в воде. В этом состоянии бетон имеет минимальное электрическое сопротивление и максимальную диффузионную проницаемость.

Сущность метода состоит в том, что по результатам электрического сопротивления бетона и его жидкой фазы рассчитывают диффузионную проницаемость бетона на основании аналогии между диффузионной проницаемостью и электропроводимостью. В основу положен метод 4-х электродов, применяющийся ранее для оценки электропроводимости грунта при оценке его агрессивности к стали.

При изготовлении образцов 4x4x16 см. на расстоянии 1см от торцов и в третях по длине устанавливали 4 стальные электроды. При измерениях к крайним электродам подключали источник тока с микроамперметром в цепи. Между средними электродами вольтметром измеряли падение напряжения. По полученным данным с учетом геометрических размеров образцов (6 параллельных) рассчитывали удельное электрическое сопротивление бетона.

Для определения удельного электрического сопротивления жидкой фазы испытуемый бетон подвергали дроблению. Крупный щебень отделяли, затем цементно-песчаный раствор домалывали и просеивали через сита с отверстием 0,63 и 0,315мм. Подготовленную пробу смешивали с водой в соотношении 1:1; 1:2,5; 1:5; 1:10. По измерениям удельного электрического сопротивления водных вытяжек строили график и определяли величину удельного сопротивления вытяжки.

Диффузионную проницаемость рассчитывали умножением коэффициента диффузии $D_{Na_2SO_4}$ в воде (данные «Справочника химика») на отношение удельного сопротивления вытяжки к удельному электрическому сопротивлению бетона.

Результаты испытаний проницаемости бетона контрольного состава и бетона с добавкой Кальматрон-Д представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Диффузионная проницаемость бетона для сульфатов.

Состав бетона	$D \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, после хранения в воде, сутки					
	14	45	90	180	270	365
1 (контрольный)	11,31	8,13	6,33	6,33	5,29	5,04
2 (Кальматрон-Д)	8,25	5,98	4,77	4,42	4,35	3,60

Как показывают испытания по мере твердения бетона наблюдается значительное понижение диффузионной проницаемости по сравнению с начальным периодом твердения. После 90 суток твердения образцов диффузионная проницаемость бетона с добавкой Кальматон-Д в 1,3-1,4 раза меньше проницаемости бетона контрольного состава.

Коэффициент диффузии $D = (9-5) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответствует марке бетона по водонепроницаемости W6–W8, коэффициент диффузии $(5-3) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответствует марке бетона по водонепроницаемости W8–W10.

Сульфатостойкость бетонов определяли с учетом требований ГОСТ 27677-88. «Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» и «Рекомендаций по методам определения коррозионной стойкости бетона» М. НИИЖБ 1988г.

Коррозионные испытания бетонов в растворах сульфата натрия с концентрацией иона SO_4^{2-} выполняли при полном и постоянном погружении образцов в агрессивные растворы.

Для ускорения процессов сульфатной коррозии испытания выполняли на образцах малых размеров 1x1x6см. (исследования по кинетике поглощения сульфатов и прочности при изгибе). Испытания по деформации бетона в растворах сульфата натрия и воде выполняли на образцах 2x2x12см.

Концентрацию ионов сульфатов в исходных растворах и в процессе испытаний определяли объемным методом – титрованием иона SO_4^{2-} раствором хлорида бария по индикатору нитхромазо.

Периодически из агрессивного раствора отбирали пробы и выполняли химический анализ на содержание в растворе сульфат-ионов. По разности концентраций иона SO_4^{2-} до и в процессе испытаний определяли ко-

личество поглощенных сульфатов в пересчете SO_3 в % от массы цемента в образцах (табл. 3).

Таблица 3. – Количество сульфатов, поглощенных растворной частью бетона ΣPSO_3 , % от массы цемента.

Вид бетона по табл. 1	Продолжительность исследований, месяцы											
	3			6			9			12		
	Концентрация раствора Na_2SO_4 по иону SO_4^{2-} мг/л											
	5000	20000	34000	5000	20000	34000	5000	20000	34000	5000	20000	34000
1 (контрольный)	1,0	4,07	6,29	1,83	7,22	8,36	1,83	7,58	8,36	1,83	7,78	8,50
2 (Кальмант-ДР)	1,0	3,94	5,32	1,65	5,52	6,27	1,65	5,82	6,27	1,65	6,08	6,49

Опыт исследований процессов коррозии бетона в агрессивных средах, в том числе и средах, содержащих сульфаты, показывает, что скорость процессов сульфатной коррозии подчиняется общим закономерностям диффузионной кинетики гетерогенных реакций. Во времени скорость процессов коррозии бетона последовательно переходит из кинетической области в диффузионно-кинетическую, а затем во внутреннюю диффузионную область, которая определяет в целом скорость процессов коррозии бетона в агрессивных средах. Последовательность перехода процессов сульфатной коррозии бетона во внутреннюю диффузионную область составляет 6-9 месяцев.

Расчет долговечности бетона в сульфатных средах может быть выполнен, исходя из теоретических закономерностей кинетики гетерогенных процессов, по формуле:

$$\sqrt{\frac{t_0}{t}} = \frac{Q}{\Sigma P_{\text{SO}_3}}; \quad t_0 = \left(\frac{Q}{\Sigma P_{\text{SO}_3}} \right)^2 t, \quad (1)$$

где:

t_0 – возможный срок эксплуатации бетона конструкций, лет;

t – продолжительность исследований, лет;

Q – разрушающее количество сульфатов, по SO_3 , % массы цемента;

ΣP_{SO_3} – количество сульфатов, накопившихся в образцах за время исследований, % массы цемента.

По ранее выполненным исследованиям НИИЖБ установлено, что для бетонов со значением водоцементного отношения (0,30-0,45) критическое количество связанных сульфатов (Q), вызывающее разрушение бето-

на, зависит от содержания минерала C_3A в клинкере портландцемента и составляет:

- 12% для бетонов на портландцементе с содержанием C_3A не более 5%;
- 9% для бетонов на портландцементе с содержанием C_3A не более 7%;
- 6% для бетонов на портландцементе с содержанием C_3A более 7%.

По результатам накопления ΣP_{SO_4} к годичному сроку коррозионных испытаний (табл. 4) выполнен расчет срока службы бетона по формуле (1).

Таблица 4. – Срок службы бетона на цементе с содержанием C_3A не более 5% (Пикалевский цемент).

Состав бетона	Срок службы бетона, лет в растворах Na_2SO_4 с концентрацией иона SO_4^{2-} , мг/л				
	3000	4000	5000	20000	34000
1 (контрольный)	72	54	44	2,5	2,0
2 (Кальматрон-Д)	88	66	53	4,0	3,4

Расчет срока службы бетона в растворах сульфата натрия с концентрацией иона SO_4^{2-} 3000 и 4000 мг/л выполнен по формуле (2).

$$\sum P_{SO_4} = \sqrt{\frac{t_0}{t}} P_0 SO_4, \quad (2),$$

где:

$P_0 SO_4$ – количество сульфатов, накопившихся в образцах за время испытаний в сульфатной среде с концентрацией иона SO_4^{2-} 5000 мг/л, % массы цемента;

t_0 и t – экспериментальная и фактическая концентрация сульфатной среды, для которой необходимо выполнить прогноз разрушения бетона, моль/л.

При нормировании агрессивных сред по отношению к бетону допустимое содержание агрессивных компонентов определяется сроком эксплуатации конструкций 50 лет.

Для бетонов, изготовленных на портландцементе Пикалевского завода с содержанием в клинкере минерала C_3A не более 5%, допустимое содержание сульфатов по иону SO_4^{2-} (табл. 4):

- бетон с добавкой Кальматрон-Д в количестве 2,63 % массы цемента – 5000 мг/л;
- бетон контрольного состава – 4000 мг/л.

Результаты определения прочности образцов из растворной части бетона приведены в таблице 5.

Таблица 5. – Прочность образцов из растворной части бетона после года испытаний в воде и растворах сульфата натрия.

Состав бетона	Прочность на растяжение при изгибе, МПа						Коэффициент стойкости K^*		
	Исходная 28 суток	В воде	в растворах Na_2SO_4 с концентрацией SO_4^{2-} , мг/л			в растворах Na_2SO_4 с концентрацией SO_4^{2-} , мг/л			
			5000	20000	34000	5000	20000	34000	
1 Контрольный	10,8	13,8	13,2	11,5	10,8	0,96	0,83	0,78	
2 Кальматрон-Д	10,1	13,4	13,5	12,3	10,7	1,01	0,92	0,80	

K^* – отношение прочности образцов в растворах сульфата натрия к прочности в воде.

За год коррозионных испытаний в растворе сульфата натрия с концентрацией иона SO_4^{2-} 5000 мг/л нет падения прочности у образцов бетона с добавкой Кальматрон-Д, у образцов контрольного состава отмечается незначительное падение прочности $K = 0,96$.

В растворах сульфата натрия с концентрацией иона SO_4^{2-} 20000 и 34000 мг/л у образцов бетона с добавкой Кальматрон-Д коэффициент стойкости K_c составляет соответственно 0,92 и 0,80; у образцов бетона контрольного состава соответственно 0,83 и 0,78, что свидетельствует о большей стойкости бетона с добавкой Кальматрон-Д по сравнению с бетоном контрольного состава.

Для измерения деформации расширения образцов в их торцевые стороны заформованы репера. Деформации расширения образцов определяли с помощью устройства, состоящего из штатива с индикатором часового типа с ценой деления 0,01 мм.

Неизменность первоначального отсчета по индикатору проверяли установкой и измерением длины контрольного стержня перед началом измерения в процессе испытаний и после его окончания.

Испытания проводили в растворах сульфата натрия с концентрацией иона SO_4^{2-} : 5000, 20000, 34000 мг/л и в водопроводной воде. Среда считается неагрессивной по отношению к бетону, если значение относительного удлинения образцов не превышает 0,1%.

Результаты испытаний по деформации расширения образцов представлены в табл. 6.

По результатам годичных испытаний деформации расширения образцов бетона с добавкой Кальматрон-Д в растворе сульфата натрия с концентрацией иона SO_4^{2-} 5000 мг/л на 30 % меньше деформации расширения образцов контрольного состава и составляет соответственно 0,045 и 0,060%. В растворах сульфата натрия высоких концентраций (20000 и 34000 мг/л по иону SO_4^{2-}) деформации расширения бетона с добавкой Кальматрон-Д и контрольного состава выше критической величины расширения 0,1%.

Таблица 6. – Деформация образцов из растворной части бетона в воде и растворах сульфата натрия.

Состав бетона	Деформации, % при испытании в течение															
	3				6				9				12			
	вода	Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ мг/л			вода	Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ мг/л			вода	Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ мг/л			вода	Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ мг/л		
		5000	20000	34000		5000	20000	34000		5000	20000	34000		5000	20000	34000
1 Контрольный	0,033	0,033	0,031	0,031	0,023	0,042	0,089	0,105	0,23	0,058	0,098	0,112	0,23	0,060	0,115	0,157
2 Кальматрон-Л	0,021	0,023	0,018	0,014	0,023	0,019	0,066	0,082	0,21	0,038	0,066	0,111	0,21	0,045	0,065	0,145

ВЫВОДЫ

1. Выполнены сравнительные испытания сульфатостойкости бетонов контрольного состава с расходом цемента Пикалевского завода 380 кг/м³, В/Ц 0,43 и бетона того же состава с добавкой Кальматрон-Д 10кг/м³ бетона (2,63% массы цемента) по кинетике поглощения сульфатов, прочностным характеристикам и деформации образцов в растворах сульфата с концентраций иона SO₄²⁻: 5000, 20000, 34000 мг/л.

2. Исследования диффузионной проницаемости бетонов по методике НИИЖБ показали коэффициент диффузии иона SO₄²⁻ в бетоне контрольного состава $5,0 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, что соответствует марке бетона по водонепроницаемости W6–W8. В бетоне с добавкой Кальматрон-Д коэффициент диффузии иона SO₄²⁻ $3,60 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, что соответствует марке бетона по водонепроницаемости W8-W10.

3. Данные о скорости поглощения сульфатов бетонами и выполненные на основе этих результатов расчеты показывают, что бетон с добавкой Кальматрон-Д, изготовленный на основе портландцемента Пикалевского завода с содержанием минерала в клинкере C₃A не более 5%, может эксплуатироваться без дополнительной защиты поверхности бетона конструкций при содержании иона SO₄²⁻ в жидкой среде до 5000 мг/л; бетон контрольного состава при содержании иона SO₄²⁻ в жидкой среде до 4000 мг/л.

4. При оценке степени агрессивности сульфатной среды по табл.6 СНиП 2.03.11-85 допустимое содержание сульфатов по отношению к бетонам с маркой по водонепроницаемости W4, W6, W8 составляет соответственно по иону SO₄²⁻ 250, 325, 425 мг /л для цементов по ГОСТ 10178-85 (позиция 1 - табл. 6 СНиП 2.03.11-85) и 1500, 1950, 2550 мг/л для цементов с нормируемым содержанием минералов в клинкере (позиция 2 - табл. 6 СНиП 2.03.11-85).

Введение в составы бетона с маркой по водонепроницаемости W4, W6, W8, добавки Кальматрон-Д в количестве 2,63 % массы цемента понижает проницаемость бетона соответственно до W6, W8, W10. Допустимое содержание иона SO₄²⁻ по отношению к бетонам с добавкой Кальматрон-Д указанных марок по водонепроницаемости 325, 425, 550 мг/л для цементов по позиции 1 табл. 6 СНиП 2.03.11-85 и 1950, 2550, 3300 мг/л для цементов по позиции 2 табл. 6 СНиП 2.03.11-85.

5. При концентрации сульфатов выше пределов, указанных в п. 3 и 4 выводов необходимо выполнить антакоррозионную защиту поверхности бетона.