



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

НИИЖБ им. А.А.Гвоздева



УТВЕРЖДАЮ:

Директор «НИИЖБ»

Семечков А.С.

2008 г.

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.

ВЫВОДЫ

1. Выполнены сравнительные испытания сульфатостойкости бетонов контрольного состава с расходом цемента Пикалевского завода 380 кг/м^3 , В/Ц 0,43 и бетона того же состава с добавкой Кальматрон-Д 10 кг/м^3 бетона (2,63% массы цемента) по кинетике поглощения сульфатов, прочностным характеристикам и деформации образцов в растворах сульфата с концентрацией иона SO_4^{2-} : 5000, 20000, 34000 мг/л.

2. Исследования диффузионной проницаемости бетонов по методике НИИЖБ показали коэффициент диффузии иона SO_4^{2-} в бетоне контрольного состава $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, что соответствует марке бетона по водонепроницаемости W6–W8. В бетоне с добавкой Кальматрон-Д коэффициент диффузии иона SO_4^{2-} $3,60 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, 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 C_3A не более 5%, может эксплуатироваться без дополнительной защиты поверхности бетона конструкций при содержании иона SO_4^{2-} в жидкой среде до 5000 мг/л; бетон контрольного состава при содержании иона SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} 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 антикоррозионную защиту поверхности бетона.

1. Введение

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

В СНиП 2.03.11-85 «Защита 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 гидросульфатоалюминаты кальция. Гипс присоединяет 2 молекулы воды, гидросульфатоалюминат 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-3, % от массы цемента	В/Ц	Кальма- трон- Д ^{**}), %	Осадка козуса, см	Средняя масса кг/м ³
	Ц	П [*])	Щ [*])	Вода					
1 (контрольный)	380	760	1180	164	0,5	0,43	-	2-3	2360
2 (Кальматрон-Д)	380	760	1180	164	0,5	0,43	2,03	3	2510

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

*) Щебень гранитный фр. 5-10мм

**) Кальматрон-Д до введения в бетон был тщательно перемешан. Расход Кальматрон-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 процессу 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, применявшийся ранее для оценки электропроводности грунта при оценке его агрессивности к стали.

При изготовлении образцов 4х4х16 см. на расстоянии 1см от торцов и в третях по длине устанавливали 4 стальные электрода. 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 бетона 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.

Таблица 1. – Состав и характеристики бетона.

Состав бетона	Расход материалов кг/м ³				С-3, % от массы цемента	В/Ц	Кальма- трон- Д ^{**}), %	Осадка козуса, см	Средняя масса кг/м ³
	Ц	П [*])	Щ [*])	Вода					
1 (контрольный)	380	760	1180	164	0,5	0,43	-	2-3	2360
2 (Кальматрон-Д)	380	760	1180	164	0,5	0,43	2,03	3	2510

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

*) Щебень гранитный фр. 5-10мм

**) Кальматрон-Д до введения в бетон был тщательно перемешан. Расход Кальматрон-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 процессам 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, применявшийся ранее для оценки электропроводности грунта при оценке его агрессивности к стали.

При изготовлении образцов 4х4х16 см. на расстоянии 1см от торцов и в третях по длине устанавливали 4 стальные электрода. 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 бетона испытуемый бетон подвергали дроблению. Крупный щебень отделяли, затем цементно-песчаный раствор домальевали 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 Кальматрон-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 $1 \times 1 \times 6 \text{ см}$. (исследования по кинетике поглощения сульфатов и прочности при изгибе). Испытания по деформации бетона в растворах сульфата натрия и воде выполняли на образцах $2 \times 2 \times 12 \text{ см}$.

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 ΣP_{SO_3} , % от массы цемента.

Вид бетона по табл. 1	Продолжительность исследований, месяцев											
	3			6			9			12		
	Концентрация раствора Na_2SO_4 по весу SO_3 , %											
	5000	20000	34000	5000	20000	34000	5000	20000	34000	5000	20000	34000
1 (нормальный)	1,0	4,07	6,29	1,83	7,22	8,36	1,83	7,58	8,36	1,83	7,78	8,56
2 (Кальма-трон-В)	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:

$$\sqrt{\frac{t_c}{t}} = \frac{Q}{\Sigma P_{SO_3}}; \quad t_c = \left(\frac{Q}{\Sigma P_{SO_3}} \right)^2 t, \quad (1)$$

где:

t_c – 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_3} к годовичному 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).

$$\Sigma P_{SO_3} = \sqrt{\frac{t_0}{t}} P_0 SO_4, \quad (2).$$

где:

ΣP_{SO_3} – количество сульфатов, накопившихся в образцах за время испытаний в сульфатной среде с концентрацией иона SO_4^{2-} 5000 мг/л, % массы цемента;

C_0 и C – 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^c		
	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^c – 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 растворимой части бетона в воде и растворах сульфата натрия.

Состав бетона	Деформация, % при испытаниях в течение															
	3				6				9				12			
	Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ , мг/л		Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ , мг/л		Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ , мг/л		Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ , мг/л		Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ , мг/л		Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ , мг/л		Раствор Na ₂ SO ₄ с концентрацией SO ₄ ²⁻ , мг/л			
0,01	0,05	10000	10000	0,01	0,05	10000	10000	0,01	0,05	10000	10000	0,01	0,05	10000	10000	
Контрольный	0,03	0,01	0,05	0,01	0,023	0,042	0,089	0,385	0,23	0,058	0,098	0,112	0,23	0,080	0,115	0,137
Кальмаров-Д	0,07	0,01	0,04	0,04	0,072	0,018	0,066	0,082	0,21	0,038	0,066	0,111	0,21	0,045	0,065	0,148