

Б. Д. ТРИНКЕР, Д. Д. КОТЕЛЬНИКОВ, А. Ю. КОВДА

**ПРОДУКТЫ КОРРОЗИИ БЕТОНА И ПРОЦЕССЫ ЕГО РАЗРУШЕНИЯ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 4 VII 1974)

Коррозия бетона при воздействии сернистого газа характерна для многих железобетонных сооружений, особенно для промышленных дымовых труб теплоэлектростанций; при этом скорость ее составляет от 2⁽¹⁾ до 6 мм в год⁽²⁾. До настоящего времени процессы коррозии бетона под действием сернистого газа были изучены недостаточно^(3,4). С этой целью нами были поставлены специальные исследования.

Исследование образцов бетона проводилось в камере сернистого газа при одностороннем подводе агрессивной среды и для сравнения в герметичных емкостях, в которых образцы бетона выдерживались при всестороннем омывании их агрессивной средой. Для поддержания постоянных параметров среды на установках были поставлены датчики и регуляторы температуры, влажности и концентрации SO₂. В процессе исследований образцы бетона в соответствии с матрицей планирования эксперимента выдерживались при температурах от 30 до 60°С, относительной влажности от 40 до 70% и концентрации SO₂ от 0,23 до 0,77%.

Подвергавшиеся исследованиям образцы бетона имели различный состав, различались по плотности (в/ц — водоцементное отношение — 0,35; 0,4 и 0,5) и типу цемента (чистоклинкерный цемент марки 400 завода «Гигант» и портландцемент марки 400 Брянского завода).

По истечении 3 месяцев выдержки образцов в агрессивной среде видимых изменений у них не наблюдалось. Однако после пребывания бетона в агрессивной среде в течение 6 и более месяцев у образцов всех составов, на стороне, обращенной при испытании к агрессивной среде, образуется вспученная рыхлая масса серовато-желтого цвета с отслаивающимися с поверхности пленками. Толщина рыхлого слоя — 2—3 мм, отслаивающихся пленок — порядка 1 мм. Под рыхлым слоем обнаруживается твердый слой продуктов коррозии серо-желтого цвета. Видимая толщина твердого слоя продуктов коррозии примерно 2 мм. При этом коррозионные процессы в

Таблица 1

Изменение содержания SO₃ (% от веса цемента) в образцах бетона на чистоклинкерном цементе (в/ц=0,35) в процессе воздействия на них агрессивной среды (концентрация SO₂ — 0,5% по объему, относительная влажность 55%, температура 45°С)

	До помещения в агрессивную среду	После выдержки в агрессивной среде (мес.)		
		3	6	12
Край	5,14	8,76	58,11(12,75)	63,41(16,40)
Середина	4,40	3,55	4,41	8,36

Примечание. Для краевой части образцов бетона, хранившихся в течение 6 и 12 месяцев в агрессивной среде, приведены две цифры содержания SO₃ в пробе. Первая цифра относится к самому крайнему, рыхлому слою прородированного образца, в скобках — к следующему за ним, твердому слою продуктов коррозии.

бетоне идут не только с поверхности, на что указывает в целом изменение прочностных свойств материала со временем.

Химический анализ извлеченных из агрессивной среды образцов бетона показал, что в них происходит накопление сернистых соединений (табл. 1). В поверхностном слое накопление сернистых соединений наблюдается уже в 3-месячном возрасте и вплоть до образования рыхлого слоя через 6 месяцев. В центральной части образцов бетона всех составов содержание сернистых соединений остается без изменений до 6 месяцев выдержки его в сернистом газе. После 12-месячной выдержки количество сернистых соединений начинает расти и в центральной части образцов бетона.

Накопление сернистых соединений в бетоне вызывает фазовые превращения в системе, наиболее четко наблюдающиеся после 6 месяцев хранения образцов в агрессивной среде.

Так, на дифрактограммах образцов бетона всех составов, выдержанных в SO_2 в течение 6 месяцев, прослеживается снижение от их середины (рис. 1а) к промежуточному слою (рис. 1б) интенсивностей рефлексов гидроксида кальция (4,90; 2,61; 1,920 Å) и некоторое увеличение интенсивностей рефлексов карбоната кальция (3,69; 3,02; 2,28 Å). На рентгенограммах же крайне рыхлого слоя образцов всех составов 6-месячного хранения (рис. 1в) почти полностью отсутствуют рефлексы как гидроксида, так и карбоната кальция. Вместо них появляются резко выраженные рефлексы двуводного гипса (7,60; 4,29; 3,06 Å). В образцах бетона из средней части и, особенно, из его промежуточного слоя (рис. 1а, б) присутствует и тригидросульфаталюминат кальция (рефлекс: 9,80 Å).

На рентгенограммах краевого рыхлого слоя образцов 12-месячного хранения в среде SO_2 наблюдается некоторое снижение интенсивности рефлексов гипса; вместо них появляются отражения ангидрита (3,49 Å). В среднем и промежуточном твердом слоях бетона после хранения их в течение указанного срока, так же, как и в образцах 6-месячной выдержки, присутствует тригидросульфаталюминат кальция.

При исследовании с помощью растрового электронного микроскопа, в неизменной средней части образцов бетон представляет собой слабо дифференцированную массу, на фоне которой выявляются лишь отдельные первичные минералы цементного клинкера и заполнителя. По мере приближения к сильно корродированному краю образцов были обнаружены локальные полости, обычно вытянутой чечевицеобразной формы, заполненные новообразованиями, которые имеют чаще всего таблитчатый или призматический облик (рис. 2), характерный для гипса (5). Наряду с преимущественным накоплением гипса на отдельных участках, в промежуточном твердом слое отмечены резко удлиненные кристаллы, которые по форме могут быть отнесены к $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$.

По данным микрорентгеноспектрального метода (6), на участке сканирования в зоне контакта неизменный — измененный бетон наряду с четко выраженными обломками минералов цементного клинкера алитового и белитового состава (рис. 3, 1), включая продукты гидратации этих минералов, имеются мелкие (размером от 1 до 8 мкм) (на снимке в по-

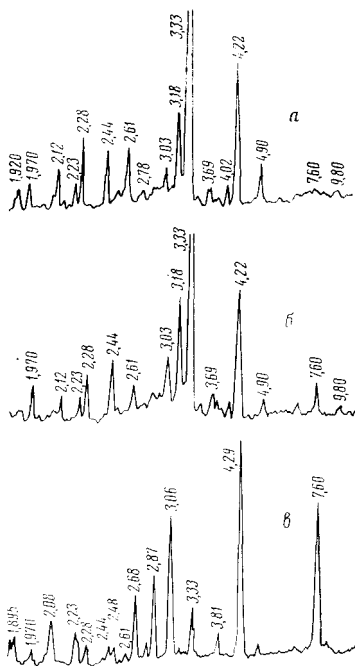


Рис. 1. Дифрактометрические кривые бетона и продуктов его коррозии: а — средняя неизменная часть; б — промежуточный твердый слой, подвергшийся коррозии; в — краевого рыхлого корродированного слоя

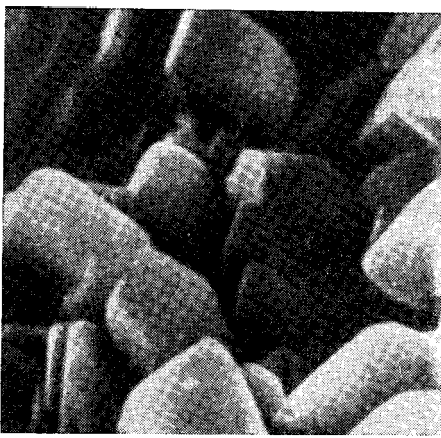


Рис. 2. Растровая электронная микрофотография кристаллов гипса в краевом рыхлом корродированном слое образца бетона, полученная на микроскопе «Stereoscan». 5250X

ко прослеживаются по относительно высокому содержанию SK_{α} и пониженному, по сравнению с матрицей, содержанию CaK_{α} . Путем сравнения снимков в характеристическом рентгеновском излучении SiK_{α} , AlK_{α} , FeK_{α} , CaK_{α} и SK_{α} видно, что состав вторичных минералов неодинаков. Встречаются участки, содержащие только Ca и S (рис. 3, 7), которые могут быть отнесены к гипсу. Выделяются зоны, состоящие из Al, Ca и S, которые, по-видимому, представляют тригидросульфоалюминат кальция. Однако, ввиду установленного с помощью растровой электронной микроскопии малого размера выделений кристаллов тригидросульфоалюмината кальция, четко локализовать их на снимках весьма затруднительно. Встречаются также участки, содержащие в своем составе Si, Al, Ca, S (рис. 3, 4) и представляющие собой срастания мелких новообразований описанных выше вторичных фаз и остаточных продуктов разложения первичных минералов. На концентрационных кривых (рис. 4а-г) область измененного бетона характеризуется многочисленными выделениями серы. Наиболее интенсивные пики S (рис. 4а) совпадают с Ca (рис. 4б), отражая локализацию на соответствующих участках профиля новообразований гипса. Сопоставление кривых распределения S и Si (рис. 4а, в) также показывает их очень хорошую повторяемость. При этом прослеживаются фазы, состоящие из Ca, S, Si, которые представляют собой продукты взаимодействия гидросиликатов Ca с ионами SO_4^{2-} , а на отдельных участках к этим элементам прибавляется Al, т. е. в этом случае они, очевидно, являются продуктами взаимодействия гидроалюминатов Ca с агрессивной сернистой средой (рис. 4г). Наряду с новообразованиями вторичных минералов, можно проследить участки, отвечающие по качественному составу минералам: алиту и белиту (Si и Ca) и трехкальциевому алюминату (Al и Ca).

глощенных электронах они выглядят черными) выделения минерала, отвечающего составу алюмоферрита Ca (рис. 3, 2). Особенно четко они наблюдаются при сопоставлении снимков, полученных в токе поглощенных электронов и в характеристическом рентгеновском излучении FeK_{α} . Более крупные выделения указанного состава представляют собой срастания нескольких мелких. В меньшем количестве наблюдаются выделения алюминатов кальция. Основное поле — матрица характеризуется преобладанием Si+Al+Ca (рис. 3, 5). Наряду с указанными выше четко выраженными первичными фазами, наблюдаются новообразования вторичных минералов, которые имеют повышенный рельеф на снимке, полученном в токе поглощенных электронов. Контуры их легко

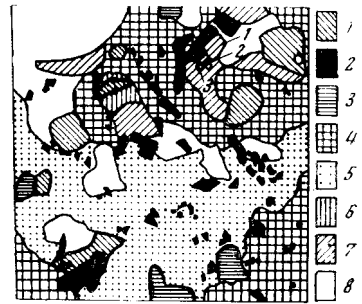


Рис. 3. Схема зоны контакта измененный — неизменный бетон, составленная по данным картин сканирования, полученных на рентгеновском микроанализаторе «Cameca» MS-64 (100x100 мкм): 1 — Ca+Si; 2 — Ca+Al+Fe; 3 — Ca; 4 — S+Ca+Al+Si; 5 — Ca+Si+Al; 6 — Ca+Si+S; 7 — S+Ca (1, 2, 3 — участки повышенной концентрации S), 8 — поры

Таким образом, взаимодействие бетона с SO_2 даже в среде почти сухого воздуха и при относительно небольших температурах начинается в поверхностном слое, в его поровых каналах, путем последовательных реакций SO_2 со свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а затем и с минералами цементного клинкера. При этом в поверхностном слое вначале происходит накопление гипса и кольматация им поровых каналов, что, после достижения определенного уровня напряжения в них, вызывает отрыв от поверхности цементного камня тонкого слоя образующейся рыхлой массы. Кинетика этого процесса определяется, главным образом, скоростью диффузии сернистого газа через постоянно сужающиеся поровые каналы, поэтому интенсивность разрушения поверхностного слоя зависит от капиллярно-поровой структуры бетона и ее изменения в процессе коррозии.

После разрыхления поверхностного слоя процессы коррозии начинают развиваться в следующих слоях бетона. При этом на начальной стадии, вследствие меньшего количества ионов SO_4^{2-} , получающих доступ из внешней среды через разрыхленный слой к свежему бетону, вторичным продуктом реакции, действующим, как и гипс, разрушительным образом на материал, является тригидросульфат алюмината Ca , который затем, по мере уменьшения концентрации CaO до 0,15 г/л и снижения pH среды разлагается с образованием гипса и гидроалюминатов кальция. Следовательно, скорость разрушения следующего слоя будет зависеть от диффузионной проницаемости SO_2 через уже разрушенный слой бетона и определяться проницаемостью не только неповрежденного бетона, но и внешнего разрушенного слоя. В результате этого процессы коррозии будут идти в более глубоких слоях медленнее, чем в первом поверхностном слое. Отсюда следует, что разрушение бетона в среде сернистого газа носит циклический характер и идет в виде шелушения, что полностью подтверждает гипотезу (7).

Полученные данные показывают, что путем повышения плотности бетона (за счет снижения в/ц и введения кольматирующих добавок) и уменьшения содержания трехкальцевого алюмината в цементном клинкере может быть обеспечено значительное увеличение долговечности бетонных сооружений.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт «Теплопроект»
Москва

Поступило
1 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Д. Тринкер, Промышленное строительство, № 8 (1963). ² Max Zar, J. Am. Congr. Inst., № 3 (1962); Max Zar, Power Engineering, № 2 (1962). ³ В. Л. Гольденвейзер, Исследование действия SO_2 во влажной атмосфере на различные цементные растворы, Кандидатская диссертация, М., 1951. ⁴ С. И. Идашкин, В сборн. Тр. конф. по коррозии бетона, Изд. АН СССР, 1937. ⁵ А. Г. Бетежгин, Курс минералогии, М., 1951. ⁶ Л. С. Биркс, Рентгеновский микроанализ, М., 1966. ⁷ Б. Д. Тринкер, А. Ю. Ковда, В сб. Защита строительных материалов и конструкций от коррозии. Всесоюз. научн.-технич. совещ. ВС НТО, Киев, 1973.

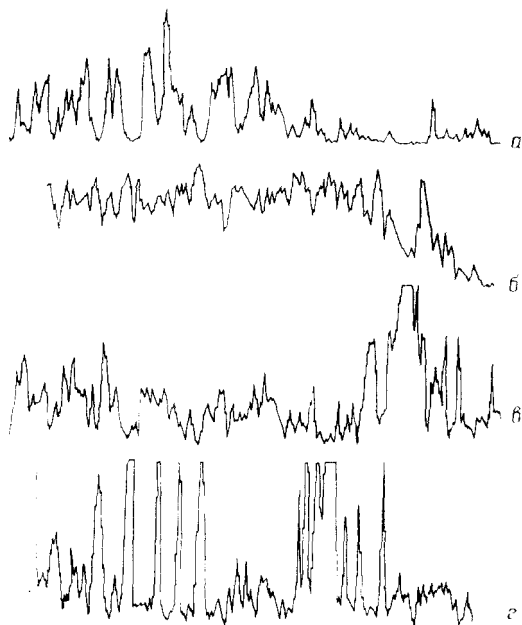


Рис. 4. Кривые распределения элементов по профилю на контакте измененный — неизменный бетон: а — S К_α, б — Ca К_α, в — Si К_α, г — Al К_α