

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Л.А.ПУТАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПРИЧИН СОЛЕВОЙ  
ФИЗИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
(05.484 - Строительные материалы, детали  
и изделия)

Диссертация написана на русском языке

**А в т о р е ф е р а т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1971г.

Работа выполнена в лаборатории антикоррозийной защиты строительных конструкций Белорусского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института.

Научный руководитель - кандидат технических наук, доцент А.А. БАРТАШЕВИЧ

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук Ф.М. ИВАНОВ

Кандидат физико-математических наук  
В.М.ВАРИШАН

Ведущее предприятие - НИИПромстрой  
Министерства промышленного строительства СССР.

Автореферат разослан " 11 " X \_\_\_\_\_ 1971г.

Защита состоится " 12 " XI \_\_\_\_\_ 1971 г. на заседании Совета по присуждению ученых степеней по строительным, гидротехническим, строительству коммунальных сооружений и химико-технологическим специальностям при Белорусском ордена Трудового Красного Знамени политехническом институте.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим прислать по адресу: г.Минск, Ленинский проспект 65, Белорусский политехнический институт, Ученому секретарю Совета.

Дата защиты будет объявлена в газете "Вечерний Минск".

Ученый секретарь Совета

И.С.КАЧАН

Расширение производства калийных удобрений ставит в числе важнейших задачу увеличения сроков службы конструкций зданий и сооружений, находящихся под воздействием силивинита и его продуктов. Основной конструктивный материал — железобетон, как известно, в этой среде корродирует зачастую по причине недостаточной стойкости бетона, и механизм разрушения остается все еще дискуссионным, а это тормозит разработку методов повышения долговечности сооружений.

Настоящие исследования проведены с целью уточнения физического существа коррозии материалов на основе цемента под действием хлористых солей калия и натрия и обоснования путей ее торможения или предотвращения.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов.

## Г Л А В А I

### ФИЗИЧЕСКАЯ СОЛЕВАЯ КОРРОЗИЯ И ЕЕ ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ПРИЧИНЫ

На основе анализа исследований советских и зарубежных ученых, а также опыта эксплуатации бетонных конструкций рассматриваются возможные причины физической солевой коррозии, обсуждаются явления, которые могут оказать наибольшее влияние на прочностные характеристики и явиться причиной деструкции материалов на основе порландцемента.

Структура цементных материалов обуславливает проникание в них растворов солей на значительную глубину. Отрицательное капиллярное давление поверхностного слоя смачивающих жидкостей, а также пониженное давление насыщенных паров в порах материалов способствуют возникновению сил, сжимающих поры. Однако при этом относительно большие напряжения могут возникнуть только в области микропор; деформации сжатия здесь не опасны, поэтому можно считать, что капиллярный эффект существенно не влияет на деструкцию цементного камня.

Жидкостное расклинивание — вторая возможная причина деструкции — усугубляется "природной" трещиноватостью цементного камня. Вместе с тем расклинивающее давление в большой степени зависит от толщины "аномальных" слоев жидкости. По данным Б.В.Дерягина для воды оно имеет значение  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  кг/см<sup>2</sup> при зазорах  $4 \cdot 10^{-6}$  и  $10^{-4}$  см соответственно. Капилляры в бетонах и цементном камне переменного сечения ( $10^{-7}$  —  $10^{-3}$  см), и некоторую опасность представляет расклинивающее давление в их узких участках, особен-

но в области микротрещин.

Цементный камень в тонком слое полупроницаем для некоторых растворов солей, а поэтому солепоглощение и влагоотдача могут сопровождаться осмотическими явлениями, способствующими развитию напряжений. Однако при циклическом насыщении цементного камня осмотический эффект не может быть значительным, так как пересыщение раствора в области испарения ведет к кристаллизации, выравниванию концентраций.

По данным В.М.Москвина, осмотическое давление, развиваемое в ячейках портландцемента, составляет  $0,08 \text{ кг/см}^2$ , а в исследованиях А.Е.Шейкина оно не превышает  $4,23 \text{ кг/см}^2$ . В наших экспериментах по определению осмотического давления раствора KCl в ячейках цементного камня из теста нормальной густоты не обнаружено сколь угодно существенное осмотическое давление.

Таким образом, не отрицая значения осмоса в набухании цементного камня, осмотическое давление нельзя считать доминирующим.

Из анализа работ Л.Д.Фельдмахера, В.М.Москвина, А.И.Андреева, П.П.Ильчукова, А.И.Минаса, М.И.Субботкина, И.Н.Ахвердова и др. можно предположить, что главная причина коррозии - кристаллизация солей в порах материала, зависящая от природы раствора, условий кристаллообразования и от свойств материала.

П.С.Вадило, А.Ф.Полаком, В.Я.Хаймовым-Мальковым, а также Корренсом и Штайнборном установлено, что деформации растяжения, вызываемые растущими кристаллами солей, значительно больше деформаций, возникающих в результате действия капиллярных, расклинивающих и осмотических сил. По-видимому, решающей причиной деструкции пористых материалов, эксплуатируемых в условиях солевой физической агрессии, является кристаллизационное давление.

В задачу настоящего исследования входило:

1. Рассмотреть на известных примерах разрушения пористых материалов хлоридами калия (натрия) возможные его причины и выделить основные из них.
2. Разработать методику исследования коррозии цементных материалов хлоридами калия (натрия).
3. Исследовать определяющие причины коррозии.
4. Предоставить механизм разрушения пористых материалов под воздействием хлоридов калия (натрия).
5. На основе анализа известных и планируемых здесь исследований наметить пути повышения стойкости цементных материалов.

## Г Л А В А П

### ДВИЖЕНИЕ СОЛЕВОГО РАСТВОРА В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

Насыщение пористых материалов солевыми растворами с последующим высушиванием приводит к изменению пористости в результате деструкции и кольматации пор кристаллами соли.

Кинетика и степень насыщения изменяются от цикла к циклу, и поэтому одним из критериев оценки структуры материала может быть принят механизм насыщения.

В первом параграфе описывается методика исследования и дается теоретическое ее обоснование. В качестве критерия движения жидкости в капиллярно-пористой системе принято время установления ее уровня, сопоставление которого с объемным поглощением позволяет судить о средней скорости движения, являющейся функцией интегральной пористости. Решением уравнений движения жидкости в вертикальном капилляре определено время установления уровня

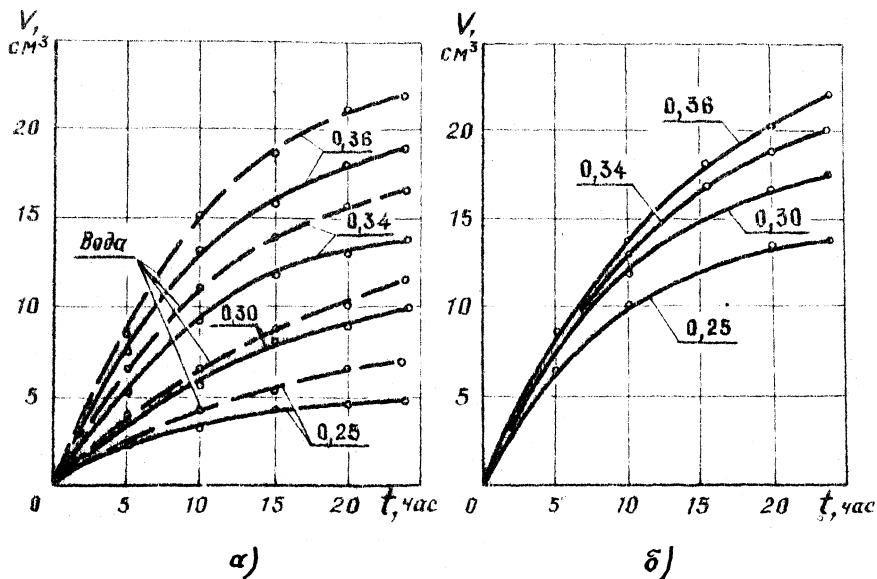
$$t = \frac{8 \alpha \nu}{\alpha^3 \rho g^2} \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\nu$  соответственно коэффициенты поверхностного натяжения и вязкости,  $\alpha$  — радиус капилляра,  $\rho$  — плотность жидкости,  $g$  — ускорение силы тяжести.

Для регистрации процесса насыщения пористых тел солевыми растворами и водой была сконструирована и изготовлена описанная в диссертации установка.

В § 2 излагаются результаты исследования кинетики насыщения солевым раствором портландцементного камня (В/Ц = 0,25; 0,30; 0,34; 0,36, рис.1).

Солепоглощение цементного камня происходит менее интенсивно, чем водопоглощение в силу различия физико-химических характеристик флюида и воды. Согласно уравнению (1), время заполнения капилляра раствором хлористого калия ( $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$ ) должно быть в 1, 12 раза больше, чем водой. В экспериментах же водопоглощение цементного камня с В/Ц теста 0,36; 0,34; 0,30 и 0,25 превалило солепоглощение в 1,16; 1,20; 1,25 и 1,40 раза соответственно, очевидно, ввиду водного расклинивания на стадии насыщения, эффект которого тем больше, чем мельче капилляры и дефекты структуры. Кроме того, в камнях с меньшим водоцементным отношением теста, имеющих большую внутреннюю удельную поверхность, интенсивнее



Условные обозначения: - - - ВОДА  
 \_\_\_\_\_ СОЛЬ

Рис.1. Кинетика разового водо-и солепоглощения (а) и повторного солепоглощения (б) цементного камня с  $V/C = 0,25; 0,30; 0,34; 0,36$ .

проявляется адсорбционный эффект.

При повторном насыщении количество поглощенной воды не изменяется, а солепоглощение возрастает вследствие деструкции: растет соотношение открытых и закрытых ячеек, образуются новые микро-трещины, изменяются граничные условия твердой и жидкой фаз. Очевидно, вода и растворы электролитов в период насыщения способствуют относительно равномерному в объеме, зависящему от качества жидкости, пластическому деформированию и появлению дефектов в результате жидкостного расклинивания.

В процессе высыхания водонасыщенных образцов деформации, возникшие в период насыщения, снижаются до минимума. Поэтому кинетика водопоглощения во втором и последующих циклах существенно не изменяется. В образцах же, насыщенных раствором, образующиеся кристаллы соли вызывают уже не упругие бездефектные деформации, а хрупкий разрыв и трещины, доступные для жидкости при повторном насыщении.

В последующих циклах солепоглощение несколько снижается за счет преобладания коагуляции над деструкцией.

С увеличением температуры насыщения уменьшается плотность, коэффициент поверхностного натяжения, вязкость раствора, в то же время объем пор увеличивается, в результате чего возрастает солепоглощение, а следовательно, и объем твердой фазы, выкристаллизованной из раствора.

Изменение фазового состава внутрипоровых веществ непрерывно сопровождается деструкцией от расклевывания – объемным разрушением цементного камня. Повышение температуры насыщения интенсифицирует этот процесс. В наших экспериментах при температуре  $40^{\circ}\text{C}$  полное разрушение образцов происходило уже после 3-го цикла.

В § 3 рассматривается кинетика солепоглощения цементно-песчаного раствора составов 1:1, 1:2 и 1:3, отмечается аналогичное описанному выше увеличение солепоглощения во втором цикле и снижение в последующих. Интегральное поглощение солевого раствора цементно-песчаными образцами несколько меньше, чем цементным камнем и убывает с увеличением жесткости смеси. Однако с учетом объема заполнителя поглощение флюида межзерновой областью значительно больше, чем "чистым" цементным камнем ввиду большей проницаемости последнего и меньшей плотности зоны контакта, усугубляющихся в процессе деструкции.

При фазовых превращениях флюидов, вследствие растущих напряжений в цементном камне, образуются и развиваются трещины, распространяющиеся по всему объему образца. В цементно-песчаном растворе трещины выклиниваются на заполнитель, и деструкция имеет локальный характер, чем в известной степени объясняется повышенная стойкость цементно-песчаного раствора по сравнению с цементным камнем.

Параграф 4 посвящен исследованию влияния пористого заполнителя (аглопорита) на кинетику процесса солепоглощения.

Значительное превышение первичного солепоглощения цементно-аглопоритовыми растворами по сравнению с растворами на кварцевом песке – свидетельство активной роли аглопорита в рассматриваемых явлениях. В последующих циклах в результате солевой кристаллической коагуляции солепоглощение снижается. Здесь кинетику солепоглощения и влагоотдачи определяет не столько цементный камень, сколько аглопорит. Это подтверждается и изменением солепоглощения с повышением температуры. Так, например, при увеличении

температуры от 20 до 40°C в цементном камне оно возрастает в среднем в 1,1 раза, в цементно-песчаном растворе состава 1:1 - в 1,4, в цементно-аглопоритовом растворе состава 1:1 в 1,7, а состава 1:2 - в 2,8 раза.

Особенность кинетики изучаемых процессов в цементно-аглопоритовых растворах объясняется частично более высокой степенью гидратации вяжущего и коагуляцией тупиковых пор заполнителя в период первых циклов. Но главное в том, что цементно-аглопоритовый раствор обладает меньшим модулем упругости, и деформации, возникающие в нем в процессе массообмена и кристаллизации солей, находятся в пределах упругости.

Для сопоставления изучена кинетика солепоглощения керамики. В силу особенности ее структуры соль кристаллизуется преимущественно не в глубине, а непосредственно на испаряющей поверхности. Соотношение же объемов кристаллов соли и пор, а следовательно, и эффект влияния кристаллизации на кинетику объемной деструкции значительно меньше, чем в рассмотренных ранее примерах.

В заключение главы II показано, что экспериментальные кривые поглощения могут быть аппроксимированы функцией:

$$V = A ( 1 - e^{-kt} ), \quad (2)$$

где  $V$  - поглощенный объем жидкости.

При  $t \rightarrow \infty$   $V = A$ , т.е.  $A$  - представляет собой объем всех открытых пор, доступных для жидкости. Если считать, что при  $V = 0,99A$  практически насыщение завершено, то  $k = \frac{\ln 10 \cdot a^3 g^2 p}{4 \alpha V}$ , т.е. коэффициент  $k$  зависит от среднего сечения пор.

Коэффициенты  $A$  и  $k$  для исследуемых материалов были определены из уравнения (2) и экспериментальных кривых солепоглощения. Значения этих коэффициентов приведены в диссертации.

Скорость поглощения определяется уравнением:

$$v = k A e^{-kt}.$$

Графики изменения скорости движения жидкости, построенные по уравнению 4 и экспериментальным данным, совпадают.

### Г Л А В А    Ш

#### ВЛАГОУТДАЧА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В § I аналитически показано, что заполнение порового пространства кристаллической фазой (коагуляция) определяется уравнением:

$$q = 1 - e^{-n\alpha},$$



где  $q$  – заполненная кристаллами соли часть поры,  
 $n$  – количество циклов,  
 $\alpha$  – содержание растворенного вещества в единице объема растворителя.

В случае стабильности каркаса, расчетная кольматация должна совпасть с экспериментальной. Превышение экспериментальной величины над расчетной свидетельствует о преобладании деструкции над кольматацией и наоборот.

Нами определялась кольматация принятых в исследовании пористых материалов. Анализ опытных данных показывает, что деструкция происходит в объеме вяжущего и в контактных зонах. Поэтому увеличение жесткости цементных растворов в пределах допустимого приводит к повышению коррозионной стойкости.

Параграф 2 посвящен исследованию кинетики влагоотдачи и кристаллизации.

Интенсивность испарения при постоянной температуре зависит от величины поверхности испарения, давления насыщенных паров и от концентрации раствора.

Испарение сопровождается образованием и ростом кристаллов соли, которые, накапливаясь в поровом пространстве, повышают гидрофильность структуры, влаго- и водоудержание. Кроме того, кольматация пор приводит к уменьшению поверхности испарения, что также замедляет влагоотдачу.

Деструкция сопровождается увеличением испаряющей поверхности и интенсифицирует влагоотдачу.

Изменение структуры пористых материалов анализируется на основе сравнения кривых влагоотдачи (рис.2).

Кинетика влагоотдачи насыщенных водой образцов примерно одинакова во всех циклах испытаний и имеет монотонно убывающий характер, следовательно, структура материала существенно не изменяется.

Аналогичен характер испарения в период первого цикла из цементного камня, насыщенного соевым раствором (кривая I, некоторый разброс точек характеризует локальную кристаллизационную деструкцию, которая еще не отражается интегрально).

В период второго и третьего циклов влагоотдача замедляется вследствие того, что кристаллы соли кольматируют пути миграции жидкости (пара), или скачкообразно ускоряется (точки перелома

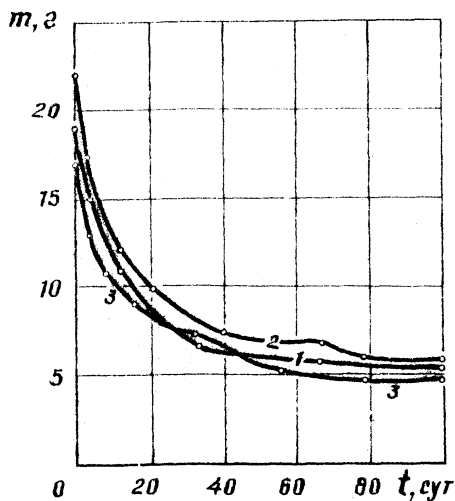


Рис. 2. Кинетика влагоотдачи цементного камня в процессе 3-х циклов испытаний.

на кривых 2 и 3), когда в материале раскрываются дефекты, образуются трещины.

Таким образом, кинетика влагоотдачи указывает на разрушение цементного камня в период испарения и кристаллизации, т.е. на активное деструктурирующее воздействие кристаллов.

Аналогична кинетика влагоотдачи в образцах цементно-песчаного раствора составов 1:1 и 1:2. В образцах состава 1:2 деструкция проявляется слабее и, по-видимому, локализуется в малых объемах, перегибы кривых влагоотдачи выражены слабее.

Влагоотдача образцов из цементно-аглопоритового раствора происходит значительно быстрее, чем рассмотренных выше и практически заканчивается к 40 суткам.

Все кривые влагоотдачи имеют монотонный характер, что свидетельствует об отсутствии существенных структурных изменений в течение 6-8 циклов - периода наших испытаний.

Параграф 3 посвящен исследованию кристаллизации в цементном камне, заключенном в упругую оболочку. В этих экспериментах моде-

лировалась работа элемента цементного камня в бетоне.

Упругими оболочками служили толстостенные эпоксидные диски, в центральное отверстие которых запрессовывались образцы цементного камня с В/Ц 0,25, 0,30, 0,35 нормального и тепловлажностного режимов твердения.

Содержание кристаллической фазы в порах цементного камня определялось по массе испарившейся воды:  $m_T = \frac{1}{3} m_B$  ( $m_T$  и  $m_B$  — массы твердой фазы и испарившейся воды).

Циклическое насыщение сопровождается ростом кристаллического солевого остатка в порах цементного камня, непрерывным изменением соотношения твердой и жидкой фаз. Кольматация замедляет испарение, увеличивается жидкий остаток и уменьшается отношение

$$\frac{m_T}{m_{ж}} \quad (m_{ж} - \text{масса жидкой фазы}).$$

Если рост кристаллов вызывает раскрытие ранее замкнутых пор и образование трещин, возможно испарение раствора, поглощенного не только в период данного цикла, но и ранее. При этом относительное содержание твердой фазы ( $\frac{m_T}{m_{ж}}$ ) увеличится.

Установлена закономерность изменения  $\frac{m_T}{m_{ж}}$  в зависимости от В/Ц и условий твердения цементного камня. С уменьшением водоцементного отношения от 0,35 до 0,25 эта характеристика возрастает в два раза за счет большей их "природной" напряженности и большей последующей дефектности.

В цементном камне нормального твердения жидкий остаток ( $m_{ж}$ ) существенно больше, чем в образцах, подвергнутых гидротермальной обработке. Можно предположить более интенсивную деструкцию последних вследствие повышенного их напряженного состояния и дефектности структуры.

В целях уточнения механизма деструкции материалов с различной структурой было изучено распределение хлористого калия по глубине образца методом химического и рентгеноструктурного анализов (§ 4, рис.3).

Высокая концентрация соли в поверхностном слое сухих образцов и ее резкое падение уже на малой глубине (1-2 мм) отражает интенсивную миграцию солевого раствора к поверхности испарения.

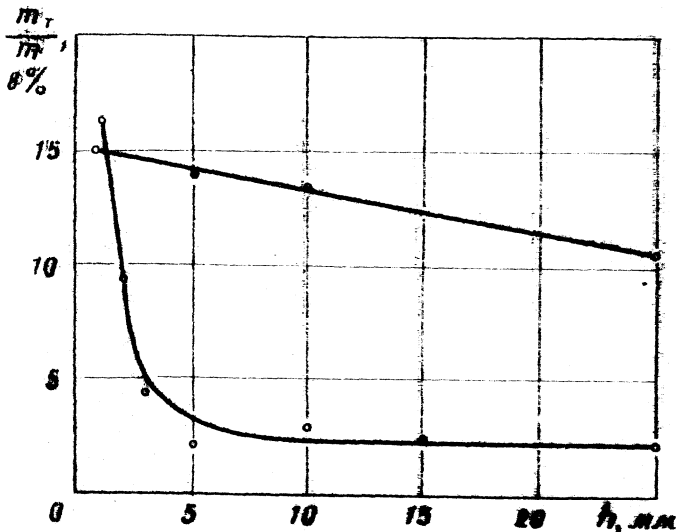


Рис.3. Распределение кристаллов в соли  $\frac{m_T}{m}$  по глубине образца  $h$

## Г Л А В А IV

### ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ

Параграф I посвящен исследованию основных теоретических положений, объясняющих возникновение и развитие в пористых телах напряжений - результата кристаллизационного давления.

Из сравнения кинетики соленасыщения и влагоотдачи следует, что деструкция происходит главным образом в период влагоотдачи и кристаллизации, т.е. в результате физического (механического) взаимодействия кристаллов соли с препятствием. Разрушение цементного камня возможно в том случае, когда кристаллы в процессе роста давят на препятствие и величина этого критического кристаллизационного давления имеет значение близкое к предельным растягивающим напряжениям, или, наоборот, когда материалы, встречая в процессе усадки сопротивление со стороны кристаллов, оказывают на них критическое (реакционное) давление.

Для оценки роли кристаллов в деструкции пористого материала

важно определить величину провоцируемого ими напряжения. Единого мнения о численном значении кристаллизационного давления нет. Известно, что свободная поверхностная энергия по различным граням неодинакова, поэтому и кристаллизационное давление, развиваемое в результате роста различных граней кристалла, будет разным. Множество же хаотично расположенных кристаллов даже в малых объемах пористого тела может развивать относительно равномерное давление.

Критический размер зародыша определяется уравнением:

$$r_0 = \frac{\gamma a}{kT\sigma(x_0)}$$

где:  $\gamma$  - энергия боковой поверхности зародыша на одну молекулу,

$a$  - межмолекулярное расстояние,

$k$  - постоянная Больцмана,

$T$  - абсолютная температура,

$\sigma(x_0)$  - пересыщение на расстоянии  $x_0$ , т.е. на расстоянии между изломами на ступени роста.

Рассчитанное для случая кристаллизации из раствора KCl значение  $r_0$  оказалось равным  $3 \cdot 10^{-6}$  см.

Таким образом, в порах и капиллярах, имеющих линейные размеры менее  $3 \cdot 10^{-6}$  см, кристаллизация невозможна.

Считая, что размер двумерного зародыша кристалла KCl значительно меньше размера препятствия, а физико-механическая неоднородность гидратированных кристаллов цемента и кристаллов соли достигает максимума, кристаллизационное давление (по А.Ф.Полаку и В.Я.Хаймову-Малькову) может быть определено из уравнения

$$p = \frac{kT}{V_0} \ln \alpha$$

где:  $\alpha$  - степень пересыщения раствора,

$V_0$  - объем молекулы.

Если  $1,1 < \alpha < 1,5$ , нижний предел кристаллизационного давления равен  $65 \text{ кг/см}^2$ .

В параграфе 2 дано описание разработанного нами способа определения кристаллизационного давления с привлечением фотоупругости. В качестве оптически активного материала применена заполимеризованная эпоксидная смола в виде дисков с отверстиями в центре. Поляризационно - оптические исследования проводились на установке КБ-2.

Для плоскопараллельного диска, сжатого по диаметру, максимальное касательное напряжение определяется уравнением:

$$\tau_{\max} = \frac{4P}{\pi Dd}, \quad \text{где:}$$

$P$  - нагрузка на образец,

$D$  - диаметр образца,

$d$  - толщина модели.

Изменение напряженного состояния эпоксидных дисков под нагрузкой определяется порядком изохром.

Если считать, что давление кристаллов в пористом материале передается по всем направлениям равномерно, то на оптически чувствительный образец, имеющий форму толстостенного диска с отверстием в центре, давление изнутри будет направлено по нормали, и величина его может быть определена решением задачи Ламе для нашего случая:

$$q = n\tau_0 \frac{R^2 - r^2}{R^2 r^2} \rho^2 \quad (3), \quad \text{где:}$$

$R$  - внешний радиус диска,

$r$  - внутренний радиус,

$\rho$  - кривизна изохромы,

$n$  - порядок полосы,

$\tau_0$  - цена полос модели.

По уравнению (3) определено давление  $q$  во всех порядках изохром, при этом расхождение результатов не превышало 5%.

В целях моделирования податливой химически инертной пористой системы, позволяющей выделить кристаллизационное давление в чистом виде, объектом исследования служил кварцевый песок (табл.1).

Таблица 1  
Давление кристаллов KCl в податливой пористой среде (кварцевый песок)

Крупность песка (мм)	Кристаллизационное давление, кг/см <sup>2</sup>				
	1-й цикл	2-й цикл	3-й цикл	4-й цикл	5-й цикл
Менее 0,04	18	24	30	40	40
0,06-0,07	25	37	45	70	56
0,15-0,20	16	20	24	28	28
0,25-0,30	12	14	21	24	24

По аналогичной методике определялось давление, возникающее в результате объемного деформирования цементного камня, многократно насыщенного раствором KCl (табл.2).

Таблица 2

Давление кристаллов KCl в цементном камне

Количество циклов	Величина давления в зависимости от режима твердения, пористости, В/Ц и влажности цементного камня, кг/см <sup>2</sup>								
	Нормальный			Пропаривание			Автоклав. обработка		
	0,25	0,30	0,35	0,25	0,30	0,35	0,25	0,30	0,35
1	<u>38</u>	<u>38</u>	<u>35</u>	<u>38</u>	<u>38</u>	<u>34</u>	<u>34</u>	<u>28</u>	<u>28</u>
	14	10	20	12	23	12	14	12	19
3	<u>37</u>	<u>42</u>	<u>42</u>	<u>25</u>	<u>42</u>	<u>28</u>	<u>42</u>	<u>42</u>	<u>42</u>
	27	28	29	24	28	28	34	28	28
8	<u>39</u>	<u>42</u>	<u>48</u>	<u>42</u>	<u>39</u>	<u>55</u>	<u>39</u>	<u>39</u>	<u>42</u>
	31	27	27	21	24	24	25	22	27

Примечание: Над чертой приведено давление влажных образцов, под чертой - высушенных.

Сразу после насыщения давление достигает 38 кг/см<sup>2</sup> и по мере высушивания снижается. Величина остаточного давления находится в пределах 10-20 кг/см<sup>2</sup> (1-ый цикл).

Поскольку до начала испытания образцы высушивались при температуре 35°C до постоянного веса и после установки в диск не оказывали на него давления, напряженное состояние диска должно быть приписано кристаллам соли.

Кристаллизационное давление в песке значительно выше, чем в цементном камне, где усилия расходятся на преодоление упругого сопротивления самого материала.

Таким образом, в IV-й главе показана возможность развития в пористых структурах, периодически насыщаемых раствором соли KCl, значительных внутренних напряжений, которые могут быть следствием только кристаллизационного и реакционного давлений.

## Г Л А В А У

### О ПРИЧИНАХ И МЕХАНИЗМЕ СОЛЕВОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

На основании экспериментов и сопоставления их с теоретическими предпосылками в § I анализируется и оценивается роль капиллярных сил, жидкостного расклинивания, осмотических и кристаллизационных явлений в коррозии исследованных нами пористых материалов.

Вследствие дифференциального характера пористости капиллярные силы создают напряжения, направленные в сторону меньших сечений. Так как с уменьшением В/Ц возрастает относительное количество микропор, капиллярные явления в бетонах большей плотности проявляются сильнее. Следовательно, структуры, имеющие малый разброс размеров пор по сечению, с точки зрения действия капиллярных сил, более стойки.

В цементно-песчаных и цементно-аглопоритовых растворах капиллярные силы действуют не только в порах вяжущего, но и в контактных зонах. Повышенная плотность цементного камня вблизи пористого заполнителя, например, аглопорита усиливает капиллярный эффект, чем отчасти объясняется повышенная стойкость цементно-аглопоритовых растворов.

С ростом температуры увеличивается сечение путей фильтрации, уменьшается коэффициент поверхностного натяжения и вязкость флюида, что снижает капиллярный эффект.

Роль жидкостного расклинивания в деформировании и деструкции пористых тел проявляется сильнее в плотных цементных камнях, имеющих относительно большое количество микродефектов. В дефектах структуры макроскопических размеров расклинивающее давление отсутствует.

Жидкостное расклинивание расслабляет связи между частицами, понижает его твердость и прочность, способствуя деформации растяжения, что особо опасно в период формирования структуры, когда степень гидратации относительно невелика.

Расклинивающий эффект в цементных растворах проявляется не только в области вяжущего, но и в контактах, ослабляя связи между вяжущим и заполнителем.

Первичное насыщение сухого цементного камня сопровождается расклиниванием, набуханием, развитием осмотических давлений, растягивающих материал и стимулирующих деструкцию.



В процессе выгрузки концентрация растворов увеличивается в направлении испаряющей поверхности, а поэтому осмотическое давление направлено внутрь (деформация сжатия).

Изложенные во II и III главах исследования свидетельствуют об активной роли кристаллов соли в деструкции пористых материалов и наибольшей опасности макропор и трещин. Если структура материала до воздействия на него растворов не сложилась, то процессы структурообразования, как и кристаллообразования могут проходить в стесненных условиях, и это, по-видимому, может интенсифицировать деструкцию.

Естественно, что стойкость цементного камня определяется не только пористостью, но и наличием в нем трещин и протяженных дефектов структуры, аккумулирующих множество кристаллов.

После анализа проведенных исследований механизм физической солевой коррозии цементного камня представляется нам следующим.

Инфильтрация флюида в период 1-го цикла сопровождается набуханием, увеличением сечения пор (первый этап). Появляются микродефекты - последствия жидкостного расклинивания и осмоса. Прочность материала снижается.

На втором этапе, вследствие испарения, флюид становится перенасыщенным и в порах, прежде всего, близлежащих к испаряющей поверхности, зарождаются и растут кристаллы. Достигая стенок набухшей ячейки, кристалл в процессе роста оказывает на них "активное" кристаллизационное давление, величина которого тем больше, чем ближе размер ячейки к размеру зародыша. В это же время высыхающая пористая система уменьшается в объеме, что приводит к дальнейшему росту ее напряженного состояния под действием реакционного "пассивного" давления, зависящего от степени влажностной усадки каркаса.

Кристаллизация возможна и в глубине материала, однако условия для роста кристаллов здесь менее благоприятны, чем у поверхности, а поэтому эффект давления снижается.

К завершению второго этапа, когда влажность достигает исходной (до насыщения), напряжения жидкостного расклинивания снижаются до исходных (если материал имел начальную влажность). В это же время необратимые деформации, вызванные кристаллизационным давлением, продолжают напрягать структуру, снижают прочность цементного камня.

В последующих циклах насыщение флюидом сопровождается теми же эффектами, с той лишь разницей, что жидкостное расклинивание непрерывно снижается вследствие деструкции материала. В системе продолжают зарождаться и расти кристаллы соли, заполняя ячейки, все большее количество кристаллов достигает стенок ячеек, активно воздействуя на последние. Напряжения кристаллизационного расклинивания, особенно под действием реакционных давлений, возрастают.

Следует отметить, что суммарный кольматирующий эффект от цикла к циклу изменяется скачкообразно, отражая изменения структуры каркаса.

Аналогичен механизм деструкции цементных растворов. Однако в первый период здесь слабее проявляется расклинивающий и осмотический эффекты в силу меньшего объема дефектной фазы — цементного камня. Кроме того, сам цементный камень в составе раствора менее дефектен. Представляющаяся нам схема деструкции цементного камня изображена на рис. 4.

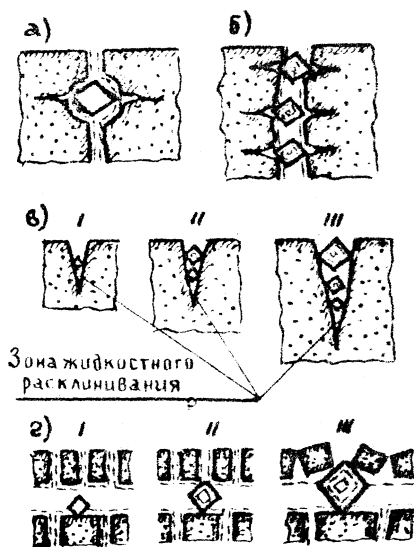


Рис. 4. Схема разрушения цементного камня при циклической (I, II, III — порядок цикла) кристаллизации соли в поре (а), в дефектах щелевидной формы (б, в) и в капиллярах у поверхности (г).  
уникумом показаны контуры до насыщения, сплошной линией насыщенного материала

В завершение работы намечены вытекающие из исследований пути повышения коррозионной стойкости цементных материалов, подверженных солевой физической агрессии (§ 3) – технологические приемы изготовления коррозиестойких составов или защиты поверхностей конструкций. Первое направление надежнее и обеспечивается рациональным подбором материалов, методами изготовления и укладки смесей, при которых в изделии достигается минимальный коэффициент фильтрации.

Эффективные бетоны, например, следует изготовлять на основе цементного теста с предельно низким водо-цементным отношением. Если в результате вынужденного (из-за малой подвижности) недоуплотнения возникнут отдельные дефекты структуры (раковины), это незначительно повлияет на солепоглощение, контролируемое порами минимального радиуса, и не представит опасности "кристаллизационного" разрушения ввиду относительно больших размеров таких дефектов. Естественно, это нельзя понимать как оправдание преднамеренного недоуплотнения.

Второй технологический прием – оптимальная (минимальная) дозировка цемента, при которой собственные деформации цементных материалов (при гидратации, усадке, набухании цементного камня), равно как и площадь испаряющей поверхности, оказываются наименьшими.

Третий прием – использование высокопористого (ячеистого) заполнителя типа аглопорита или шлака, обеспечивающих формирование структуры, оптимальной с позиций массообмена, деформативности и предотвращения кристаллизации.

Четвертый технологический прием – уплотнение высокочастотными вибраторами. В свете этого предпочтение следует отдавать промышленным изделиям, поскольку заводские условия позволяют обеспечить соблюдение требуемых режимов укладки и уплотнения смесей.

В целях увеличения плотности, уменьшения дефектности и проницаемости рационально использовать пластифицирующие или гидрофобные добавки.

Менее надежно, но достаточно технологично второе направление повышения долговечности цементных материалов – защита поверхности конструкций, могущая обеспечить, с одной стороны, меньшую инфильтрацию флюида, а с другой – меньшее испарение (кристаллизацию). Для этой цели должны использоваться эффективные изоляционные материалы на основе полимеров, как рулонные (оклеечные), так и окра-

сочные, или эффективные штукатурки на пористом заполнителе, обеспечивающие благоприятный массообмен, тормозящие кристаллизацию в основном материале.

Критерием при выборе оклеечно-окрасочных составов должна быть непроницаемость и высокая адгезия их к основанию.

Наконец, на стадии проектирования, при сравнении возможных вариантов цементных конструкций, следует отдавать предпочтение тем, у которых модуль поверхности наименьший, а толщина наибольшая, ибо выше было показано торможение деструкции в условиях обжата.

Отметим, что некоторые из наших рекомендаций не новы, но в свете настоящих исследований они приобретают новый смысл.

Изложенные в диссертации основные положения вошли в проект "Рекомендаций" по повышению долговечности зданий и сооружений калийных предприятий."

## ВЫВОДЫ

1. Установлены основные причины физической солевой коррозии искусственных пористых цементных материалов: напряжения от действия кристаллизующихся в порах солей в период роста кристаллов ("активные напряжения") и усадочных деформаций в период высыхания ("пассивные напряжения").

Поэтому деструкция наблюдается преимущественно в период высыхания.

2. Разработана методика количественной оценки напряжений в пористой структуре при солевой физической коррозии и впервые экспериментально найдены количественные значения этих напряжений.

3. Опытным путем выделены "активные" кристаллизационные давления, достигающие, например, в химически стабильных неупругих системах - кварцевых песках  $7\theta$  кг/см<sup>2</sup> - величин близких теоретическим.

4. Установлена преимущественная кристаллизация солей у испаряющей поверхности и вероятность кольматации отдельных пор и развития кристаллизационных давлений уже в период первого цикла.

5. Показано, что в зависимости от качественной стороны пористости и упругих свойств материала кристаллизационные напряжения могут изменяться в достаточно широких пределах и превышать максимальные растягивающие напряжения для многих искусственных каменных материалов.

6. Установлено, что абсолютные величины давлений набухания в отдельных случаях выше кристаллизационных, однако в силу относительно равномерного в объеме распределения, эти давления не вызывают разрушений водостойких материалов. Кристаллизационные же давления локальны, а поэтому опасны.

7. Величины кристаллизационных давлений зависят не от природы силикатных материалов, а от их структуры. Максимальные давления достигаются в щелевидных дефектах структуры, размер сечения которых близок или несколько больше размера зародыша монокрystalла.

8. Существенное влияние на кристаллизационную напряженность структуры цементных материалов оказывает режим твердения. Наименьшие напряжения отмечены в образцах цементного камня автоклавного твердения, очевидно, в силу наибольшей закристаллизованности и наименьшей гидратационной дефектности структуры.

9. Уточнен механизм солевой физической коррозии цементных материалов. Показано, что в зависимости от содержания цементного камня и характера его дефектности коррозия может быть объемной (растрескивание) или локальной (шелушение).

10. Максимальная стойкость может быть обеспечена созданием бездефектных монодисперсных микропористых структур с ячейками менее  $3 \cdot 10^{-6}$  см, где зарождение кристаллов невозможно, или наоборот, крупнопористых полидисперсных с ячейками более  $3 \cdot 10^{-2}$  см (созданными, например, за счет воздухововлечения), кристаллизационные давления в которых неопасны.

II. Представляет научный интерес детальное изучение механизма активных кристаллизационных давлений в стесненных условиях цементных систем с различными параметрами.

С целью рекомендации оптимальных технологических вариантов дальнейшие исследования нужно направить на отыскание количественной связи между определяющими свойствами конкретных структур конструктивных материалов и возникающими в них кристаллизационными напряжениями.

Основные положения диссертации опубликованы в статьях:

1. А.А.Барташевич, А.К.Далевский, Л.А.Путан, Л.Д.Шайтаров. Методы контроля коррозионной стойкости бетона. Тр.координационных совещаний по гидротехнике. Вып. 41, Л., 1968г.

2. Л.А.Путан, А.П.Барташевич. Оценка кристаллизационных давлений в пористых телах методом фотоупругости. Сб. "Методы исследования стойкости строительных материалов и конструкций", Минск, 1969г.

3. А.А.Барташевич, А.К.Далевский, Л.А.Путан, Л.Д.Шайтаров. О стойкости аглопоритобетона в калийных солях. Сб. Легкие и силикатные бетоны, Минск, 1969г.

4. А.А.Барташевич, Б.В.Рудь, Л.А.Путан. К механизму солевой физической коррозии бетона. Сб. Защита строительных конструкций в агрессивных средах химических и нефтехимических производств. Москва, 1970г.

По материалам диссертации сделаны доклады на координационном совещании по гидротехнике (Ленинград, ВНИИГС, 1966), на Всесоюзном научно-техническом совещании по методам исследования стойкости строительных материалов и конструкций в агрессивных средах (Минск, БПИ, 1968), на конференциях в Белорусском Политехническом институте в 1969, 1970, 1971гг.

АТ 03601. Подписано в печать 7/Х-1971г.  
Формат 60x84<sup>I</sup>/16. Объем 1,3 печ.л.; 1,5 уч.-изд.л. Зак.797. Тир.200.  
БПИ. Минск, Ленинский пр., 65.