

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПРОВОДНОСТИ ГИДРОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ В БЕТОНЕ ДЛЯ МОРСКИХ СООРУЖЕНИЙ

© Нго Суан Хунг¹, Б.И. Булгаков², ЛЕ Чунг Хиеу³

¹ Ханойский горно-геологический университет, Ханой, Социалистическая Республика Вьетнам

² НИУ МГСУ, Москва, Россия

³ Российский университет транспорта РУТ (МИИТ), Москва, Россия

На протяжении многих лет проблема низкой долговечности железобетонных конструкций в гидротехнических средах вызывает беспокойство, особенно для морских бетонных конструкций, в том числе на участках, подверженных воздействию волн и приливов. Особенно важно изучение явления коррозии бетона вследствие диффузии гидроксида кальция, образующегося в процессе гидратации цемента. Поэтому цель данного исследования – анализ влияния водной среды на коэффициент массопроводности гидроксидов кальция в бетонах морских гидротехнических сооружений. Методом термогравиметрического анализа, применяемым в исследованиях на основе действующих российских и вьетнамских стандартов, проведена оценка свойств сырья, бетонных смесей и бетона, получаемого при затвердевании. Содержание гидроксида кальция определяли термогравиметрическим анализом центральной части кубического образца с интервалом в 14 дней в течение 70-дневного испытания. Исследования проводились как в обычной воде, так и в 5% растворе поваренной соли. Для оценки и представления результатов эксперимента использовалось вспомогательное компьютерное программное обеспечение (Origin 2018 и Matlab). По результатам расчетов построены графики зависимости концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по толщине бетонных образцов, находящихся в различных водных средах. Приведено изменение коэффициента массопроводности гидроксида кальция во времени.

Ключевые слова: коэффициент массопроводности, гидроксид кальция, морские сооружения, коррозионное разрушение железобетонных конструкций.

Формат цитирования: Хунг НГО Суан, Булгаков Б.И., Хиеу ЛЕ Чунг. Определение коэффициента массопроводности гидроксидов кальция в бетоне для морских сооружений // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2023. Том XIX, №4 (34). С. 76-84. DOI:

В настоящее время область гидростроительства имеет важное значение для проектирования и строительства ирригационных сооружений, гидроэнергетики, берегоукрепления, а также работ вдоль континентального шельфа и в районе прибрежных лиманов.

Для большинства стран с протяженными приграничными территориями, расположенными вдоль морей и океанов, основной проблемой является проектирование, строительство и обслуживание сооружений и транспорта при соприкосновении с территорией прибрежных вод [1, 2].

Для отмеченных целей уже более 200 лет успешно используется железобетон, который является одним из самых популярных в мире строительных материалов для гидрострои-

тельства [3]. Его основные преимущества проявляются в следующем [4, 5]:

- хорошая водостойкость;
- легкое изготовление конструкций разных размеров;
- хорошая сопротивляемость действию соляных растворов;
- доступность, невысокая цена.

Однако на протяжении многих лет проблема низкой долговечности железобетонных конструкций в гидротехнических средах вызывает беспокойство. Важно отметить, что разрушение железобетонных конструкций происходит за счет процесса коррозии, вызванного диффузией (массопереносом) (см. рис. 1) [6, 7].

Как известно, коррозия стали в бетонных конструкциях – электрохимический процесс,

коррозионные элементы часто образуются из-за разницы концентраций ионов и газов вблизи поверхности металла (см. рис. 2). Идеальным считается вариант, когда металлическая арматура имеет на поверхности тонкую оксидную пленку и поэтому становится пассивной к дальнейшей коррозии.

На рисунке 3 показаны воздействия разного уровня, приводящие к эрозии бетонных и железобетонных конструкций в морской среде.

При оценке долговечности железобетонных конструкций главным образом учитывается фактор коррозии стальной арматуры в бетоне вследствие проникновения хлорид-ионов. На основе моделей определения коэффициента проникновения хлорид-ионов в бетон исследованы и оценены выводы о коррозии стальной арматуры в бетоне и разрушении конструкций. Разрушение бетонных слоев под воздействием ионов солей в морской среде представлено на рисунке 4.



Рис. 1. Железобетонные конструкции, морские сооружения, подверженные коррозии



Рис. 2. Схема коррозии железобетона в морских водах (Mehta P.К., 2003) [8]: а – анодные и катодные процессы, протекающие при коррозии стальной арматуры в бетоне; б – объемное расширение в результате окисления стальной арматуры

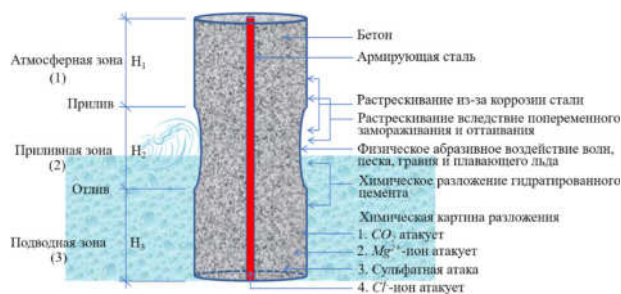


Рис. 3. Основные причины разрушения железобетонных конструкций в морской среде (Mehta P.К., 2003) [8]

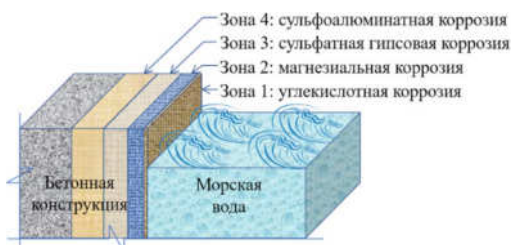


Рис. 4. Разрушение бетонных слоев в морских средах (Фам Хыу Хань, Ле Чунг Тхань, 2012) [6]



Рис. 5. Железобетонные конструкции подвергаются коррозии под воздействием приливов и отливов (Нго Суан Хунг, 2022) [18]

м числе на участках, подверженных активному воздействию ударных волн во время приливов, явление коррозии бетона вследствие диффузии гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося в процессе гидратации цемента, является существенным и требует тщательных и подробных исследований [9, 10]. Влияние морской среды на долговечность бетонных и железобетонных конструкций показано на рисунке 5.

В исследовании, проведенном Хуашаня Янга [11], было подтверждено, что диффузия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образцы бетона во влажной среде увеличивает пористость структуры, вызывая ухудшение прочности бетона, и способствует более быстрому развитию солянокислой коррозии. Результаты исследования показывают, что для частичной замены цемента могут быть использованы минеральные добавки, способные повысить структурную плотность и снизить скорость диффузии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне.

На основании исследований [12, 13, 14] посредством решения неопределенной задачи диффузии авторами сделана попытка охарактеризовать процесс диффузии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне коэффициентом массопроводности k . Следовательно, зная коэффициент k , можно оценить уровень коррозии бетонных конструкций в разные моменты времени, что является важным параметром в задаче проектирования и прогнозирования ресурса морских сооружений.

Таким образом, цель данного исследования

– анализ влияния водной среды на коэффициент массопроводности гидроксидов кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетонах морских гидротехнических сооружений. Используя российские, вьетнамские и зарубежные нормативные документы относительно коррозии бетона и железобетона в гидравлических средах, в том числе при диффузии гидроксида кальция, образующегося в ходе цементации, была поставлена задача разработать испытательную модель с образцами бетона по ГОСТ 27677-88 для воды и водных растворов хлорида натрия (5%).

В своих исследованиях профессор В.М. Москвин показал [15], что простейшей формой развития коррозии бетона является выщелачивание. В этом случае агрессивный компонент не проникает глубоко в материал железобетонной конструкции. Скорость коррозионного процесса определяется диффузией гидроксида кальция из пор внутренних слоев структуры к внешней поверхности границы раздела фаз «твердая-жидкая фаза» с последующим массопереносом с поверхности в жидкую массу. Этот процесс массообмена схематически показан на рисунке 5.

При испытаниях использовались образцы бетона на заполнителе В150 в естественно влажном состоянии размерами 50x50x50 мм согласно требованиям ГОСТ 12730.1-2020 [16].

Содержание гидроксида кальция определяли методом термогравиметрического анализа в центральной части кубических образцов через

каждые 0,025 м толщины с 14-дневным интервалом в течение 70 суток испытаний. Указанный раствор содержал хлориды кальция, магния и калия, а также сульфат натрия с общей концентрацией ионов кальция, равной 0,7 кг/м³, ионов хлора 18,2 кг/м³, ионов натрия 11,3 кг/м³, ионов калия 0,4 кг/м³, ионов магния 1,4 кг/м³ и сульфат-анионов 2,7 кг/м³.

В этом случае рассмотрим распределение концентрации Ca(OH)₂ компонента, передаваемого по координатам, в виде выражения параболической функции следующим образом [17]:

где $a_{\tau_i}, b_{\tau_i}, c_{\tau_i}$ – коэффициенты уравнения параболы в момент времени.

Соответственно, уравнение $C(x, \tau)$ рассчитывается как функция в зависимости от распределения концентрации гидроксида кальция по толщине бетонной конструкции и показано на рисунке 8.

Для упрощения процесса поиска решения примем некоторые допущения, которые принципиально не изменят физическую природу результата. Для модельной задачи можно предположить постоянное значение коэффициента массопроводности Ca(OH)₂ k . В этом случае задачу о переносе массы гидроксида кальция из бетонной конструкции в воду можно сформулировать с помощью дифференциального уравнения непостоянной массопроводности в теле бетонной и железобетонной конструкции:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2}; \tau > 0; 0 \leq x \leq \delta$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0$$

где C_0 – начальная концентрация гидроксида кальция в бетоне в пересчете на оксид кальция, кг СаО/кг бетона.

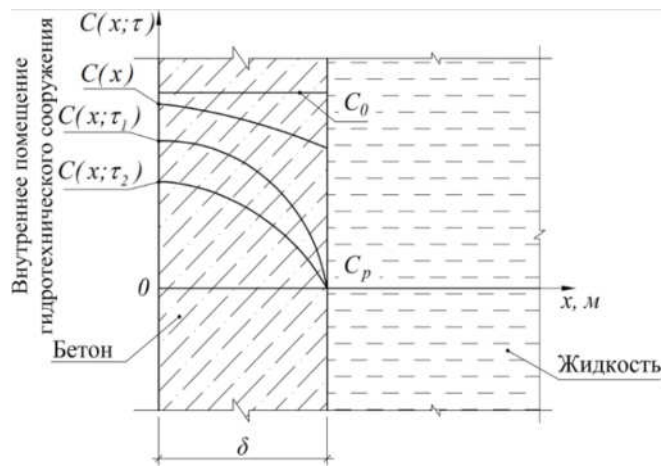


Рис. 6 . Схема процесса массопереноса Ca(OH)₂ (Нго Суан Хунг, 2022) [18]

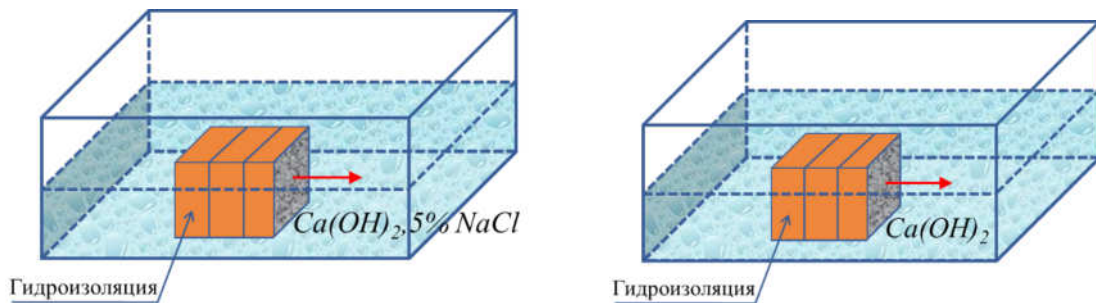


Рис. 7. Экспериментальная схема определения коэффициента диффузии гидроксида кальция по толщине бетонных конструкций в различных водных средах: а) в водной среде (Состав №1); б) в водной среде с 5% NaCl (Состав №2)

Процесс проведения испытаний выполняется в несколько этапов на последовательно рисунков ниже.

С помощью термогравиметрического анализа были построены графики изменения концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по толщине бетонных образцов, находящихся в различных водных средах, представленные на рисунке 10.

После определения градиента концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на границе раздела фаз путем анализа кривой его концентрации по толщине образца бетона были рассчитаны значения коэффициента массопроводности k гидроксида кальция (табл. 1).

Изменения коэффициента массопроводности гидроксида кальция во времени приведены на рисунке 11.

На основании данных таблицы 1 и анализа графиков на рисунке 11 можно заключить следующее:

- коэффициент массопроводности гидроксида кальция у бетона состава №1 примерно в 2,7 раза больше, чем у контрольного бетона состава №2. Это показывает, что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в водной среде достаточно велика (около 1,18 г/л в пересчете на массу CaO при 200°C), а наличие в водной среде ионов SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Na^+ способствует растворению $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- наиболее активный рост коэффициента массопроводности $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдается для компонента бетона №1 через 42 суток. Это подтверждает, что увеличение пористости бетона способствует активной диффузии $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В результате анализа данных, полученных в рамках проведенных исследований, можно сделать следующие основные выводы:

1. При анализе процесса коррозии бетона и железобетона гидротехнических сооружений рассматривается градиент концентрации гидроксида кальция.

2. Состав рабочей среды бетона оказывает большое влияние на потерю массы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне. Учитывая изменение концентрации гидроксида кальция в бетоне с течением времени, важно грамотно оценить потерю массы бетона морских гидротехнических сооружений.

3. Показано, что образцы бетона, работающие в растворе, по составу, аналогичному составу морской воды, имеют более высокую степень диффузии, что приводит к потере прочности бетона.

Таким образом, поиск новых методов исследования по предотвращению коррозии стальной арматуры в железобетонных конструкциях является важным вопросом для экономической и оборонной безопасности

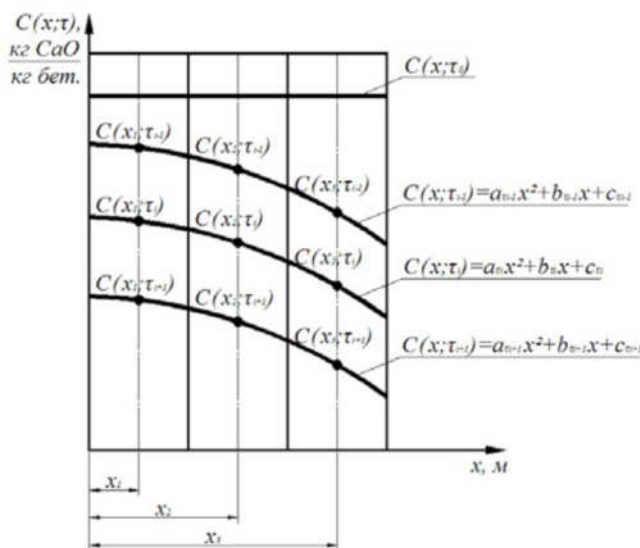


Рис. 8. Иллюстрация уравнения концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне [17]

каждой страны, в том числе стран с большой береговой линией, и требует дальнейших исследований.

Благодарности. Особую благодарность авторы выражают строительной лаборатории кафедры подземного и горного строительства

факультета гражданского строительства Ханойского горно-геологического университета, г. Ханой, Социалистическая Республика Вьетнам. Это исследование финансируется Ханойским горно-геологическим университетом в рамках гранта T23-43.



а)



б)



в)



д)

Рис. 9. Процесс проведения испытаний:

а) навеска бетонной смеси для испытаний; б) изготовление образцов (смешивание, формование, отверждение); в) нумерация образцов перед замачиванием; г) замачивание бетонных образцов; д) высушивание бетонных образцов

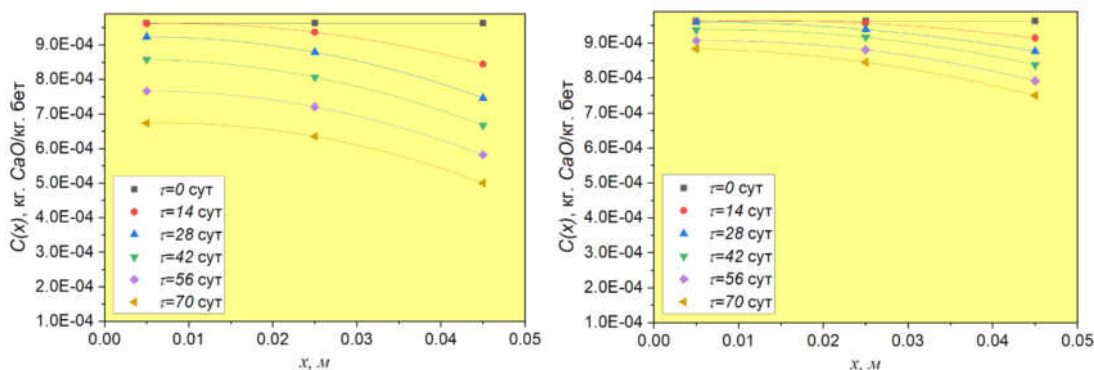


Рис. 10. Концентрационные профили $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по объему бетонных образцов В15 в водной среде (слева) и в 5% растворе хлорида натрия

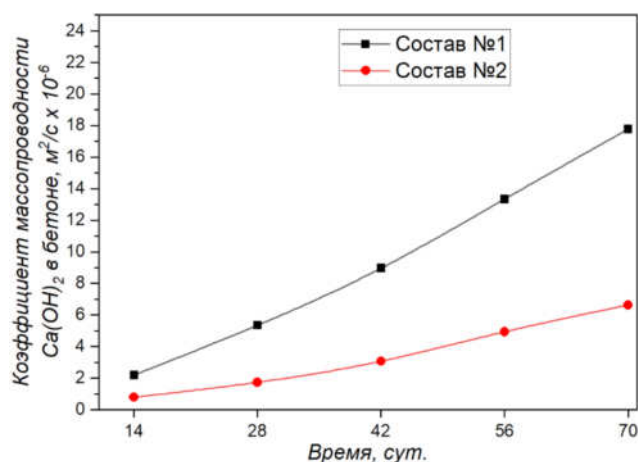


Рис. 11. Зависимость коэффициента массопроводности $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от времени проведения испытаний

Таблица 1

Коэффициенты массопереноса гидроксида кальция в бетонных образцах

№ п/п	Бетоны	Коэффициент массопроводности в бетоне, $\text{m}^2/\text{c} \cdot 10^{-6}$				
		τ , сут.				
		14	28	42	56	70
1	Состав №1	2.196	5.349	8.969	13.337	17.656
2	Состав №2	0.799	1.743	3.075	4.940	6.632

ЛИТЕРАТУРА

1. Долговечность железобетона в агрессивных средах: Совм. изд. СССР – ЧССР – ФРГ / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Числь. М.: Стройиздат, 1990. 320 с.
2. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. Concrete: Structure, Properties, and Materials. Prentice Hall, 1993. 548 p.
3. Васильев О.Ю. Технология приготовления высокопрочных бетонов с применением виброактивации // Технологии бетонов. 2010. №7-8. С. 64-68.
4. Баженов Ю.М. Бетонovedение. М.: Издательство АСВ, 2015. 144 с.
5. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Издательство АСВ, 2011. 528 с.
6. Фам Хыу Хань, Ле Чунг Тхань. Бетон для морских сооружений. Ханой: Изд. Строительство, 2012. 216 с.
7. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S. Physical and mathematical

- modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. C. 012039. DOI: 10.1088/1757-899X/456/1/012039
8. *Mehta P.K.* Concrete in the Marine Environment // Taylor & Francis. London, 2003. 224 p.
 9. *Nguyễn Thanh Bằng* (2006). Nâng cao khả năng chống thấm cho đập bê tông trong điều kiện nóng ẩm Việt Nam, luận văn tiến sỹ kỹ thuật, Matxcova.
 10. *Nguyễn Thanh Bằng* (2012). Nguyên nhân gây xâm thực bê tông và bê tông cốt thép công trình thủy lợi - Giải pháp khắc phục phòng ngừa. Tạp chí KH&CN Thủy lợi, số 8.
 11. *Yang, H., Che, Y., Leng, F.* Calcium leaching behavior of cementitious materials in hydrochloric acid solution. Sci Rep 8, 8806 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27255-x>.
 12. *Fedosov S.V., Bulgakov B.I., Krasilnikov I.V., Ngo Xuan Hung, Tang Van Lam* (2022). Forecast of the Durability of Shore Structures Made of Reinforced Concrete // Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. ISSN: 1662-9779. Vol. 329, 2022. P. 25-31.
 13. *Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S.* (2018). Physical and mathematical modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Novosibirsk. 2018. C. 012039. DOI: 10.1088/1757-899X/456/1/012039.
 14. *Truong Hoài Chính, Trần Văn Quang* (2008), “Nghiên cứu khảo sát hiện trạng ăn mòn phá hủy của các công trình bê tông cốt thép và khả năng xâm thực của môi trường ven biển thành phố Đà Nẵng”, Tạp chí khoa học và công nghệ Đại học Đà Nẵng, 6(29).
 15. *Москвин В.М.* Коррозия бетона. М.: Госстройиздат, 1952. 342 с.
 16. ГОСТ 12730.1-2020. Бетоны. Методы определения плотности. М.: Стандартинформ, 2021. 12 с.
 17. Теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы / *С.В. Федосов, В.Е. Румянцев, Н.С. Касьяненко, И.В. Красильников* // Строительные материалы. 2013. №6. С. 44-47.
 18. *Нго Суан Хунг* Коррозионноустойчивый бетон с модифицированной структурой для морских сооружений: дис. ... канд. техн. наук: 2.1.5. М., 2022. 146 с.

DETERMINATION OF THE MASS CONDUCTIVITY COEFFICIENT OF CALCIUM HYDROXIDES IN CONCRETE FOR MARINE STRUCTURES

© Ngo Xuan Hung¹, B.I. Bulgakov², LE Chung Hieu³.

¹ Hanoi Mining and Geological University; Hanoi, Socialist Republic of Vietnam

² NRU MSUCE; Moscow, Russia

³ Russian University of Transport RUT (RUT), Moscow, Russia

For many years, the problem of low durability of reinforced concrete structures in hydraulic environments has been a concern, especially for marine concrete structures, including in areas exposed to waves and tides. It is especially important to study the phenomenon of concrete corrosion due to the diffusion of calcium hydroxide formed during the hydration of cement. Therefore, the purpose of this study is to analyze the influence of the aquatic environment on the mass conductivity coefficient of calcium hydroxides in concrete of marine hydraulic structures. The thermogravimetric analysis method used in research based on the current Russian and Vietnamese standards was used to evaluate the properties of raw materials, concrete mixtures and concrete obtained during solidification. The content of calcium hydroxide was determined by thermogravimetric analysis of the central part of a cubic sample at intervals of 14 days during a 70-day test. The studies were carried out both in ordinary water and in a 5% solution of table salt. Auxiliary computer software (Origin 2018 and Matlab) was used to evaluate and present the results of the experiment. Based on the results of calculations, graphs of the dependence of the concentration of Ca(OH)₂ on the thickness of concrete samples in various aqueous media are constructed. The change in the mass conductivity coefficient of calcium hydroxide over time is given.

Keywords: mass conductivity coefficient, calcium hydroxide, marine structures, corrosion destruction of reinforced concrete structures.

REFERENCES

1. Alekseev S.N., Ivanov F.M., Modry, S., Chissl, P. and others (1990). *Durability of reinforced concrete in aggressive environments*. Stroyizdat, P. Chissl, 320 p.
2. Mehta, P.K. and Monteiro, P.J.M. (1993). *Concrete: Structure, Properties, and Materials*. Prentice Hall, 548 p.
3. Vasiliev, O.Yu. (2010). 'Technology for preparing high-strength concrete using vibration activation'. *Concrete Technologies*. №7-8, pp. 64-68.
4. Bazhenov, Yu.M. (2015). *Concrete science*. ASV Publishing House. Moscow, 144 p.
5. Bazhenov, Yu.M. (2011). *Concrete technology*. ASV Publishing House. Moscow, 528 p.
6. Pham, Huu Hanh and Le Trung, Thanh (2012). *Concrete for offshore structures*. Ed. Construction. Hanoi, 216 p.
7. Fedosov S.V., Roumyantseva, V.E., Krasilnikov, I.V. and Konovalova, V.S. (2018). 'Physical and mathematical modeling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures' *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. P. 012039. DOI: 10.1088/1757-899X/456/1/012039
8. Mehta, P.K. (2003). *Concrete in the Marine Environment*. Taylor & Francis. London. 224 p.
9. Nguyễn, Thanh Bằng (2006). *Nâng cao khả năng chống thấm cho đập bê tông trong điều kiện nóng ẩm Việt Nam*, luận văn tiến sỹ kỹ thuật, Matxcova.
10. Nguyễn Thanh Bằng (2012). *Nguyên nhân gây xâm thực bê tông và bê tông cốt thép công trình thủy lợi - Giải pháp khắc phục phòng ngừa*. Tạp chí KH&CN Thủy lợi, số 8.
11. Yang, H., Che, Y. & Leng, F. (2018). *Calcium leaching behavior of cementitious materials in hydrochloric acid solution*. *Sci Rep* 8, 8806. DOI: 10.1038/s41598-018-27255-x.
12. Fedosov, S.V., Bulgakov, B.I., Krasilnikov, I.V., Ngo, Xuan Hung and Tang, Van Lam. (2022). *Forecast of the Durability of Shore Structures Made of Reinforced Concrete*. *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. ISSN: 1662-9779. Vol. 329, P. 25-31.
13. Fedosov, S.V., Roumyantseva, V.E., Krasilnikov, I.V. and Konovalova, V.S. (2018). 'Physical and mathematical modeling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures'. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Novosibirsk, p. 012039. DOI: 10.1088/1757-899X/456/1/012039.
14. Trương, Hoài Chính and Trần, Văn Quang (2008), "Nghiên cứu khảo sát hiện trạng ăn mòn phá hủy của các công trình bê tông cốt thép và khả năng xâm thực của môi trường ven biển thành phố Đà Nẵng", Tạp chí khoa học và công nghệ Đại học Đà Nẵng, 6(29).
15. Moskvin, V.M. (1952). *Concrete corrosion*. Gosstroyizdat, Moscow, 342 p.
16. (2021). GOST 12730.1-2020. *Concrete. Methods for determining density*, Standartinform, Moscow. 12 p.
17. Fedosov, S.V., Rumyantseva, V.E., Kasyanenko, N.S. and Krasilnikov, I.V. (2013). 'Theoretical and experimental studies of corrosion processes of the first type of cement concrete in the presence of an internal source of mass'. *Construction materials*. №6, p. 44-47.
18. Ngo, Xuan Hung (2022). *Corrosion-resistant concrete with a modified structure for offshore structures: Ph.D. Thesis (2.1.5.)*, Moscow, 146 p.