

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ



УДК 691.32 : 620.193

Ш.М. РАХИМБАЕВ, Н.М. ТОЛЫПИНА, Д.А. ТОЛЫПИН

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ БЕТОНА С ЗАПОЛНИТЕЛЯМИ И НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗНОГО СОСТАВА

Исследовано влияние заполнителей и наполнителей с отрицательными и положительными электроповерхностными свойствами на коррозионную стойкость бетонов. Установлено преимущество по стойкости мелкозернистого бетона на мраморном песке по сравнению с бетоном на кварцевом песке независимо от вида агрессивной среды. В то же время стойкость образцов порошкового бетона с 30 % тонкоизмельченного наполнителя мало менялась при замене кварцевого порошка мраморным. Показано, что коэффициент стойкости порошковых бетонов с 30 % молотого кварцевого песка ( $K_{ст} = 1,14–1,16$ ) незначительно превышал коэффициент стойкости ( $K_{ст} = 1,05–1,06$ ) порошковых бетонов с 30 % молотого мрамора. Полученные результаты позволили установить, что электрокинетические явления играют второстепенную роль, а основное влияние на стойкость мелкозернистого бетона оказывают процессы коагуляции пор продуктами химических реакций, а также взаимодействие поверхностных слоев заполнителя с цементной матрицей.

К л ю ч е в ы е с л о в а: мелкозернистый бетон, порошковый бетон, стойкость, дзета-потенциал, заполнители, агрессивные среды.

DOI 10.32683/0536-1052-2018-718-10-13-21

В процессах коррозии строительных материалов на основе портландцемента электроповерхностные явления играют значительную роль [1–3]. Еще в исследованиях Е.Г. Савич было установлено, что цементный камень на основе шлакопортландцемента (ШПЦ) и пуццоланового портландцемента (ППЦ) обладает более низкой проницаемостью по отношению к хлорид-ионам в сравнении с цементным камнем на основе портландцемента, хотя ШПЦ и ППЦ имеют более высокую пористость [4], что было объяснено электростатическим взаимодействием диффундирующих агрессивных ионов с поверхностью пор и капилляров строительных материалов. Исследованиями Х. Усияма была установлена разница между коэффициентами диффузии катионов и анионов в цементном камне, что свидетельствует о сложных электроповерхностных процессах, сопровождающих диффузию ионов в бетоне [5].

© Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М., Толыпин Д.А., 2018

В цементных бетонах в качестве заполнителей и минеральных добавок используются материалы, содержащие активные центры различного знака заряда [6–8]. Это позволяет предположить, что если частицы наполнителя и заполнителя несут отрицательный знак заряда, это будет стимулировать продвижение положительно заряженных агрессивных агентов, например, ионов магния и тормозить диффузию отрицательно заряженных агрессивных ионов, например, сульфат-ионов. Если же в качестве минеральной добавки или заполнителя используются положительно заряженные материалы, например, известняк, доломит, мрамор, оксиды железа и т.п., то интенсивность проникания положительных ионов будет ослабевать, а отрицательно заряженных ионов – усиливаться. В связи с этим можно предположить, что использование при этом виде коррозии минеральных компонентов с отрицательным дзета-потенциалом более предпочтительно, чем с положительным.

Несмотря на большое теоретическое и практическое значение вопроса о влиянии заполнителей и наполнителей с положительными и отрицательными электроповерхностными свойствами на коррозионную стойкость бетона, в последние 2–3 десятилетия таким исследованиям не уделяется должного внимания.

Для проверки этих гипотез были выполнены исследования, результаты которых изложены ниже. Цель данной работы: изучить влияние заполнителей и наполнителей с различными электроповерхностными свойствами на стойкость мелкозернистого бетона в растворах  $MgCl_2$  (носитель агрессии  $Mg^{2+}$ ) и  $Na_2SO_4$  (носитель агрессии  $SO_4^{2-}$ ).

Для исследований использовали два вида заполнителей (наполнителей): мрамор с преимущественно положительным электроповерхностным зарядом и кварцевый песок с преимущественно электроотрицательным знаком заряда поверхности (рис. 1).

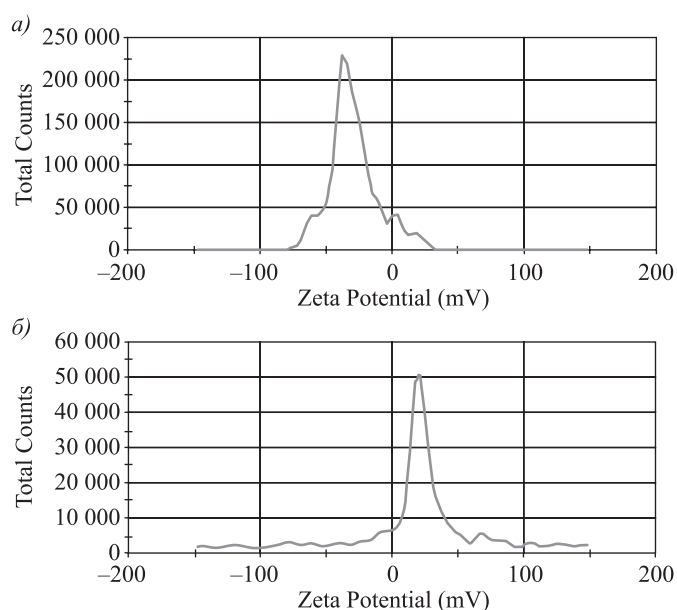


Рис. 1. Электрокинетический потенциал поверхности порошков кварцевого песка (а) и мрамора (б)

Электрокинетический потенциал определяли на оборудовании Zetasizer Nano ZS при помощи методики M3-PALS. Преобладающий заряд поверхности кварцевого песка  $-31,6$  мВ, мрамора  $+19,3$  мВ. Эти значения соответствуют максимальным пикам на кривых. В небольших количествах встречаются активные центры противоположного знака: у кварцевого песка  $+3,13$  мВ (7,9 %), у мрамора  $-85,6$  мВ (5,1 %). Но в целом на поверхности кварцевого наполнителя преобладает отрицательный заряд, а у мраморного – положительный.

Исследования проводили на составах:

ПЦ : кварцевый песок = 1 : 3 (В/Ц = 0,5);

ПЦ : мраморный песок = 1 : 3 (В/Ц = 0,5);

цемент : наполнитель = 70 : 30 (В/Ц = 0,3).

Из приведенных составов формовали образцы размером  $2,5 \times 2,5 \times 10$  см, которые после предварительного твердения в воде (14 сут) помещали в агрессивные растворы 1%-й концентрации. Расход раствора на один образец составлял 250 мл, растворы обновлялись через две недели в течение первого месяца, а затем через 1 мес. После 3, 6 и 10 мес испытаний образцы подвергали внешнему осмотру, испытывали на прочность при изгибе и сжатии, определяли фазовый состав и микроструктуру бетона.

Результаты испытаний приведены на рис. 2 и 3.

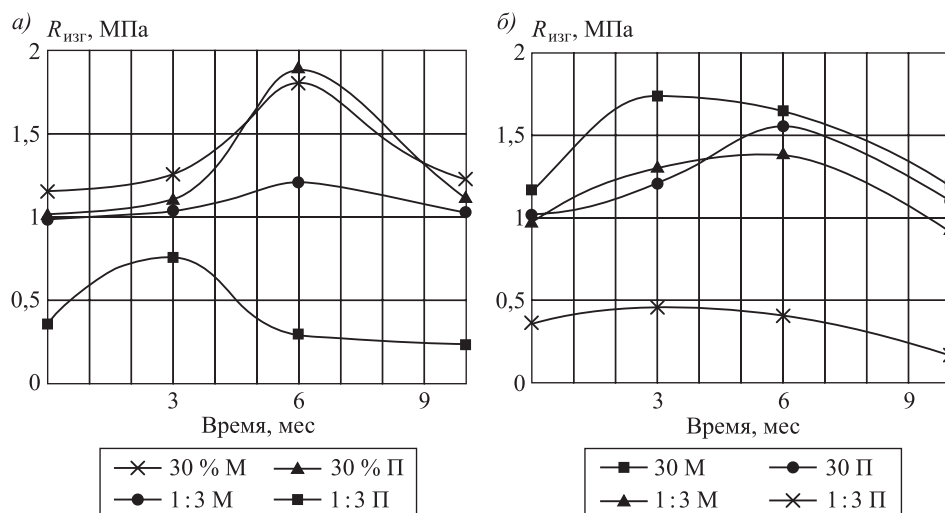


Рис. 2. Кинетика твердения образцов бетона состава: 30 М – ПЦ : молотый мрамор = 70 : 30; 30 П – ПЦ : молотый кварцевый песок = 70 : 30; 1 : 3 М – ПЦ : мраморный песок = 1 : 3; 1 : 3 П – ПЦ : кварцевый песок = 1 : 3 в растворе  $Na_2SO_4$  (а) и  $MgCl_2$  (б)

Из этих данных отчетливо видно преимущество порошковых бетонов перед мелкозернистыми. Мелкозернистые бетоны уступают порошковым не только по прочности, но и по стойкости (см. рис. 3). В первую очередь это связано с большой разницей по проницаемости, которая растет по мере увеличения размера зерна заполнителя [9].

Исследования показывают, что мраморный и кварцевый песок оказывают различное влияние на стойкость бетона, в то время как разница между тонкодисперсным мраморным и кварцевым наполнителем практически не

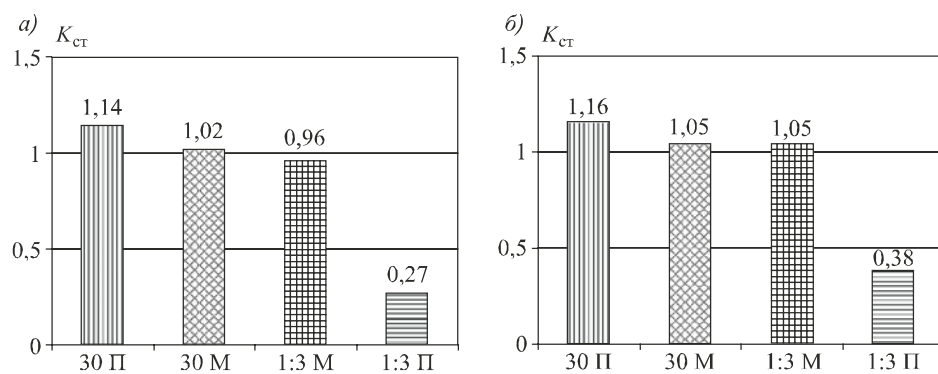


Рис. 3. Коэффициент стойкости образцов бетона состава: 30 М – ПЦ : молотый мрамор = 70 : 30; 30 П – ПЦ : молотый кварцевый песок = 70 : 30; 1 : 3 М – ПЦ : мраморный песок = 1 : 3; 1 : 3 П – ПЦ : кварцевый песок = 1 : 3 в растворе – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) и MgCl<sub>2</sub> (б)

заметна. Бетоны на мелком заполнителе из мраморного песка более стойки по сравнению с бетоном на кварцевом песке. Это обусловлено влиянием электроповерхностных свойств заполнителя на структурообразование цементного камня в зоне контакта. Механизм данного явления изложен в [2]. В контактной зоне заполнителей кислого состава (кварцевый песок, кварцитопесчаник, гранит) с преобладающим отрицательным поверхностным зарядом происходит осаждение гидратных соединений, имеющих преимущественно положительный заряд поверхности: Ca(OH)<sub>2</sub>, гидроалюминатные фазы (рис. 4). У заполнителя с преобладанием положительно заряженных активных центров (мрамор, известняк) в поверхностной зоне формируется в основном слой отрицательно заряженных гидратных фаз – гидросиликатов кальция.

В реальных условиях в цементном камне образующийся портландит, который из-за склонности к быстрой рекристаллизации не в полной мере покрывает контактную зону, а большая часть поверхности кварцевого за-

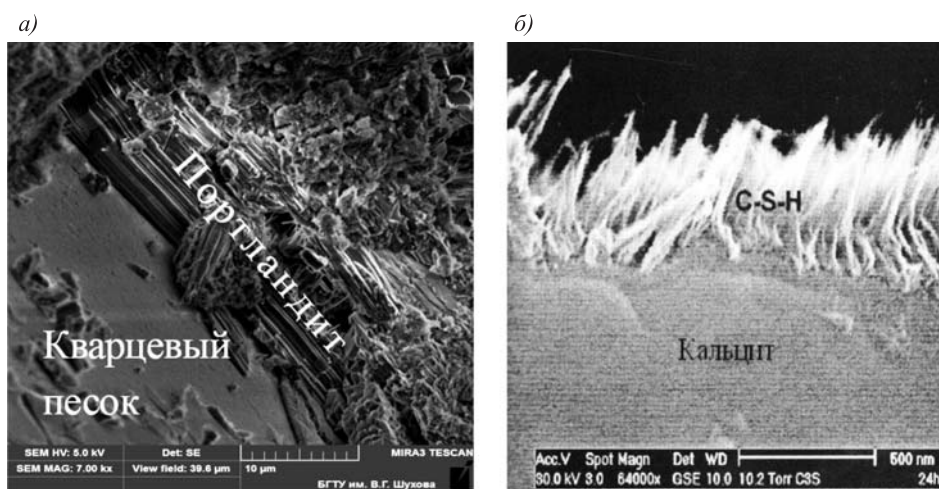


Рис. 4. Кристаллизация портландита на поверхности кварцевого песка (а) и C-S-H фазы на поверхности кальция [10] (б) с цементным камнем



Рис. 5. Контактная зона между мелким заполнителем и цементной матрицей бетона кварцевого (а) и мраморного песка (б)

полнителя контактирует с отрицательно заряженными гидросиликатами кальция, которые кристаллизуются с огромной удельной поверхностью, обусловленной наноразмерностью частиц. Это приводит к тому, что при использовании кварцевого заполнителя наблюдается существенный зазор между ним и отрицательно заряженными центрами цементного камня, а у заполнителя из мрамора с положительно заряженными активными центрами происходит почти полное срастание поверхности с отрицательно заряженной цементной матрицей бетона (рис. 5). Поэтому мелкозернистый бетон на мраморном песке ведет себя лучше в агрессивной среде по сравнению с бетоном на кварцевом песке независимо от вида агрессивного носителя.

При использовании тонкоизмельченных мрамора и кварцевого песка ситуация изменяется. Стойкость порошковых бетонов на кварцевом и мраморном наполнителе мало отличалась и практически не зависела от вида агрессивной среды. У порошковых бетонов с 30 % молотого кварцевого песка коэффициент стойкости  $K_{ст} = 1,14-1,16$ , что незначительно превышало  $K_{ст} = 1,02-1,05$  у порошковых бетонов с 30 % молотого мрамора. Кинетика твердения образцов порошкового бетона с разными наполнителями мало отличалась как в растворах сульфата натрия, так и хлорида магния.

Повышенная стойкость порошковых бетонов на кварцевом наполнителе может быть обусловлена тем, что при тонком измельчении кварцевого песка повышается его активная поверхность, происходит разрыв силоксановых групп  $O-Si-O-Si-O$  с образованием силанольных групп  $-Si-OH$ . В бетоне они реагируют с ионами кальция с образованием гидросиликатов кальция, что способствует срастанию поверхности частиц наполнителя с цементной матрицей (рис. б). У частиц мрамора сцепление в основном происходит за счет электроповерхностных явлений, обусловленных донорно-акцепторным взаимодействием гидросиликатов кальция цементной матрицы бетона с положительно заряженными активными центрами наполнителя.

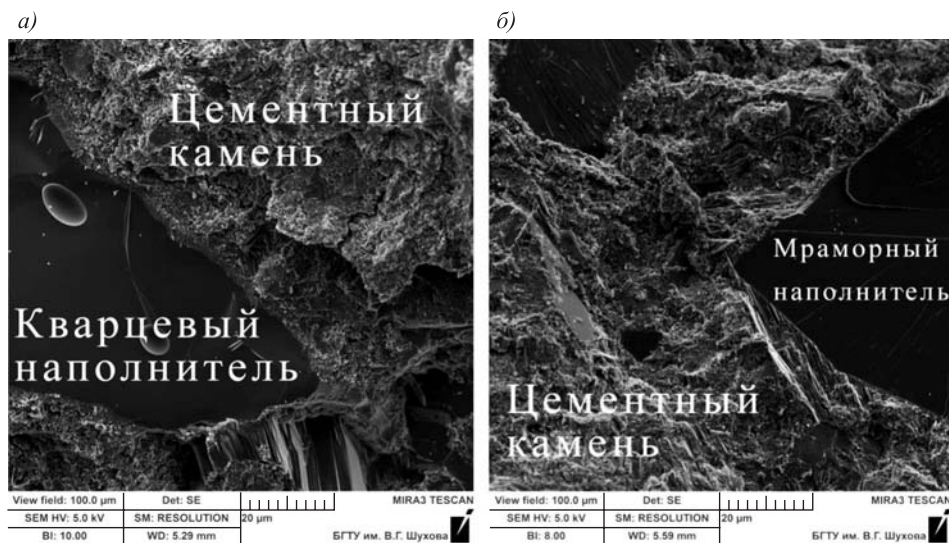


Рис. 6. Сцепление частиц наполнителя с цементной матрицей бетона на кварцевом (а) и мраморном наполнителе (б)

Из результатов сравнительных испытаний, приведенных на рис. 2, 3, следует, что и в среде  $MgCl_2$  и  $Na_2SO_4$  образцы с мелким заполнителем из мрамора значительно более стойки, чем с песком. На процессы проникания агрессивных ионов  $SO_4^{2-}$  и  $Mg^{2+}$  в глубь испытуемого образца, как уже отмечалось выше, влияют следующие факторы:

- электрокинетические явления, заключающиеся во взаимодействии агрессивных ионов с активными центрами, находящимися на поверхности цементной матрицы и заполнителя;

- химическое взаимодействие ионов  $Mg^{2+}$  со стенками пор, содержащих силанольные группы, которое по интенсивности на 2–3 порядка сильнее, чем эффект взаимодействия слабых поверхностных зарядов с агрессивными ионами;

- процессы кольтматации пор, по которым происходит продвижение агрессивных ионов в глубь образца, обусловленное выпадением малорастворимых продуктов химических реакций между агрессивными ионами и составными частями цементного камня, прежде всего с  $Ca(OH)_2$ .

В данном случае при использовании мелкозернистого бетона состава Ц : П = 1 : 3 (по массе) не все частицы заполнителя покрываются цементной оболочкой [11], поэтому в контактной зоне между заполнителем и цементной матрицей бетона имеется значительное количество крупных пор, по которым агрессивные ионы проникают в глубь образца. Если бы в процессах переноса агрессивной среды по порам мелкозернистого бетона первостепенную роль играли электрокинетические явления, а также химическое взаимодействие ионов  $Mg^{2+}$  и  $SiO_2$ , находящихся на поверхности поры, то образцы с наполнителем из мрамора были бы более стойки в растворе  $MgCl_2$  и менее стойки в растворе  $Na_2SO_4$ . Фактически в обеих средах образцы из мрамора значительно более стойки, чем с заполнителем из песка. Это можно объяснить лишь тем, что при наличии крупных капилляров в бетоне состава 1 : 3 электрокинетические явления играют второстепенную роль, а решающее значе-

ние имеют процессы кольматации пор продуктами химических реакций [12], а также взаимодействие поверхностных слоев заполнителя с цементной матрицей мелкозернистого бетона.

Так как при использовании мраморного заполнителя наблюдается осаждение на поверхности его частиц коллоидного объемного слоя гидросиликатов кальция, образующихся при гидратации цемента, то поры мелкозернистого бетона с мраморным заполнителем значительно менее проницаемы для всех ионов независимо от их состава.

Изложенные экспериментальные данные, а также их обсуждение представляют практический интерес, так как позволяют путем правильного подбора состава заполнителя повысить коррозионную стойкость бетона.

**Выводы.** 1. Стойкость бетона в агрессивных средах зависит от проницаемости контактных слоев между цементной матрицей бетона и поверхностью заполнителя, поэтому путем регулирования сцепления между последними можно существенно повысить коррозионную стойкость строительных материалов. Составы бетона с различными видами наполнителей и заполнителей можно расположить в ряд по мере убывания коррозионной стойкости бетонов на их основе: порошковые бетоны с кварцевым наполнителем → порошковые бетоны с мраморным наполнителем → мелкозернистый бетон на мраморном заполнителе → мелкозернистый бетон на кварцевом песке.

2. Заполнитель из мрамора значительно повышает коррозионную стойкость (практически в 2,6 раза) мелкозернистого бетона по сравнению с кварцевым песком, что обусловлено электроповерхностным взаимодействием частиц мрамора с формирующейся гидросиликатной связкой и агрессивными ионами. Мелкозернистые бетоны на мраморном заполнителе более стойки к магниезальной коррозии, чем сульфатной.

3. В порошковых бетонах без заполнителей контактный слой между цементной матрицей и заполнителем отсутствует. Поэтому состав минерального порошка играет значительно меньшую роль в процессах коррозии цементного камня.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. М.: ФГУП ЦПП, 2006. 520 с.
2. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей: Моногр. Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.
3. Карпачева Е.Н., Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. Коррозия мелкозернистых бетонов в агрессивных средах сложного состава: Моногр. Germany: Saarbrücken: LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2012. 90 с.
4. Савич Е.Г. Исследование диффузии растворов хлористых солей в цементном камне и бетоне: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ростов н/Д., 1982. 20 с.
5. Усияма Х., Гото С. Диффузия различных ионов в затвердевшем портландцементном тесте. М., 1974. 16 с.
6. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. М.: Стройиздат, 1968. 192 с.

7. Толыпина Н.М. К вопросу о взаимодействии цементной матрицы с заполнителями // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 6, ч. 1. С. 81–85.
8. Cohen M., Olek J. Differentiating seawater and ground water sulfate attack in Portland cement mortars Santhanam Manu // Cement and Concrete Composites. 2006. Vol. 36, No. 12. P. 2132–2137.
9. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. А. Тулганова; под ред. П. Кривенко. Киев: Оранта, 2004. 301 с.
10. Брыков А.С. Химия силикатных и кремнеземсодержащих вяжущих материалов. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2011. 147 с.
11. Сизов В.П. Проектирование составов тяжелого бетона. М.: Стройиздат, 1974. 144 с.
12. Рахимбаев Ш.М. Кинетика процессов кольматации при химической коррозии цементных систем // Бетон и железобетон. 2012. № 6. С. 16–17.

**Рахимбаев Шарк Матрасулович**, д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

**Толыпина Наталья Максимовна**, д-р техн. наук, проф.; E-mail: tolypina.n@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

**Толыпин Даниил Александрович**, студ.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Получено 19.09.18

**Rachimbaev Shark Matrasulovich**, DSc, Professor

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov, Russia

**Tolypina Natalia Maksimovna**, DSc, Professor; E-mail: tolypina.n@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov, Russia

**Tolypin Daniil Aleksandrovich**, Student

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov, Russia

## **COMPARATIVE RESISTANCE OF CONCRETE WITH AGGREGATES AND FILLERS OF DIFFERENT COMPOSITION**

In the work the influence of fillers and fillers with negative and positive jelektropoverhnostnymi properties on the corrosion resistance of concretes. Established advantage in durability of fine-grained concrete (1:3) on a marble sand compared with concrete on quartz sand regardless of the type of aggressive Wednesday. At the same time, the resistance of the samples of powdered concrete with 30% finely ground filler little changed when replacing the quartz powder marble. It is shown that the coefficient of resistance of powder concretes with 30 % ground quartz sand ( $K_{st} = 1,05-1,06$ ) slightly exceeded the resistance factor ( $K_{st} = 1,14-1,16$ ) powder concretes with 30 % of ground marble. The results revealed that the Electrokinetic phenomena play a minor role, but the main influence on the durability of the fine-grained concrete render processes mudding ERP products of chemical reactions, as well as the interaction of the surface layers of the placeholder with the cement matrix.

**Key words:** fine grained concrete, powder concrete, durability, Zeta-potential, placeholders, aggressive.

### **REFERENCES**

1. Rozental N.K. Korrozionnaya stoykost' tsementnykh betonov nizkoy i osobo nizkoy pronitsaemosti [Corrosion resistance of cement concrete low and especially low permeability]. Moscow, 2006. 520 p. (in Russian)



2. Rakhimbaev Sh.M., Tolypina N.M. Povyshenie korrozionnoy stoykosti betonov putem ratsional'nogo vybora vyazhushchego i zapolniteley [The increased corrosion resistance of concretes by rational choice of binder and fillers]. Belgorod, 2015. 321 p. (in Russian)
3. Karpacheva E.N., Rakhimbaev Sh.M., Tolypina N.M. Korroziya melkozernistykh betonov v agressivnykh sredakh slozhnogo sostava: monografiya [Corroded fine-grained concretes in aggressive compound Wednesday]. Germany: Saarbrucken: LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2012. 90 p.
4. Savich E.G. Issledovanie diffuzii rastvorov khloristykh soley v tsementnom kamne i betone [Study of solutions of diffusion of chloride salts in the cement stone and concrete]. Rostov-on-Don, 1982. 20 p. (in Russian)
5. Usiyama H., Goto S. Diffuziya razlichnykh ionov v zatverdevshem portlandtsementnom teste [Diffusion of different ions in hardened portlandcementnom test]. Moscow, 1974. 16 p.
6. Babyshcin V.I. Fiziko-khimicheskie protsessy korrozii betona i zhelezobetona [Physico-chemical processes of corrosion of concrete and reinforced concrete]. Moscow, 1968. 192 p. (in Russian)
7. Tolypina N.M. K voprosu o vzaimodeystvii tsementnoy matritzy s zapolnitelyami [To the question about the interaction of cement matrix with placeholders]. Sovremennye naykoemkie tekhnologii [Modern high technologies]. 2016. No. 6. P. 1. Pp. 81–85. (in Russian)
8. Cohen M., Olek J. Differentiating seawater and ground water sulfate attack in Portland cement mortars Santhanam Manu. Cement and Concrete Composites. 2006. Vol. 36, No. 12. Pp. 2132–2137.
9. Stark I., Wicht B. Dolgovechnost' betona. Kiev, 2004. 301 p. (in Russian)
10. Brykov A.S. Khimiya silikatnykh i kremnezemsoderzhashchikh vyazhushchikh materialov [Chemistry of silicate and silica-containing binders]. Saint-Petersburg, 2011. 147 p. (in Russian)
11. Sizov V.P. Proektirovanie sostavov tyazhelogo betona [Designing heavy concrete formulations]. Moscow, 1974. 144 p. (in Russian)
12. Rakhimbaev Sh.M. Kinetika protsessov kol'matatsii pri khimicheskoy korrozii tsementnykh sistem [Kinetics processes of mudding when chemical corrosion of cement systems]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 2012. No 6. Pp. 16–17. (in Russian)