



Волошина Наталья Александровна — аспирант кафедры «Строительные материалы». В 2004 г. с отличием закончила Сибирский государственный университет путей сообщения по специальности «Промышленное и гражданское строительство».

УДК 624.012.3:620.193

Н. А. ВОЛОШИНА

МЕХАНИЗМ СУЛЬФАТНОЙ КОРРОЗИИ И СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ БЕТОНА

В статье рассмотрено влияние окружающей среды на бетон, степень которого определяется ее составом и концентрацией агрессивных веществ. Раскрыт механизм сульфатной коррозии и способность бетона противостоять разрушению в зависимости от вида цемента и специальных добавок, входящих в его состав.

При действии агрессивных сред на бетонные конструкции, находящиеся ниже уровня земли, зона химического взаимодействия изначально идет за пределами бетона. Грунтовая вода, вымывая молекулы гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетона, разрушает его кристаллизационную структуру. Если в воде содержатся соединения, активные по отношению к бетонной матрице, процесс растворения происходит гораздо быстрее.

К поверхности фундамента идет диффузный перенос агрессивной среды, в частности сульфатной кислоты, которая вступает в химическую реакцию с растворенными компонентами бетона. Время перехода диффузии в тело фундамента зависит от концентрации агрессивной жидкости в омывающей бетон воде и скорости ее движения. Если кислоты недостаточно для нейтрализации всей выделяющейся из бетона щелочи, процесс будет проходить за пределами фундамента, и его скорость определится скоростью выщелачивания извести. Известно, что при концентрации кислоты в диапазоне $\text{pH} \approx 3,4$ потоки щелочи и кислоты будут изначально равными. При $\text{pH} > 4,5$ и скорости движения воды, омывающей фундамент, < 10 м/сут (размер самого фундамента > 1 м) химическая реакция будет проходить извне в течение 100 лет. Возможно и такое развитие процесса, когда начальная концентрация гидроксида кальция на поверхности бетона равна его растворимости, но по мере вымывания растворимых компонентов она снижается, поток щелочи в зону реакции со временем уменьшается, и граница коррозии будет продвигаться в глубь фундамента.

Для резервуаров, используемых для хранения нефтепродуктов, кроме опасности коррозионного воздействия окружающей среды извне, существует возможность постепенного разрушения бетона и внутри резервуара за счет высокого содержания в нефти сульфатов и хлоридов. В сырой и сернистой нефти содержание сульфат-ионов колеблется от 600 до 1200 мг/л, но кроме этого нефть и ее производные содержат соединения серы. Например, в состав сернистого мазута входит свыше 5 мг/м³ сероводорода, в дизельном топливе — свыше

5 мг/м³ оксида серы. Поэтому нефть классифицируют на сернистую и высокосернистую, к последней относят удмуртскую, башкирскую, татарскую (угленосную) с содержанием серы 2,2–3; 2,6–3 и 2,8–3,8 % соответственно. Кроме этого, удмуртская и татарская нефть отличаются высоким содержанием сероводорода, достигающим до 50 мг/л [1].

Сущность сульфатной коррозии заключается в том, что содержащиеся в бетонном камне гидроксид и гидроалюминат кальция вступают в химическую реакцию с сульфат-ионами с образованием гипса и гидроалюмината кальция. Продукты реакции осаждаются на стенках пор и частично их колюматируют. Далее, если в зоне реакции не образуются хорошо растворимые щелочи, pH будет постепенно снижаться с увеличением кислотности поровой жидкости, что в свою очередь приводит к гидролизу сначала высокоалюминантных, а постепенно и низкоалюминантных гидросиликатов кальция, входящих в каркас бетонной матрицы. Постепенное разрушение структуры бетона ведет к потере его прочности. Результатом реакции гидролиза является высвобождение гидроксида кальция, который, взаимодействуя с окружающей средой, снова приводит к образованию гипса и гидроалюмината кальция. Постепенное накопление продуктов реакции приводит к нарастанию прочности в начальный период воздействия агрессивной среды, а в дальнейшем к дополнительному кристаллизационному давлению, напряжению в структуре бетона и к его разрушению в зоне реакции.

Из исследований, проведенных В.В. Яковлевым по изучению поведения образцов различного состава бетона в растворе сульфата натрия, видно отличие в изменении свойств образца на высокоалюминантном цементе [2]. Это проявляется в быстром заполнении пор кристаллами новообразований, что вначале вызывает небольшое нарастание прочности, а в дальнейшем приводит к появлению трещин и резкому падению прочности до полного разрушения бетона.

Для образцов бетона с меньшим количеством гидроалюмината кальция процесс коррозии на разных этапах отмечен неоднозначными результатами: в течение нескольких месяцев прочность образцов падает, после чего останавливается на определенном уровне и даже имеет тенденцию к увеличению. Образовавшиеся в поверхностном слое трещины не распространяются в глубь бетона и не оказывают воздействия на его прочность.

В случае воздействия на бетон сульфатов, не вызывающих повышения щелочности среды при взаимодействии их с компонентами цементного камня, степень падения прочности образцов выше, чем при действии сернокислого натрия. Это объясняется тем, что значительно быстрее снижается щелочность поровой жидкости, и возникают условия для образования гидросульфалюмината кальция. Если при действии на бетон раствора сульфата алюминия кристаллы $x(C_3A \cdot CSH_{12})$ появляются уже по истечении двух месяцев, то при воздействии сульфата натрия этого не происходит даже после двух лет испытаний. Когда в результате химического взаимодействия образуются едкие щелочи NaOH и KOH, увеличивается pH поровой жидкости. При понижении растворимости гидроксида кальция исчезают условия для образования и гидролиза гидросиликатов кальция. Скорость коррозии бетона в течение всего периода остается небольшой и, как правило, время потери прочности железобетонных конструкций длится дольше реального срока эксплуатации.

Из вышесказанного следует, что одними из главных критериев оценки скорости коррозии бетонного камня являются концентрация сульфат-ионов SO_4 в воде и количество содержащихся в клинкере алюминатов. Цемент для бетона, который будет выдерживаться в сульфатных растворах, не может содержать трехкальциевого алюмината более 5 %. Для уменьшения коррозионного воздействия окружающей среды на бетон применяют различные добавки [3].

К добавкам, уплотняющим структуру бетона, относят водорастворимые смолы. Диэтиленгликоливая, триэтиленгликоливая, полиаминная смолы улучшают однородность бетона, смещая кривую распределения капилляров и пор в область меньших размеров, и повышают плотность контактной зоны бетона. Результатом введения в бетон уплотнителей является повышение непроницаемости и долговечности бетона.

Сульфат, хлорид и нитрат железа являются кольматирующими добавками. Они вступают в реакцию с вяжущими материалами, ускоряют схватывание бетонного теста, улучшают структурные характеристики и морозостойкость бетона. Это объясняется тем, что в результате реакций, протекающих между добавками, составляющими цемента и продуктами их гидратации, образуются труднорастворимые вещества, кольматирующие поры цементного камня.

В результате возникновения высокодисперсных эластичных труднорастворимых новообразований происходит уплотнение бетонной матрицы, что способствует повышению непроницаемости бетона и увеличению его долговечности.

Литература

1. *Инструкция* по техническому обследованию железобетонных резервуаров для нефти и нефтепродуктов РД03-420-01г. М., 2001. 18 с.
2. *Яковлев В.В.* Прогнозирование коррозионной стойкости бетона и железобетона в агрессивных и жидких средах. Самара, 2000. 39 с.
3. *Касторных Л.И.* Добавки в бетоны и строительные растворы. М.: Феникс, 2005. 221 с.