

Получена: 15.09.2017 г.

Приета: 01.11.2017 г.

КОМПЛЕКСЕН ПОДХОД ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЯ НА СУЛФАТОУСТОЙЧИВ ПОРТЛАНД ЦИМЕНТ ВЪВ ВТВЪРДЕН БЕТОН

И. Ростовски¹, В. Найденов²

Ключови думи: цимент, елементарен анализ, СЕМ, РФА, ДТА

РЕЗЮМЕ

Предвид особеностите на експлоатационната среда, често пъти, при строителството на сгради и съоръжения, се прибегва до употребата на сулфатоустойчив цимент. Това е една от традиционните мерки за първична защита на бетона, чрез която се цели повишаване на неговата дълготрайност.

В момента у нас се произвежда един тип сулфатоустойчив цимент – СЕМ I 42.5 R, който се предлага от заводите в гр. Димитровград и с. Златна Панега. Този тип цимент се употребява само, ако е предварително специфициран в проекта и практически не се използва в ежедневно производство на бетон. Приложението му традиционно е свързано с технологични неудобства, тъй като трябва да се съхранява в отделен силос. Това обстоятелство, както и по-високата цена на сулфатоустойчивия цимент, изкушават недобросъвестни производители на бетон да го заменят неправомерно с обикновен.

В настоящия доклад е представена комплексна методика, която позволява еднозначно да се определи дали при строителството на дадена конструкция или елемент е използван сулфатоустойчив цимент. Методиката е проверена успешно на два отговорни обекта.

¹ Иван Ростовски, доц. д-р инж., кат. „Строителни материали и изолации”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: i_rostovsky@abv.bg

² В. Найденов, доц. д-р инж., ИМех-БАН, направление „Физико-химична механика“, ул. “Акад. Г. Бончев“, блок 1, София, e-mail: valna53@mail.bg

1. Въведение

Една от задължителните мерки за първична защита на бетона и стоманобетона, при тяхната експлоатация в условията на потенциално агресивна среда, е подходящият избор на цимент [1]. В зависимост от условията на околната среда, съгласно действащата европейска (и национална) техническа спецификация, бетоните се разделят на класове по въздействие (exposure classes) [2]. Най-често даден бетон може да бъде отнесен към няколко класа по въздействие на околната среда, като определящ е този, който поставя най-високи изисквания към състава на бетона – минимално количество на цимента, минимален клас по якост на натиск, максимално водоциментно отношение.

При наличие на разтвори, съдържащи сулфати и/или възможност за циклично „замразяване – размразяване“, традиционно за направа на бетон се препоръчва сулфатостойчив портландцимент.

В момента у нас се произвежда един тип сулфатостойчив цимент – СЕМ I 42.5 R, който се предлага от заводите в гр. Димитровград („Хайделберг цимент Груп“) и с. Златна Панега („Титан“). Този тип цимент се употребява само, ако е предварително специфициран в проекта и практически не се използва в ежедневно производство на бетон, основно поради икономически съображения. Приложението му традиционно е свързано с технологични неудобства, тъй като трябва да се съхранява в отделен силос. Това обстоятелство, както и по-високата цена на сулфатостойчивия цимент, изкушават недобросъвестни производители на бетон, да го заменят неправомерно с обикновен.

Много често при изпълнение на конструкции, в строители и инвеститори, с или без основание възниква въпроса, дали се използва сулфатостойчив цимент или не. Ако бетоновият център, в който се произвежда бетонната смес разполага с един силос и контролът се осъществява по време на производството, установяването на типа/подтипа на цимента [3] не е трудна задача. В редица случаи, съмненията възникват след като конструкцията вече е изградена. Тогава е необходим системен подход, с използване на физични методи, тъй като циментът е частично хидратирал.

2. Сулфатостойчив цимент

Сулфатостойчивият цимент и портландциментът се характеризират с повишена устойчивост, в сравнение с обикновения, срещу действие на разтвори, съдържащи сулфати. Съществуват няколко вида сулфатостойчиви цименти [3] – общо три типа и седем подтипа:

- СЕМ I – SR 0 Сулфатостойчив портландцимент (съдържание на C_3A в клинкера = 0%);
- СЕМ I – SR 3 Сулфатостойчив портландцимент (съдържание на C_3A в клинкера $\leq 3\%$);
- СЕМ I – SR 5 Сулфатостойчив портландцимент (съдържание на C_3A в клинкера $\leq 5\%$).

Сулфатостойчив шлаков цимент:

- СЕМ III/B – SR Сулфатостойчив шлаков цимент (няма изискване за съдържание на C_3A в клинкера);
- СЕМ III/C – SR Сулфатостойчив шлаков цимент (няма изискване за съдържание на C_3A в клинкера).

Сулфатоустойчив пуцоланов цемент:

- CEM IV/A – SR Сулфатоустойчив пуцоланов цемент (съдържание на C₃A в клинкера ≤ 9%);
- CEM IV/B – SR Сулфатоустойчив пуцоланов цемент (съдържание на C₃A в клинкера ≤ 9%).

Съставът на всеки от седемте продукта от фамилията на сулфатоустойчивите обикновени цименти трябва да бъде в съответствие с таблица 1. В съответствие с изискванията на този стандарт типът цемент се означава допълнително с SR 0, SR 3, SR 5 за CEM I цименти и само SR за CEM III и IV цименти.

Таблица 1. Сулфатоустойчиви цименти съгласно БДС EN 197-1

Основен тип	Означаване на 7-те продукта:		Състав (проценти по маса ^a)				
			Основни компоненти				Доп. компоненти
			К	S	P	V	
CEM I	Сулфатоустойчив портландцемент	CEM I-SR 0	95 – 100	–	–	–	0 – 5
		CEM I-SR 3					
		CEM I-SR 5					
CEM III	Сулфатоустойчив шлаков цемент	CEM III/B-SR	20 – 34	66 – 80	–	–	0 – 5
		CEM III/C-SR	5 – 19	81 – 95	–	–	0 – 5
CEM IV	Сулфатоустойчив пуцоланов цемент ^b	CEM IV/A-SR	65 – 79	–	21 – 35	–	0 – 5
		CEM IV/B-SR	45 – 64	–	36 – 55	–	0 – 5

Означения: К – клинкер; S – смляна гранулирана доменна шлака; P – естествени пуцолани; V – силициева летяща пепел.

a – Стойностите в таблицата се отнасят за сумата от основни и допълнителни компоненти.
b – В сулфатоустойчивите пуцоланови цименти CEM IV /A-SR и CEM IV /B-SR основните компоненти, различни от клинкера, трябва да се декларират чрез означаване на цимента

От посочените в таблицата цименти, у нас се произвежда CEM I-SR 5 42,5 R, а от Румъния е възможен внос на CEM III/B-SR 42,5 N.

Както е видно от таблицата, от всички компоненти на минералния състав на клинкера, ограничения съществуват единствено за трикалциевия алуминат (C₃A) и то само при чистия клинкерен цемент (CEM I). Тук е мястото да се каже [1, 4, 5], че ако не се държи сметка за съдържанието на алит (C₃S), което при съвременните цименти традиционно е над 60%, то при въздействие със сулфатни разтвори циментовият камък и бетонът са подложени на т.нар. гипсова корозия.

3. Обща информация за сулфатната корозия на циментовия камък и бетона

Сулфатите се срещат в повечето природни води, като наличието на сулфатни йони SO₄²⁻ се обуславя от разтворимостта на сулфатните продукти (Na₂SO₄, K₂SO₄, MgSO₄).

Взаимодействието между сулфатите, от една страна, и компонентите на нехидратиран цимент или втвърдяващата циментова паста, от друга, е сложен процес, който зависи от редица фактори. Едновременно или последователно могат да протекат множество химични процеси. Na_2SO_4 , K_2SO_4 , намиращи се във водата, контактуваща с циментовия камък и бетона, са способни, от една страна, в значителна степен да повишат разтворимостта на съставните части на циментовия камък и с това да ускорят развитието на корозия I вид (разтваряне и извличане) [1]. От друга страна, може да се инициират обменни реакции със заместване на йоните K^+ , Na^+ , Mg^{2+} в сулфатите, с йона Ca^{2+} от циментовия камък, т.е. развитие на корозия II вид. При определени условия действието на сулфати може да предизвика развитие на корозия III вид. В този случай важно обстоятелство е, че в резултат на обменните реакции, водата, контактуваща с циментовия камък и бетона, постепенно се насища с CaSO_4 . Утайката и ръстът на кристалите на гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) са възможни при достигане на концентрация ($2020 - 2100$) mg/L. Тази стойност може да се промени, при наличие на разтворени вещества във водата – CaCl_2 , Na_2SO_4 и др.

Факторите, влияещи върху хода на корозионните процеси, включват:

- състав на цимента или втвърдената циментова паста;
- формата на сулфатите, които участват в процеса;
- вид на взаимодействието – дали сулфатите са част от състава на цимента или бетонната смес, които хидратират (вътрешна сулфатна атака) или навлизат във втвърдената паста/разтвор/бетон от околната среда (външна сулфатна атака);
- температурата, при която протича взаимодействието.

Крайният резултат от протичащите реакции може да бъде:

- увеличаване на обема на циментовата паста;
- химично разграждане на хидратните продукти, свързано с влошаване на якостните характеристики на втвърдената циментова паста;
- образуване на пукнатини в структурата на втвърдения материал, повърхностно обрушване, откъртване или деляминиране на циментовата паста/разтвор/бетона.

Отличителна черта на сулфатната агресия при материалите на циментова основа е, че крайният резултат от действието на сулфатите не зависи от вида на техния източник (външен или вътрешен), а се определя от условията на взаимодействието.

Агресивното действие на сулфатите към циментовия камък е било известно още в края на XIX век, то е било идентифицирано от редица известни изследователи в областта на силикатите, като Вика, Льо Шателие и Михаелис. Двете най-популярни форми на сулфатна атака са т.нар. гипсова (с образуване на двуводен гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и сулфоалуминатна корозия.

Установено е, че от всички комплексни соли, образуващи се в бетона при действието на агресивни сулфатни води, най-голямо значение за устойчивостта на циментовия камък има калциевият хидросулфоалуминат (етрингит). В зависимост от условията на образуване, той има две модификации – моно- и трисулфатна, с обобщени формули ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) и ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$). Особено голямо влияние върху развитието на корозионните процеси на бетона има трисулфатната форма, съдържаща

голямо количество кристализационна вода. Ръстът на нейните кристали предизвиква значителни разрушения в циментовия камък и бетона, поради увеличаване на обема на твърдата фаза.

При температури до 100 °С, еtringитът взаимодейства с трикалциевия алуминат (C_3A) от състава на клинкера и преминава в моносулфатна форма. Този процес се ускорява с повишаване на температурата, при която протича хидратацията на цимента.

Еtringитът е слабо разтворим във вода, особено в присъствие на сулфати и порландит ($Ca(OH)_2$), при ниска концентрация на $Ca(OH)_2$ се разлага, като се отделя Al_2O_3 , във вид на утайка. Тъй като течната фаза в бетона, т.нар. поров разтвор, е наситена на порландит, еtringитът се отделя във вид на игловидни кристали в порите на материала.

При повишени концентрации на сулфати може да се получи преситен разтвор на гипс, от който да кристализира двуводен гипс.

Разширение на обема на бетона се получава в случаите, когато се образува достатъчно голямо количество трисулфатна форма на хидросулфоалумината.

Доказано е, че действието на сулфатите зависи от стойността на рН на агресивния разтвор. При повишаване на температурата агресивността на сулфатните разтвори отслабва, поради намалената концентрация на $Ca(OH)_2$ в порите на бетона, което води до понижаване на рН. За напълно сулфатоустойчив цимент може да се смята този, при който влагането на излишно количество гипс не причинява разширение на бетона. На практика това са калциево-алуминатните и суперсулфатните цименти. Устойчивостта на останалите цименти, при висока плътност и ниско съдържание на C_3A , може да се обясни с разтварянето на $Ca(OH)_2$ от повърхностния слой на бетона и бавното постъпление от алумо-феритната фаза.

Налице е пряка връзка между сулфатоустойчивостта на бетона, количеството на гипса в цимента и ситността на смилане – колкото по-fino е смлян цимента толкова по-голямо количество гипс може да бъде вложено в него и химически свързано в началния период на хидратацията, толкова е по-висока сулфатоустойчивостта на циментовия камък и бетона.

По въпроса за влиянието на калциевите силикати в клинкера – алит (C_3S) и белит (C_2S) върху сулфатната устойчивост съществуват разногласия. По мнение на едни изследователи, клинкерите с повишено съдържание на белит (C_2S) имат по-висока сулфатна устойчивост от алитовите. При алитовите цименти, хидратираният C_3A не се разтваря във вода, наситена с $Ca(OH)_2$, затова гипсът, разтворен във водата, реагира с твърди хидроалуминати. Образува се еtringит с голямо увеличение на обема, вследствие на което се разрушава циментовият камък и бетонът. В белитовите цименти алкалността на средата е по-ниска, в сравнение с алитовите. При това калциевият хидроалуминат преминава в разтвор и взаимодейства с гипса в течна среда. В този случай калциевият хидросулфоалуминат се образува, без да предизвиква разрушение на бетона.

Тези съображения, макар и правилни, се отнасят за цименти с изключително високо съдържание на белит и много ниско на алит, т.е. цименти, които не се произвеждат. При нормално, даже минимално съдържание на C_3S , не трябва да се очаква значително понижение на рН, което се определя от наличието на $Ca(OH)_2$. По принцип, по-висока сулфатоустойчивост имат белитовите цименти, а най-ниска високоалуминатните. Останалите цименти заемат междинно положение. Обикновено, при съдържание на C_3A до 5% и на C_3S до 50%, циментите имат същата сулфатна устойчивост, каквато притежават сулфатоустойчивите цименти.

В случаите, когато едновременно с процесите на корозия III вид е възможно развитие на корозия I вид, следва да се има предвид зависимостта на корозията I вид от съдържанието на алит (C_3S) и белит (C_2S) – по-високото съдържание на C_2S съответства на по-висока устойчивост на цимента.

Установено е, че количеството на ферита (C_4AF) не влияе съществено на сулфатостойчивостта. Това обстоятелство се използва при производството на цимент от високоалуминатни глинени – при влагане в суровинната смес на Fe_2O_3 , C_3A се свързва във вид на C_4AF .

Устойчивостта на сулфати зависи и от технологията на изпичане и режима на охлаждане на клинкера. Циментът, изпичан в дълги пещи, минералния състав на който е близък с този, изпичан в къси пещи и с по-бавно охлаждане, е забележимо по-сулфатостойчив.

Висока сулфатостойчивост притежават циментите, в клинкера на които част от CaO е заменен с BaO . В зависимост от количеството на BaO се изменя и сулфатостойчивостта – 5% BaO – до съдържание на сулфати 10 g/l, пресметнато като SO_4^{2-} , 10% BaO – до 20 g/l. Този ефект се обяснява с факта, че BaO , реагирайки със сулфати, образува $BaSO_4$, който е практически неразтворим във вода и уплътнява структурата на циментовия камък.

Активните минерални добавки увеличават степента на хидролиза на циментовите зърна. Те поглъщат свободната вар, отделена при хидратацията, което възпрепятства или изключва възможността за образуване на еtringит. При влагане на 10 – 15% активна добавка се подобрява микроструктурата на циментовия камък и той става по-еднороден. За целта активните добавки не трябва да са със седиментен произход (трепел, диатомит, опока), поради значителната им водопотребност, която води до увеличаване на проникваемостта и капилярното водопокачване в бетона. Това се отразява негативно на устойчивостта на бетона при едностранно действие на агресивен разтвор с наличие на изпаряващи повърхности. Минералните добавки със седиментен произход са полезни единствено в случаите на корозия III вид, при пълно потопяване на бетона в агресивната среда.

Значително по-висока сулфатостойчивост имат шлаковите цименти (СЕМ III), което е обусловено от принципно различния състав на образуванията в циментовия камък. Отсъствието на $Ca(OH)_2$, преимуществено нискоосновните хидросиликати, съставляващи циментовия камък, т.е. отсъствието на изходни материали и условия за образуване на еtringит, обезпечават повишената устойчивост на циментите тип СЕМ III по отношение на сулфати. В същото време СЕМ III не е устойчив на действието на $MgSO_4$, при който протича корозия II вид, с разлагане на хидросиликатите, независимо от тяхната основност.

Опитно е установено, че практически фиксируемо образуване на калциев хидросулфоалуминат в циментовия камък започва при концентрация на SO_4^{2-} над 250 mg/l, като при тази концентрация количеството хидросулфоалуминат е незначително. По-голямо количество започва да се формира при концентрация на SO_4^{2-} над 500 mg/l и още повече при концентрация над 1500 mg/l, което съответства на съдържанието в наситен разтвор на гипс.

В зависимост от влиянието им върху процесите на сулфатна корозия, катионите могат да се разделят на три групи, вземайки под внимание свойствата на продуктите, образувани се в процесите на взаимодействие с минералите на циментовия камък – първа група, образувачи силноразтворими хидроокиси – Na^+ и K^+ ; втора група, образувачи слабо разтворими хидроокиси – Mg^{2+} , Fe^{2+} и трета – образувача летливи или неутрални съединения – NH_4^+ или H^+ .

Металите от първа група ще образуват гипс и високоразтворими хидроокиси. Тяхното влияние е различно в условията на смяна, филтрация на агресивен разтвор и в случая на неподвижна среда, в първия случай корозията ще бъде по-интензивна, тъй като няма да действа смекчаващото влияние на йоните OH^- , макар че е възможно корозионно

действие на алкалите върху циментовия камък; във втория случай, предизвиканото от процесите на корозия разширение ще бъде по-малко.

Втората група метали дава сулфати с повишена агресивност, действащи разрушително върху всички циментови материали. Само при плътен циментов камък и образуване на неразтворими продукти може да протече уплътняване на структурата, възпрепятстващо по-нататъшна корозия.

При действие на съединения от третата група протича не само сулфатна корозия, но и разтваряне на циментовия камък, в резултат на обменни реакции. Разтворите с тези катиони са силноагресивни.

Корозионните процеси, протичащи при действието на сулфати, са съпроводени от увеличение на обема на твърдата фаза, което води до поява на пукнатини, нарушаване на монолитността и разрушаване на бетона. Типично за такова разрушение е постепенното развитие на деформациите, рязкото различие в скоростта на деформация, в зависимост от плътността на материала, а също и възможността за частично възстановяване на структурата на бетона, при отлагане в порите му на новообразувания, в резултат на процесите на взаимодействие на сулфатите и хидроалуминатната фаза. В зависимост от плътността на бетона, агресивният сулфатен разтвор прониква в неговите пори на една или друга дълбочина, която зависи от проницаемостта на материала.

Интензивността на проникване се определя от преместването на агресивния разтвор под действие на хидравличното налягане, капилярното движение при изпарения и дифузия по капиларите и през циментовия гел, дифузия през кристалните материали и по протежение на разделителните повърхности на фазите.

За различията в дълбочината на проникване на сулфатите при изпитване може да се съди по външния характер на разрушение на пробните тела. За плътните състави е характерно разрушение по повърхността, във вид на отлупване на повърхностния слой. Забавената дифузия на сулфатните йони се дължи на образуването и натрупването на калциев хидросулфоалуминат и гипс в повърхностния слой и неговото разрушение. Колкото е по-висока порьозността на бетона, толкова по-бързо проникват сулфатите в дълбочина и толкова по-равномерно се разпространяват пукнатините в целия обем на бетона. Когато достъпа на сулфати е едностранен, деформации от разширение изпита преди всичко обемът бетон, прилежащ на откритата повърхност на пробата или конструкцията. Последната се деформира едностранно, като при това се проявява способността на бетона да се деформира, съхранявайки (макар и частично) монолитност.

При образуването на еtringит и гипс възникват значителни вътрешни опънни усилия, които създават локални напрежения в циментовия камък. Тези напрежения, естествено се концентрират в микро- и макродефектите в структурата на бетона. Вътрешните опънни напрежения предизвикват образуването на микропукнатини, а след това и на макропукнатини в обема на бетона. Макар че видимите пукнатини се проявяват при относителна деформация $\varepsilon = 0,1\%$, микропукнатините възникват много по-рано, тъй като пределната деформативност на бетона е по-малка. Образуването на нови повърхности върху циментовия камък способства за развитието на корозионните процеси именно в пукнатините и непрекъснатото им нарастване, докато бетонът напълно се разруши.

Вътрешни опънни усилия възникват тогава, когато пространството, в което се образуват кристалите на солите, е недостатъчно за свободното им развитие. Ако новообразуванията се получават в резултат на реакции, протичащи в разтвор, без участието на твърда фаза, то възникващите напрежения няма да бъдат толкова значителни, както в случая на участия на твърда фаза. В последния случай увеличението на общия обем на твърдата фаза може да доведе до поява на значителни опънни усилия и бързо разрушение на твърдите обвивки на порите. Затова, когато реакцията между калциевия хидро-

алуминат и гипса протича в разтвор, циментовият камък се разрушава бавно или изобщо не се разрушава.

Ако образуването на еtringит протича с участието на твърда фаза C_3A , то може да предизвика разрушение, тъй като теоретичното увеличение на обема на твърдата фаза е около 170% (168%). Когато в реакцията участват две твърди фази – C_3A и $Ca(OH)_2$, увеличението на обема вече е 227%. С това се обяснява интензивното разрушение на бетона, когато водата в порите му е наситена с $Ca(OH)_2$.

Може да бъдат изказани следните основни положения за същността на процесите на корозия III вид, при действие на сулфати върху циментовия камък и бетона. Разрушението на бетона при развитие на процеси на корозия III вид е следствие от възникването на опънни напрежения, които се предизвикват от натрупването на соли и кристализацията им в ограничено пространство, възпрепятстващо свободния им ръст.

На първия етап на разрушение, в повърхностния слой на циментовия камък, контактуващ със сулфатния разтвор, се образува покривка от продукти на корозия, главно гипс. Получаването на гипс води до „омекване“ на бетона и загуба на якост. По-развита покривка се получава при действия на $MgSO_4$, вследствие на отлагането на брусит – аморфен магнезиев хидроксид $Mg(OH)_2$. В разтворите на $MgSO_4$ с ниска концентрация отложенията на $Mg(OH)_2$ са със силно порьозна структура, а с увеличаване на концентрацията на $MgSO_4$ аморфните образувания се уплътняват.

През следващия етап на разрушение в циментовия камък се образуват пукнатини, запълнени предимно с гипс или смес от гипс и калциев хидросулфоалуминат. Пукнатините са ориентирани успоредно на външната повърхност на бетона, което е предизвикано от условията на масопренос в него. Пукнатините се развиват, като правило, в участъците в циментовия камък с повишено съдържание на $Ca(OH)_2$ и по-малко еднородна структура.

През последния етап на разрушение завършва пълният разпад на циментовия камък и бетона, образуват се пукнатини, ориентирани перпендикулярно на външната повърхност. Тези пукнатини се развиват на първо място в участъците с повишено съдържание на $Ca(OH)_2$ и калциев хидроалуминат. Едновременно с развитието на пукнатини в дълбочина на бетона протича разрушение на техните повърхности.

Кристалните продукти, които се формират при действие на разтвори на Na_2SO_4 , се състоят основно от гипс. Калциевият хидросулфоалуминат, във вид на едри кристали се образува в сравнително неголеми количества. Кристалите му са лошо оформени и не образуват едри кристали. При действие на $CaSO_4$ и $MgSO_4$, в кристалните образувания, във вътрешността на бетона, наред с гипса присъства голямо количество еtringит. Кристалите на последния често образуват значителни натрупвания и добре оформени кристали.

Бетонът, подложен на действието на разтворими сулфати, може да намали твърдостта на циментовата матрица или да увеличи общата си порьозност, като и двете явления водят до намаляване на дълготрайността.

Мерките, свързани с повишаване на устойчивостта на бетона срещу действието на сулфатни разтвори, са свързани с подходящ избор на цимент – сулфатостойчив, шлаков или пуцоланов, и осигуряване на плътна структура, главно чрез понижаване на водоциментното отношение, чрез използване на силноводоунамаляващи химични добавки.

Малко позната форма на сулфатна атака за нашата строителна практика е формирането на таумасит [5], при бетоните, които съдържат добавъчни материали от варовик ($CaCO_3$). За получаване на таумасит е необходим източник на калциев силикат, т.е. $C-S-H$, сулфатен разтвор, карбонатна скална порода и влажност. Таумаситът ($CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$) е по-стабилен при ниски температури, при които силициевият йон се намира в октаедрична форма. Въпреки това при сгради в Южна Кали-

форния и Италия се докладва за наличие на таумасит и при температури около и над 20 °С. След образуването му таумаситът остава стабилен до 30 °С. Наблюдава се и при наличие, и при отсъствие на портландит, но високите стойности на $pH \geq 12,5$ оказват благоприятно въздействие за формирането му, докато при ниски нива $pH \leq 8,0$ се образува преимуствено гипс, въпреки че таумасит е наблюдаван и при ниски нива на $pH = 6 - 8$.

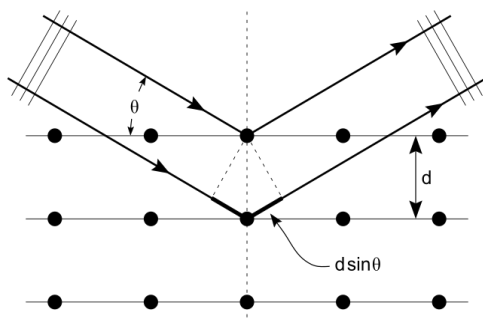
4. Методи на изследване

4.1. Рентгено-фазов анализ (РФА)

Рентгеновият фазов анализ е универсален метод за изследване на кристални силикатни материали. Чрез него може да се проведе количествен и качествен анализ на сложни по състав материали, да се определят размери на кристали, вътрешно напрежение, синтез и разпад на вещества и др.

В практиката, за провеждане на рентгенов-фазов анализ на свързващи вещества, както и на поликристални материали, се използва т.нар. прахов метод. Регистрирането на дифракционното излъчване става по йонизиращ метод.

Изследваната проба се изсушава и се смела на прах до преминаване през сито с 10000 отвора/ cm^2 . Част от смления материал се поставя в държател. Държателят най-често се изработва от органично стъкло и има диаметър 20 – 25 mm и дълбочина до 3 mm. Повърхността на пробата се подравнява и тя, заедно с държателя, се разполага в рентгеновата камера, като се центрира по специфичен за всеки тип апарат начин. Сноп рентгенови лъчи излиза през колиматор в камерата, отразява се от пробата и се регистрира на екран, разположен срещу колиматора. От началото на рентгенограмата се номерират всяка двойка симетрични дъги, започвайки от отвора за преминаване на първичния сноп лъчи. След това с помощта на линия или компаратор се измерва разстоянието l между всяка двойка симетрични дъги с голяма точност. Разстоянието между две такива дъги ($2l$) е пропорционално на ъгъла на отражение. Ако диаметърът на рентгеновата камера е равен на D , то централен ъгъл θ ще съответства на дъга πD , т.е. пълна окръжност. На 1° съответства дължина на дъгата ($\pi D/360^\circ$) и обратно, на 1 mm дъга съответства ъгъл θ , равен на $(360^\circ/\pi D)$ и хорда $2l = 2l(360^\circ/\pi D)$. Ъгълът $2l(360^\circ/\pi D)$ е четири пъти по-голям от ъгъла на отражение, т.е. 4θ .



Фиг. 1. Дифракция на рентгенови лъчи – принципна схема

$$4\theta = 2l \frac{360^\circ}{\pi D} \rightarrow \theta = \left(\frac{2l}{\pi D} 90^\circ \right). \quad (1)$$

По този начин от стойността 2θ се изчислява ъгълът на отражение θ . Знаейки θ , междуплоскостното разстояние в кристалната решетка d се определя по формулата:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2)$$

където n е цяло число,

λ е дължина на вълната на рентгеновия лъч.

На практика, при всички съвременни апарати регистрацията на рентгеновото лъчение се извършва по йонизиращия метод с Гайгер-Мюлеров брояч. По този начин се постига голяма чувствителност и значително се съкращава времето за анализ. При използване на метода за йонизационна регистрация на отразените рентгенови лъчи от въртяща се проба и правилен избор на режима за снимката, може да се определи наличието на един или друг минерал в количество под 2 – 3%. Особено голямо предимство има йонизационният метод при изследване на фази с известни и постоянни междуплоскостни разстояния. В този случай времето за анализ може да достигне 1 – 2 минути, което прави метода особено перспективен.

Кристалите на всяко химично съединение дават специфична, характерна само за тях рентгенограма – това обстоятелство е основа на рентгеновия фазов анализ. Качественият фазов анализ се провежда по пътя на сравняване на междуплоскостните разстояния и тяхната интензивност, получени при разшифроването на дадена рентгенограма с таблични данни. Познаването на химичния състав на веществата облекчава разшифроването на рентгенограмите, тъй като позволява да се прави прогноза за минералния състав на продуктите. Идентификацията на фазите се счита за достатъчно надеждна, ако се наблюдават най-малко три от най-интензивните за даден минерал линии. С увеличаване на дела на кой да е от минералите в дадена смес, броят на неговите аналитични линии и интензивността им нараства.

4.2. Диференциално-термичен анализ (ДТА)

Повечето химични и/или физични процеси се съпровождат от отделяне или поглъщане на топлина – кристализация, топене, обезводняване, разпад на сложни съединения. Изучаването на такива процеси, протичащи в системи или прости съединения, по характера на съпровождащите ги топлинни ефекти, е същността на термографичните методи. Пробата се подлага на постепенно нагриване с непрекъснато регистриране на температурата, осъществявано автоматично. Получените криви на нагриване позволяват да се съди за характера и интензивността на топлинните ефекти, за температурния диапазон на тяхното проявление, за минералния състав на изследваното вещество и характера на протичащите в него фазови превръщания при нагриване.

Диференциално-термичният анализ (ДТА) е основан на измерването на изменението на енергията в системата в процеса на нагриване. Физичните и химичните процеси, протичащи с поглъщане или отделяне на топлина се изобразяват на непрекъснатата диференциална крива като серия от екзо- или ендотермични ефекти.

Резултатите от измерването на температурата на материала по време на нагриването се нанасят в координатна система „температура-време“. Ако във веществото не протичат никакви реакции, то простата крива на нагриване има линеен характер (права линия). В случай на протичане на реакции, съпроводени с поглъщане или отделяне на топлина, кривата на нагриване се отклонява от праволинейното направление надолу или нагоре. Отклоненията имат временен характер и се прекратяват в края на реакциите.

С помощта на диференциални термодвойки се получава т.нар. диференциална крива на нагриване. При наличие на физико-химични реакции в изследваната проба в диференциалната термодвойка възникват електродвижещи сили, които се измерват с галванометър. Във всички системи термографи се спазва правилото, че при ендотермични реакции диференциалната крива се отклонява надолу, а при екзотермични – нагоре. Различните температурни ефекти на диференциалната крива обуславят следните физико-химични превръщания.

Ендотермични ефекти се обуславят от химичен разпад на изследваните съединения при нагриване, съпроводени с изменения на химичния състав за сметка на отделяне на газова фаза (дехидратация, декарбонизация и др.), химичен разпад при нагриване на по-прости твърди вещества, без отделяне на газ, процеси на полиморфни превръщания и топене на веществата.

Екзотермични ефекти се свързват с химични реакции, протичащи с поглъщане на газова фаза (окисляване), процеси на полиморфни превръщания, когато по-неустойчива модификация преминава в по-устойчива, преход от по-неустойчиво аморфно състояние в кристално – кристализация на гел.

ДТА позволява да се определят наличие или отсъствие на фазови превръщания в процеса на нагриване на анализираното вещество, температурни граници на химични реакции или фазови превръщания, скоростта на химични реакции или фазови превръщания или количество на веществото, участващо в реакциите.

Скоростта на нагриване на материала в апарата оказва влияние върху продължителността (площта) на ефектите и техните температурни характеристики. При анализа на свързващи вещества най-благоприятните скорости на нагриване варират в рамките на $(7 \div 15) \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Намаляването на скоростта на нагриване води до ръст на „площта“ на ефектите, при това те стават по-малко отчетливи (размазани) и техните максимуми се проявяват при понижени температури.

При увеличаване на скоростта на нагриване, термичните ефекти стават по-остри, а максимумите им се поместват в област на по-високи температури. В случай на бързопротичащи процеси, и особено несъпроводени със загуба на маса, температурните им параметри се изменят незначително в зависимост от скоростта на нагриване. Върху резултатите от ДТА забележимо влияние може да оказва физическото състояние на материала – дисперсност, характер на кристализиране, наличие и степен на дефекти в кристалната решетка. Намаляването на размера на частиците води до намаляване на енергията на активация на реакциите, протичащи с изменение на масата на веществото, и тя започва при по-ниски температури, отколкото в случая на грубодисперсни прахове. В зависимост от размера на частиците на материала може да се изменя формата на пика на термо-ефекта, със или без изменение на площта на пика. По време на смилане на циментови проби, те се подлагат на пластични деформации, в следствие на това се появява известно усложняване на термоэффектите, свързани с възникването на нови фази в системата.

4.3. Сканираща електронна микроскопия (СЕМ) и елементарен анализ

Електронният микроскоп, както и светлинният, се използват за увеличение на обекти. Електронните микроскопи имат увеличение милиони пъти, което позволява да се наблюдават частици с размер $(1 - 2)\text{Å}$. Това дълбоко проникване в света на малките частици е станало възможно с използването на електронни лъчи, чиято дължина на вълната е много по-къса от тази на видимата светлина.

СЕМ се отличава с широк диапазон от изследвани размери, от 1 сантиметър до ~10 нанометра. Увеличението е значително по-голямо от това на оптичния микроскоп, но дори и в областта на припокриване на двата метода СЕМ предлага по-добра разделителна способност. Значително предимство на СЕМ пред оптичния микроскоп е по-голямата работна дължина и дълбочина на проникване, което позволява изследването на релефни обекти, като различните им части са на фокус на една и съща снимка. Приготвянето на образците е сравнително просто (за разлика от това за трансмисионен електронен микроскоп) и в общия случай не променя изследвания обект.

Методът СЕМ се основава на взаимодействието на електронен сноп (лъч) с атомите в съответния материал. Електронният сноп се фокусира до нанометрови размери чрез магнитни елементи и при попадането му върху образеца се наблюдават различни ефекти, даващи информация за образеца.

Изследвайки съответния ефект, получаваме осреднена информация за образеца до съответната дълбочина. Анализирайки енергията на характеристичните рентгенови фотони, излъчени от образеца, можем да получим и информация за химичните елементи в областта на попадане на лъча. Сканирайки лъча по образеца и регистрирайки съответния ефект, можем да изготвим карти за свойствата на образеца с нанометрова разделителна способност (напр. химичния му състав или електронната му плътност). Източникът на електрони (т.нар. електронна пушка), най-често представляваща нагреваема жичка, създава облак от електрони до повърхността си, които се ускоряват към образеца от ускоряващо напрежение. При движението си електроните взаимодействат с няколко магнитни „лещи“ (намотки) и малки отвори (апертури), които фокусират електроните в точка върху равнината на образеца.

Вследствие на изброените по-горе взаимодействия с атомите в образеца възникват електрони или фотони, които се регистрират със съответен детектор. На информацията, получена от детектора за дадената точка (например броя вторични или разсеяни електрони, или интензитета на рентгеновото лъчение), се съпоставя цвят и точката се проектира на компютърен екран. Като се сканира лъча по повърхността на образеца се изготвя двумерен образ върху екрана. Отношението на размера на образа върху екрана (L) спрямо размера на областта, в която се движи електронният лъч по образеца (l), дава увеличението на микроскопа. В зависимост от използвания детектор и геометрията на експеримента има различни режими за работа на СЕМ.

Сканиращата електронна микроскопия с енергийно-дисперсионен спектроскоп е усъвършенстван вариант на обикновения сканиращ микроскоп, който позволява освен визуална информация, да се установи и химически състав на наблюдаваната материя. Когато сноп от електрони „удари“ пробата, се генерират различни сигнали. Засичането и анализирането на тези сигнали позволява да се произведе снимка и химичен състав по елементи на пробата. Когато сноп от електрони взаимодейства с пробата, три от излъчените сигнали осигуряват информация за електронния микроскоп – вторични електрони (secondary), обратно отразени електрони (backscattered) и характеристични рентгенови лъчи. Вторичните електрони се излъчват от атомите на повърхностния слой и създават изображение на повърхностния слой на пробата. Високата резолюция на снимката идва от малкия диаметър на лъча електрони. Отразените електрони са електрони от основния лъч, които са отразени (избити) от атомите на пробата. Контрастът на снимката в режим на отразени електрони се определя от атомния номер на елементите в пробата, т.е. снимката показва разпределението на различните химически фази в пробата, тъй като електроните са отразени от слой с дълбочина няколко десетки нанометри, резолюцията.

Взаимодействието на основния лъч с атомите в пробата предизвиква движение на електрони в електронните слоеве, в резултат на което се излъчват рентгенови лъчи, които притежават енергийна характеристика на елемента, от който са емитирани. Регистри-

рането и измерването на тази енергия позволява елементен анализ, известен като енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) или накратко EDS или EDX. SEM-EDS може да осигури бърз качествен и количествен анализ на елементния състав на пробата в дълбочина 1 – 2 μm . Рентгеновите лъчи могат също да послужат за изобразяване на карти или линейни профили, показващи елементното разпределение в повърхностния слой на пробата.

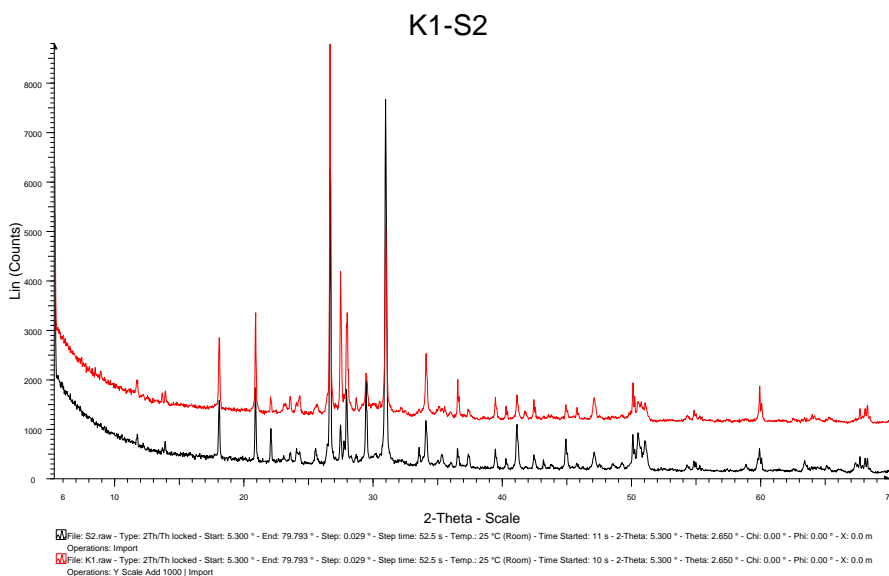
Пробите, с които работи апаратът, трябва да са с максимален размер 2 см. Средата в апарата е вакуум, затова е желателно пробите да са напълно изсушени предварително във вакуумна сушилня. Наличието на влага в пробата влошава качеството на изображението. Непроводящите проби се покриват с тънък слой въглерод или злато.

Недостатъците на енергийно-дисперсионния спектроскоп са ограничено засичане на елементи под натрия (Na) и невъзможност за засичане на елементи под въглерода (C) в периодичната таблица. Химическият състав е с точност 0,1%, като зависи от елемента. Пробите трябва да са устойчиви във вакуумна сред, т.е. няма възможност за изследване на течности.

4.4. Престой в сулфатен разтвор

Това е популярен нестандартизиран метод за оценка на сулфатната устойчивост на циментови композити, който се прилага успешно при обикновени бетони. Еднакъв брой проби се съхраняват в питейна вода и в 5% разтвор на Na_2SO_4 за период от 90 дни. След изтичане на периода пробните тела се изпитват и за сулфатната устойчивост на бетона се съди по намаляването на якостта на натиск. При сулфатоустойчивите цименти намаляването трябва да е по-малко от 10%. При високоякостни бетони, с ниско водоциментно отношение, този метод е трудноприложим, поради високата плътност на бетона.

5. Резултати

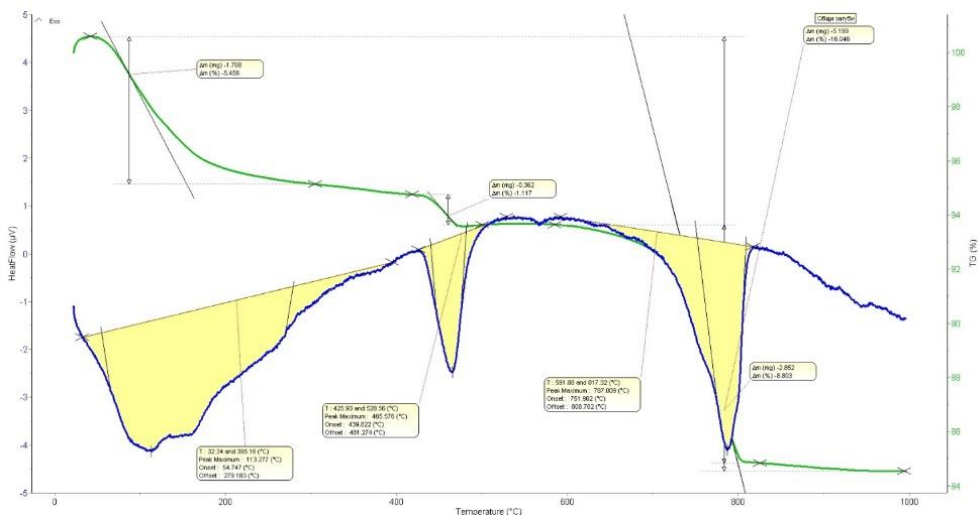


Фиг. 2. Наслагване на прахови рентгенограми от бетон, отлежавал в различна среда

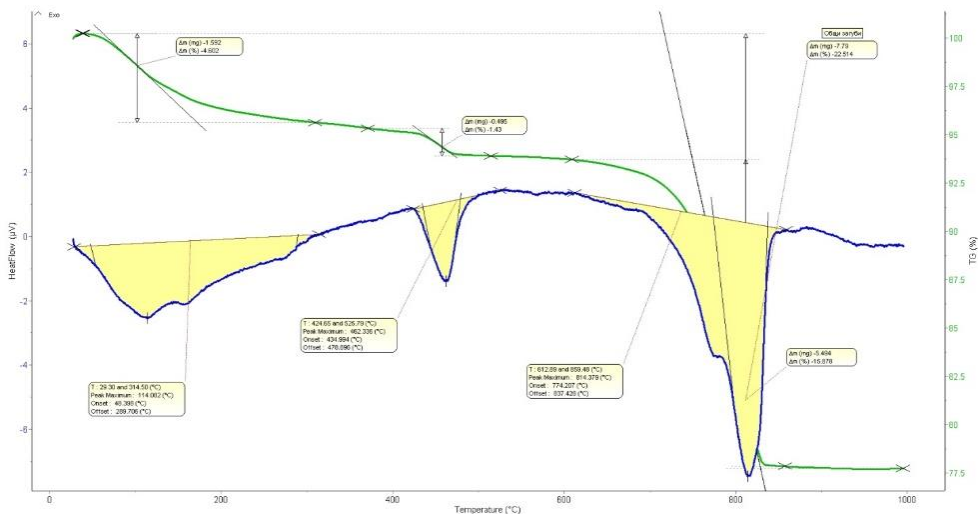
Избрано е графично представяне на получените резултати от РФА, чрез „налагане“ на получените дифрактограми за един и същ бетон, престоявал в питейна вода (K1) и в 5% разтвор Na_2SO_4 . По този начин се визуализира евентуално появилата се разлика в пиковите на разкритите основни съединения, от което може пряко да се съди за протекли корозионни процеси в изследваните дискретни дълбочини на сечението.

От получените резултати е видно, че е налице пълно припокриване на рентгенограмите на двете проби, което е потвърждение, че при тях е използван един и същи цимент. Освен еднаквата картина на хидратните продукти, се вижда, че количеството на гипса при двете проби е от един и същи порядък – 4,4% за пробата, съхранявана във вода и 4,9% за тази, престояла в 5% разтвор на натриев сулфат. Калциев хидросулфоалуминат не се открива.

Резултатите от ДТА са представени на фиг. 3 и фиг. 4.



Фиг. 3. Термограма на проба от бетон, съхраняван във вода



Фиг. 4. Термограма на проба от бетон, съхраняван в 5% разтвор на натриев сулфат

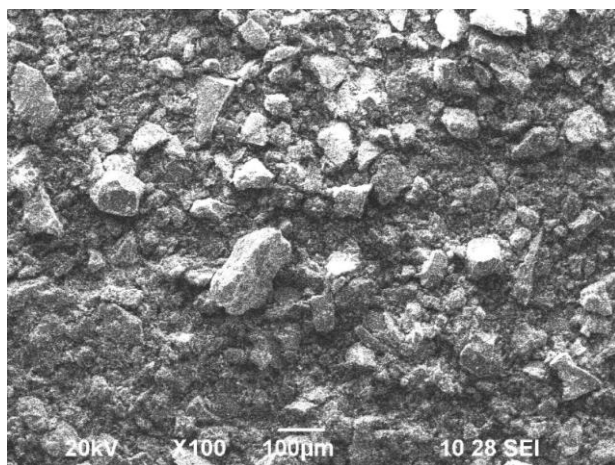
На двете графики (термограми) се наблюдават едни и същи термо ефекти, което свидетелства за протичане на идентични процеси.

Първоначално се изпарява т.нар. свободна вода, а след това водата, съдържаща се в гипса. При температури до 400 °C се изпарява водата от калциевите хидроалуминати и се намалява водното съдържание в калциевите хидросиликати. При около 500 °C се разлага калциевият хидроксид (портландит), който се формира при хидратацията на алита и белита от състава на клинкера.

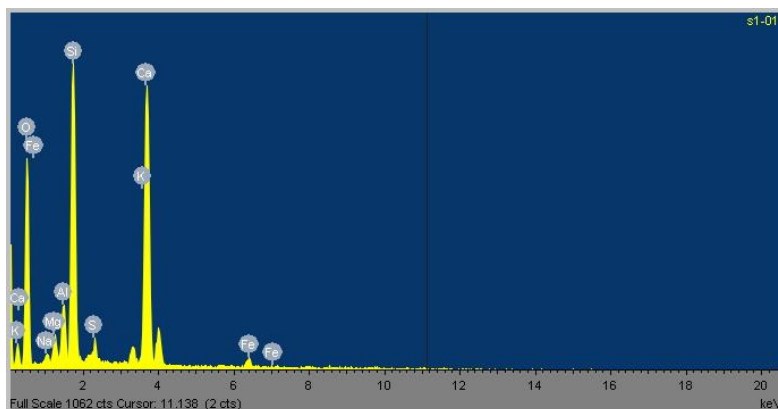
Видно е значително количество калциев хидроксид и в двете проби, което практически изключва вероятността да са използвани цименти с активни минерални добавки – шлаков (SEM III) или пуцоланов (SEM IV).

При 600 – 700 °C настъпва пълно обезводняване на калциевите хидросиликати, а при над 850 °C, се разлага калцитът, който се получава при карбонизация на свободната вар (портландит).

Резултатите от електронната микроскопия и елементния анализ на проби от бетон, съхранявани при различни условия, са представени на фигурите по-долу.



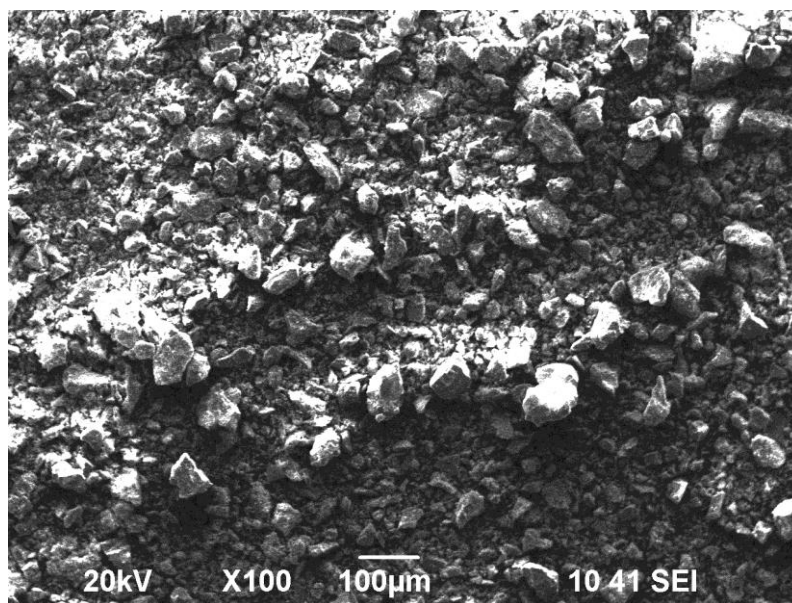
Фиг. 5. SEM-изображение на прахова проба от бетон, съхраняван в питейна вода преди изпитването



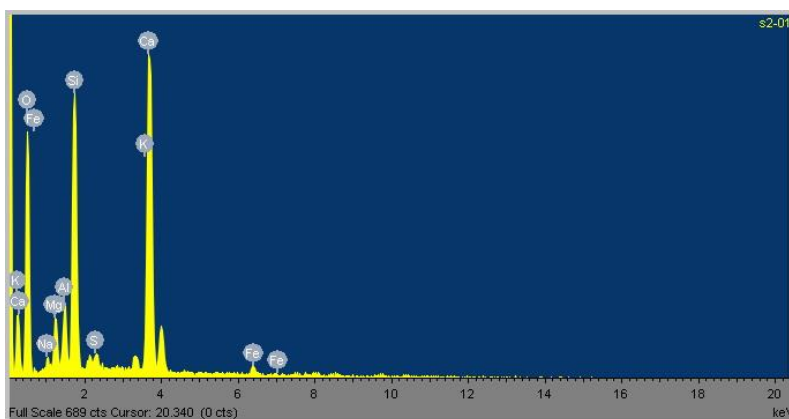
Фиг. 6. EDS спектър на прахова проба от бетон, съхраняван в питейна вода преди изпитването

Spectrum	In stats.	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
k1-01	Yes	72,37	0,69	1,33	2,14	10,33	0,5	0,6	11,62	0,44
k1-02	Yes	72,65	0,52	1,53	1,97	10,3	0,43	0,52	11,46	0,64
s2-01	Yes	73,53	0,72	2,19	1,86	8,64	0,28	0,4	11,92	0,47
s2-02	Yes	73,01	0,71	2	1,86	8,96	0,19	0,55	12,25	0,48

Фиг. 7. Елементен анализ, атомни %, на прахова проба от бетон, съхраняван в питейна вода преди изпитването (проба К) и на прахова проба от бетон, съхраняван в 5% разтвор на натриев сулфат, преди изпитването (проба S)



Фиг. 8. SEM-изображение на прахова проба 1 от бетон, съхраняван в 5% разтвор на натриев сулфат преди изпитването



Фиг. 9. EDS спектър на прахова проба от бетон, съхраняван в 5% разтвор на натриев сулфат преди изпитването

Налице е припокриване на EDS спектрите на изследваните проби, което потвърждава изказаната вече теза, че при изследваните проби е използван един и същ цимент. Съдържанието на алуминий, изразено в атомни % е ниско, което свидетелства, както за ниско съдържание на минерали, съдържащи алуминиев оксид в цимента – трикалциев алуминат (C_3A) и четирикалциев алумоферит (C_4AF), така и за липса на глинести примеси в добавъчните материали.

Допълнително бе установено, че след тримесечен престой във вода и 5% воден разтвор на натриев сулфат, скоростта на разпространение на ултразвуков импулс през обема на бетона нараства незначително, което се дължи на уплътняване на структурата на бетона и отчасти на увеличаване на неговата влажност. Практически, няма разлика в скоростта на ултразвук при двете групи пробни тела, което показва, че няма натрупване на корозионни продукти в порьозната структура на бетона.

6. Заключение

Апробиран е комплексен подход за идентификация на сулфатоустойчив цимент във втвърден бетон, т.е. при вече изпълнени конструкции. Той се базира на едновременното използване на повече от два физически метода, при които се изследват едни и същи или близки характеристики на проби от бетона – фазов състав, елементарен състав.

Резултатите от изпитване на бетон от конструкции в гр. Ямбол и гр. Гълъбово, показва, че и в двата случая вероятно е използван сулфатоустойчив цимент.

До момента методът не е приложен в случаи, когато е използван обикновен цимент, обявен за сулфатоустойчив.

В конкретните случаи се получи припокриване на резултатите от използването на традиционния метод, чрез престой на бетона в 5% разтвор на натриев сулфат (Na_2SO_4) и новата методика.

За получаване на още по-надеждни резултати е необходимо провеждане на изпитвания в повече региони на страната, за да се обхванат всички използвани цименти и да се отчете влиянието на примеси от добавъчните материали (ако има такива).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Москвин, В. М., Иванов, Ф. М., Алексеев, С. Н., Гузеев, Е. А.* Коррозия бетона и железобетона. Методи их защиты. Моксва, Стройиздат, 1980, 536 с.
2. БДС EN 206:2013+A1:2016 Бетон. Спецификация, свойства, производство и съответствие.
3. БДС EN 197-1:2011 Цимент. Част 1: Състав, изисквания и критерии за съответствие за обикновени цименти.
4. *Jan Skalny, Jacques Marchand and Ivan Odler.* Sulfate Attack on Concrete. Spon Press, ISBN 0-203-30162-5, 2002.
5. *P. Hewlett.* Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Butterworth-Heinemann, ISBN 9780080535418, 2003.
6. ASTM C150/C150M – 17 Standard Specification for Portland Cement.

COMPLEX APPROACH FOR IDENTIFICATION OF SULPHATE RESISTANT PORTLAND CEMENT IN HARDENED CONCRETE

I. Rostovsky¹, V. Naidenov²

Keywords: cement, elemental analysis, SEM, XRD, DTA

ABSTRACT

Taking into account the features of the exploitation environment, quite often during the construction of buildings and facilities the sulphate resistant Portland cement is used. This is a traditional measure for primary protection of the concrete aiming the increase of its durability.

At present, one type of sulphate resistant Portland cement is produced in Bulgaria – CEM I 42.5, which is supplied by the cement plants in the towns of Dimitrovgrad and Zlatna Panega. This kind of cement is only applied if it is specified in advance in the project and, practically, it is not used in regular production of concrete. Its application is related with some technological disadvantages as it should be stored in a separate silo. That circumstance, as well as the higher price of the sulphate resistant, tempts dishonest concrete producers to replace it illegally with conventional one.

This paper presents a complex methodology which permits determining uniquely whether sulphate resistant cement is used for the construction of a given structure or element. The methodology is successfully verified on two important construction sites.

¹ Ivan Rostovsky, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Building Materials and Insulations”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: i_rostovsky@abv.bg

² Valeriy Naidenov, Assoc. Prof. Dr. Eng., Institute of Mechanics, BAS, Acad. G. Bonchev St., Sofia 1113, e-mail: valna53@mail.bg