

УДК 691.327:620.193

А.П. ПИЧУГИН, В.Ф. ХРИТАНКОВ, А.А. ШАТАЛОВ, К.А. НИКИТЕНКО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ БЕТОНА ПРИЧАЛЬНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Приведены результаты физико-химических исследований бетонных причальных сооружений сибирских речных бассейнов. Отмечены наряду со снижением физико-механических характеристик материала изменения в отобранных образцах как по суммарной пористости, так и по минералогическому составу. Данные выводы получены в результате рентгенофазового анализа, микроструктурных и порометрических исследований, дифференциального термогравиметрического анализа. Показано, что процесс работы и разрушения бетонных причалов можно разделить на три самостоятельных вида: подводный, на линии перемены уровня вод и воздушно-сухие условия эксплуатации. Для каждого случая работы бетона требуется разрабатывать свои методы защиты и придания стойкости.

К л ю ч е в ы е с л о в а: разрушение бетонных причалов, коррозия бетона, морозостойкость, водостойкость, долговечность, физико-химические методы исследования.

DOI 10.32683/0536-1052-2018-719-11-69-77

Бетоны причальных сооружений постоянно находятся в состоянии физических и климатических воздействий между окружающей средой и материалом. Эти воздействия связаны с различными процессами:

- попеременное увлажнение и высушивание приводит к появлению деформаций и образованию трещин из-за набухания и усадки;
- замораживание и оттаивание бетона во влагонасыщенном состоянии вызывает трещинообразование из-за увеличения объема воды при отрицательной температуре;
- нагревание и охлаждение приводят к образованию деформаций и трещин ввиду различных показателей коэффициента температурного расширения наружных слоев бетона, а также его составляющих.

На данный момент большое число бетонных и железобетонных причалов выработало свой проектный ресурс и находится в неудовлетворительном состоянии, хотя они считаются пригодными для обслуживания судов. Большинство обследованных объектов требуют текущего и капитального ремонта, а отобранные пробы бетона и их характеристики свидетельствуют об интенсивной деградации бетона и необходимости срочных восстановительных мероприятий данных объектов. Это позволит продлить сроки нормальной технической эксплуатации и повысить долговечность причальных сооружений, уменьшить износ конструкций, обеспечить замедление процесса снижения прочности бетона.

Коррозионные процессы при действии водной среды на различные бетоны классифицированы В.М. Москвиным в монографии «Коррозия бето-

© Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Шаталов А.А., Никитенко К.А., 2018

на». В зависимости от характера действия и механизма коррозионного процесса он выделил три вида коррозии бетона.

Первый вид связан с воздействием на бетон маломинерализованной воды, растворяющей составляющие цементного камня (растворимый гидроксид кальция) и удаляемой из него. При этом изменяется химический состав, происходит снижение щелочности, отмечается перекристаллизация продуктов гидратации цемента, что приводит к уменьшению плотности и прочности бетона.

Второй вид коррозии вызван воздействием кислот и солей с последующим выносом из цементного камня растворимых компонентов в результате обменных химических реакций между гидратированными минералами цементного камня и водной средой.

Третий вид обусловлен реакционной способностью растворенных в воде соединений реагировать с минералами цементного камня с образованием малорастворимых кристаллов в поровом пространстве бетона, приводящих к разрушению и потере прочности материала за счет кристаллизационного давления на стенки пор.

Все эти виды коррозионных процессов имеют способность к ускорению при физических и климатических воздействиях, приложении циклических или знакопеременных нагрузок на конструкции.

Объяснением происходящих процессов разрушения бетона в результате замораживания является расширение объема воды при замерзании и воздействие льда на межпоровые перегородки. А. Коллинзом, Т. Пауэрсом, Р. Хельмутом были проведены комплексные исследования при замерзании воды в пористом пространстве бетона, позволившие установить связь миграции воды из незамерзающих участков с образованием льда в крупных порах, что приводит к разрушению цементного камня. При этом отмечено увеличение гидравлического давления, превышающего прочность самого материала. Определена критическая величина пути истечения воды, равная 0,25 мм, что позволило выработать рекомендации по предотвращению морозного разрушения бетона путем введения мелких пузырьков воздуха, обеспечивающих резерв для миграции избытка воды и компенсации избыточного давления. М. Мак-Иннз и Ж. Бодуэн подтвердили данные выводы о разрушительной роли льда и влиянии избыточного давления на пористую структуру цементного камня [1–4].

Не менее важной характеристикой бетона при его сопротивлении морозному разрушению являются вид и свойства заполнителей. Целым рядом исследователей установлено, что поры в заполнителях должны быть минимальными и не превышать 0,3 % суммарного объема. Для насыщенных водой заполнителей должен быть установлен критический размер, ниже которого не отмечается действие мороза.

Один из интересных вариантов повышения морозостойкости бетона – введение воздухововлекающих добавок, способствующих образованию мельчайших пузырьков воздуха, заземленных в бетоне в ходе перемешивания и способствующих демпфированию возникающих давлений. Однако при практическом производстве работ трудно установить и контролировать равномерность распределения воздушных пузырьков в объеме бетона, что приводит к неравномерности свойств и возникновению внутренних напря-

жений в отдельных его фрагментах. Эти негативные моменты можно предотвратить путем введения в бетонную смесь заранее изготовленных частиц в форме пузырьковых резервуаров из пластиковых микросфер диаметром от 10 до 60 мкм общим объемом 0,5–0,7 % от объема бетона. По мнению разработчиков, такой бетон должен быть морозостойким и долговечным. Имеются также результаты исследований Г. Литвана, которые показали, что введение в бетон микросфер в виде брикетированных агрегаций размерами 0,15–0,30 мм в количестве до 15–16 % от массы цемента придает бетону способность выдерживать до 1250 циклов попеременного замораживания и оттаивания [3–5].

Разнообразные методы борьбы за долговечность бетона причальных сооружений в значительной мере предусматривают получение плотной структуры. Высококачественные исходные материалы и высокая степень плотности затвердевшего бетона создают условия безремонтной эксплуатации причальных морских сооружений в течение десятков лет. Данные многочисленных исследований отечественных и зарубежных ученых и практиков приводят именно к такому выводу.

Структура низко- и высокоосновных гидросиликатов имеет явные различия, вызванные более плотной упаковкой первых и, как следствие, повышенной прочностью, морозостойкостью, поэтому их присутствие в цементном камне более предпочтительно. Низкоосновные гидросиликаты насыщены элементами с более высокими ковалентными связями, что характерно для более сильных кремнекислородных атомных связей. Высокоосновные гидросиликаты обладают преимущественно кальцийкислородными ионными связями, снижающими прочностные характеристики цементного камня. Известно, что в объеме цементного камня преобладают гидросиликаты, в исходном составе клинкера объем силикатов доходит до 75–80 %, поэтому большинство исследований посвящены именно изучению в первую очередь гидросиликатов, определяющих основные свойства цементного камня и бетона на его основе [3–5].

Гидротехнические сооружения в северных районах бассейнов сибирских рек подвержены интенсивному разрушению от морозной и водной коррозии. Степень разрушения для некоторых объектов составляет до 60–85 %, что свидетельствует о недопустимости эксплуатации многих портовых причалов. На основании испытаний образцов, отобранных из различных зон сооружений со сроком службы от 10 до 30 лет, установлено, что одной из основных причин разрушений является циклическое воздействие, замерзания и оттаивания в порах бетона. Анализ продуктов химических реакций, происшедших в цементном камне, показал, что коррозия с образованием продуктов разложения цементного камня в нерастворимом виде превалировала над другими видами коррозии. Основными причинами, способствовавшими интенсивному разрушению бетона причальных сооружений, явились: неплотная структура бетона, облегчающая доступ фильтрующим водам; применение в бетонах местных заполнителей без учета их качества; использование цемента с неудовлетворительным химико-минералогическим составом, оказавшимся нестойким в условиях морозного воздействия и агрессивности вод; отсутствие проводимых защитных мероприятий по сохранению причальных плит, особенно в зоне переменного уровня воды и капиллярного подсоса. Все это

способствовало усилению коррозии в бетоне в результате постоянного замачивания и пониженных температур [5–8].

Качество надводного монолитного и сборного бетонов, не испытывающих непосредственного постоянного воздействия воды и отрицательных температур в водонасыщенном состоянии, также имеет следы разрушений и деградации. Обследование данных сооружений (ростверков, плит причалов, надстроек и др.) показало изменения в составе и структуре цементного камня по увеличению пористости, снижению прочности и повышению водопоглощения (табл. 1).

Химический анализ образцов бетона, отобранных из конструкций гидротехнических сооружений, показал некоторое увеличение содержания MgO и SO₃ (табл. 2). В образцах, взятых из зоны переменного уровня воды, установленное снижение содержания оксида кальция (CaO) можно объяснить вымыванием его водой.

Таблица 1. Средние значения показателей свойств бетонных образцов, отобранных из массивов причальных сооружений

Основные свойства образцов	Зоны (уровни) отбора образцов								
	пере- менный	пере- менный	пере- менный	подвод- ный	внут- ренний слой (0,25 м)	внут- ренний слой (0,50 м)	надвод- ный с причала	надвод- ный (0,50 м)	надвод- ный (0,50 м)
Проектная прочность, МПа	20,0–30,0	25,0–35,0	30,0–40,0	20,0–30,0	15,0–20,0	20,0–25,0	15,0–20,0	20,0–25,0	25,0–30,0
Предел прочности при сжатии в сухом состоянии, МПа	2,9–4,9	4,8–18,9	8,4–11,4	16,7–23,3	16,8–21,8	20,0–26,6	4,2–8,4	12,2–21,5	17,5–23,4
Предел прочности при сжатии в водонасыщенном состоянии, МПа	2,6–5,7	4,5–17,7	8,3–11,9	13,5–26,4	13,1–23,4	14,4–30,0	5,8–7,3	18,2–25,7	17,6–23,5
Средняя плотность, кг/м ³	1,81–1,88	1,92–1,94	1,91–1,95	2,04–2,21	2,06–2,12	1,94–1,98	1,88–1,93	1,90–1,94	2,01–2,07
Водопоглощение за 24 ч, %	16,7–24,1	10,9–24,8	12,4–17,9	4,3–8,7	6,5–13,6	4,1–9,8	14,2–27,0	10,5–14,8	7,3–12,2
Пористость цементного камня в бетоне, %	22,7–31,1	18,9–22,3	20,6–27,2	13,3–16,5	14,2–19,8	13,9–16,5	21,5–28,6	20,5–24,9	18,2–21,8
Средняя остаточная прочность, %	15–25	12–60	20–35	50–80	75–95	80–100	25–50	60–75	70–90

Таблица 2. Химический анализ образцов бетона, отобранных из конструкций гидротехнических сооружений

Место отбора образцов	Содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₂	Fl ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr	SO ₃	П.п.п.
Бетон массива (разрушающаяся часть)	45,14	8,15	3,32	32,44	4,29	1,43	4,05	22,33
Бетон на берегу пирса	39,47	6,15	3,25	44,67	2,37	2,08	2,44	18,95
Верхняя конструкция причальной плиты	46,82	9,23	2,14	28,12	6,80	2,52	4,30	19,90
Белый налет в порах и трещинах образцов подводной части причала	2,02	2,90	1,12	29,68	33,25	1,05	0,35	30,35
Растворная часть блочной конструкции причала	43,04	7,04	2,68	36,43	2,86	4,02	4,40	16,78
Раствор из блочной кладки ниже уровня воды	35,33	4,45	2,53	36,71	16,70	1,01	3,54	20,84
Железобетонная тумба причала	24,56	5,85	2,85	51,01	11,45	0,14	3,58	20,15

Бетонные и железобетонные конструкции, эксплуатируемые на открытом воздухе и в зоне переменного уровня воды, подвергаются воздействию атмосферных осадков в виде дождя, снега, льда, росы, инея при постоянных температурных перепадах, а также различных химически агрессивных жидких сред, растворенных в речных водах. В этом случае отмечается наиболее распространенный вид коррозионного разрушения бетона путем вымывания легкорастворимого компонента в виде гидрата оксида кальция (Ca(OH)₂) – гашеной извести. Это приводит к нарушению структуры бетона за счет растворения и постепенного выноса данного компонента цемента. Данный факт подтверждается результатами химического и рентгенофазового анализов (см. табл. 2).

Отмечены также случаи разрушения бетона под воздействием растворенных в воде кислот, что приводит к увеличению объема, либо к вымыванию легкорастворимых известковых соединений. Увеличение объема происходит по реакции $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$. CaCO₃ не растворяется в воде, а концентрация его в порах цементного камня приводит к растрескиванию и последующему разрушению. Кроме растворения отмечена также химическая коррозия бетона по следующей схеме с последующим вымыванием хлорида кальция: $Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$.

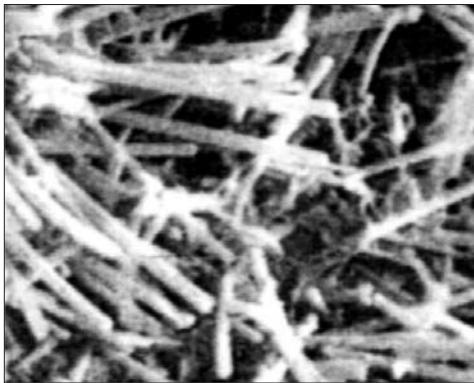
Распространенным случаем коррозии бетона в условиях эксплуатации речных портовых бетонных сооружений является разрушение материала под воздействием сульфатов. Сульфаты взаимодействуют с алюминатными минералами, образуя ряд модификаций гидросульфалюмината, из которых самым опасным является этtringит ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Данные кристаллы в ходе увеличения образуют в пористой структуре бетона высокие напряжения, превышающие прочность цементного камня. Также разрушающую роль на структуру цементного камня оказывает взаимодействие гидроксида кальция с сульфатами – образуется CaSO₄ · 2H₂O. Со време-

нем вещество скапливается в поровом пространстве бетона, постепенно его разрушая, что отмечается на рентгенограммах. Анализ кривых рентгенофазового анализа показал всплески эффектов 0,561; 0,392; 0,327; 0,268; 0,243 нм, соответствующих $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$ – этtringиту; 0,98; 0,49; 0,280; 0,240; 0,210; 0,183; 0,156 нм, соответствующих $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,263; 0,245; 0,193; 0,169; 0,148; 0,146; 0,145 нм, соответствующих $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др., что хорошо просматривается на микрофотографиях структуры цементного камня (рисунок).

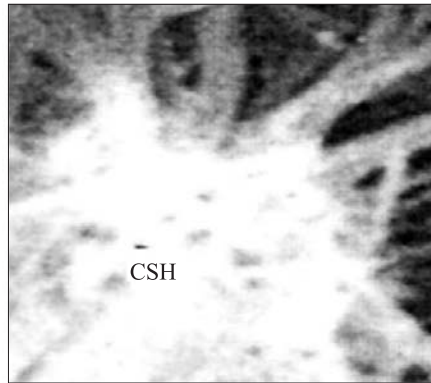
Устойчивость к воздействию сульфатсодержащих сред очень сильно зависит от минералогического состава бетона. Если в цементе содержание минералов на основе алюминия и трехкальциевого силиката ограничено, то в данной среде он более стоек и, на наш взгляд, требует только профилактических мероприятий и внедрения противокоррозионных полимерных материалов и композиций. Для бетона оснований, имеющих значительные разрушения, причина которых попеременное замораживание и оттаивание и попеременное увлажнение и высушивание, необходимо срочно принимать эффективные меры по защите и реконструкции данных объектов [8–10].

Проведенные исследования позволили получить объективную характеристику разрушения бетона гидротехнических сооружений в речных сибирских бассейнах. Испытания образцов, отобранных из различных зон сооружений со сроком службы от 10 до 50 лет, показали, что основные

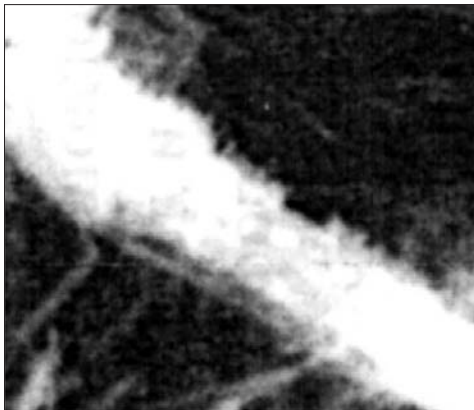
а)



б)



в)



Микрофотографии продуктов коррозии образцов цементного камня, отобранных из бетона причальных сооружений

а – гидросульфоалюминат (этtringит) $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$; б – гидрат оксида кальция $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$; в – гидроалюминат $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{C}_3\text{AH}_6))$

причины разрушений – циклическое воздействие замерзания и оттаивания в порах бетона. Анализ продуктов химических реакций, происшедших в цементном камне, показал, что коррозия наружной части бетонных массивов в основном связана с карбонизацией цементного камня. Наружная часть бетонных причалов, подверженная периодическому замачиванию и высушиванию, отличается наличием нерастворимых кристаллов. Главными производственными факторами, способствующими снижению долговечности бетона обследованных гидротехнических сооружений, явились: неплотная структура бетона, облегчающая доступ фильтрующим водам; применение в бетонах местных заполнителей без учета их качества; использование цемента с неудовлетворительным химико-минералогическим составом, оказавшимся нестойким в условиях воздействия агрессивных вод; отсутствие каких-либо защитных мероприятий в зоне переменного уровня воды и капиллярного подсоса, что способствовало усилению химической коррозии в воде.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колокольникова Е.И. Долговечность строительных материалов. М.: Высш. шк., 1975. 159 с.
2. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных материалов. М.: Стройиздат, 1987. 264 с.
3. Иванов Ф.М. Коррозия в промышленном строительстве и защита от нее. М.: Знание, 1977. 64 с.
4. Лесовик В.С., Чулкова И.Л. Управление структурообразованием строительных композитов: моногр. Омск: Изд-во СибАДИ, 2011. 462 с.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Бакшуттов В.С. Структура цементного камня многолетнего твердения // Цемент. 1969. № 10. С. 14–16.
6. Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. М.: Изд-во АСВ, 2003. 500 с.
7. Пичугин А.П., Городецкий С.А., Бареев В.И. Комплексная защита сельскохозяйственных объектов от коррозионного разрушения // Строит. материалы. 2011. № 3. С. 45–47.
8. Пичугин А.П., Городецкий С.А., Бареев В.И. Коррозионностойкие материалы для защиты полов и инженерных систем сельскохозяйственных зданий и сооружений: моногр. Новосибирск: НГАУ-РАЕН, 2010. 123 с.
9. Горшков В.С. Термография строительных материалов. М.: Стройиздат, 1968. 145 с.
10. Бадовска Г., Данилецкий В., Мончинский М. Антикоррозионная защита зданий. М.: Стройиздат, 1978. 508 с.

Пичугин Анатолий Петрович, д-р техн. наук, проф.
Новосибирский государственный аграрный университет
Хританков Владимир Федорович, д-р техн. наук, проф.
Новосибирский государственный аграрный университет
Шаталов Антон Александрович, асп.
Новосибирский государственный аграрный университет
Никитенко Ксения Анатольевна, асп.
Новосибирский государственный аграрный университет

Получено 29.10.18

Pichugin Anatoliy Petrovich, DSc, Professor

Novosibirsk State Agrarian University, Russia

Khritankov Vladimir Fedorovich, DSc, Professor

Novosibirsk State Agrarian University, Russia

Shatalov Anton Alexandrovich, Post-graduate Student

Novosibirsk State Agrarian University, Russia

Nikitenko Ksenia Anatolyevna, Post-graduate Student

Novosibirsk State Agrarian University, Russia

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCHES OF PROCESSES OF CORROSION DESTRUCTION OF CONCRETE

The results of the physicochemical studies of the concrete structures of the Siberian river basins are given. Along with a decrease in the physicomachanical characteristics of the material, changes in the selected samples were noted both in total porosity and in the mineralogical composition. These conclusions were obtained as a result of X-ray phase analysis, microstructural and porometric studies, and differential thermogravimetric analysis. It is shown that the process of work and destruction of concrete moorings can be divided into three independent types: underwater, on the line of changing water levels and air-dry operating conditions. For each case of concrete work is required to develop their own methods of protection and impart resistance.

Key words: destruction of concrete moorings, concrete corrosion, frost resistance, water resistance, durability, physical and chemical methods of research.

REFERENCES

1. Kolokol'nikova E.I. Dolgovechnost' stroitel'nykh materialov [Durability of building materials]. Moscow, Higher School, 1975. 159 p. (in Russian)
2. Solomatov V.I., Selyaev V.P. Khimicheskoe soprotivlenie kompozitsionnykh materialov [Chemical resistance of composite materials]. Moscow, Stroyizdat, 1987. 264 p. (in Russian)
3. Ivanov F.M. Korroziya v promyshlennom stroitel'stve i zashchita ot nee [Corrosion in industrial construction and protection from it]. Moscow, Knowledge, 1977. 64 p. (in Russian)
4. Lesovik V.S., Chulkova I.L. Upravlenie strukturoobrazovaniem stroitel'nykh kompozitov: Monografiya [Management of structure formation of building composites: monograph]. Omsk, Publishing house SibADI, 2011. 462 p. (in Russian)
5. Butt Yu.M., Timashev V.V., Bakshutov V.S. Struktura tsementnogo kamnya mnogoletnego tverdeniya [The structure of the cement stone of many years of curing]. Tsement [Cement]. 1969. No. 10. Pp. 14–16. (in Russian)
6. Bazhenov Yu.M. Tekhnologiya betona: Uchebnik [Concrete technology: a textbook]. Moscow, Publishing house DIA, 2003. 500 p. (in Russian)
7. Pichugin A.P., Gorodetskiy S.A., Bareev V.I. Kompleksnaya zashchita sel'skokhozyaystvennykh ob'yektov ot korroziionnogo razrusheniya [Comprehensive protection of agricultural facilities from corrosion damage]. Stroitel'nye materialy [Construction Materials]. 2011. No. 3. Pp. 45–47. (in Russian)
8. Pichugin A.P., Gorodetskiy S.A., Bareev V.I. Korroziionnostoykie materialy dlya zashchity polov i inzhenernykh sistem sel'skokhozyaystvennykh zdaniy i sooruzheniy: Monografiya [Corrosion-resistant materials for the protection of floors and engineering systems of agricultural buildings and structures: monograph]. Novosibirsk, NSAU-RANS, 2010. 123 p. (in Russian)

9. Gorshkov V.S. Termografiya stroitel'nykh materialov [Thermography of building materials]. Moscow, Stroyizdat, 1968. 145 p. (in Russian)
10. Badovska G., Daniletskiy V., Monchinskiy M. Antikorroziionnaya zashchita zdaniy [Anticorrosive protection of buildings]. Moscow, Stroyizdat, 1978. 508 p. (in Russian)
