

УДК 666.19; 677.522

*Кривенко П.В., доктор техн. наук, профессор,
Петропавловский О.Н., канд. техн. наук, в.н.с.,
Гелевера А.Г., канд. техн. наук, с.н.с.,
Федоренко Ю.В., аспирант,
НИИВМ Киевского национального университета
строительства и архитектуры, г. Киев*

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БЕТОНОВ С АКТИВНЫМ КРЕМНЕЗЕМОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЫШЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧЕЙ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем современного материаловедения является разработка новых типов эффективных цементов и бетонов, которые обеспечивают синтез долговечных искусственных конгломератов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Известно, что долговечность строительных материалов определяется как объективными воздействиями (условиями эксплуатации, климатической зоной, особенностями конструктивных решений и т.п.), так и субъективными, связанными с характером микро-, мезо- и макроструктуры синтезированного искусственного камня.

Долговечность материалов определяется взаимодействием и взаимным влиянием различных факторов. Не последнюю роль здесь играет несовместимость материалов бетона, например, деструктивное взаимодействие цементной матрицы бетона и щелочно-реакционного заполнителя и характер контактной зоны "вяжущее - заполнитель".

В данной статье кратко изложены результаты исследований долговременного поведения бетонов с щелочно-реакционными заполнителями на основе щелочных цементов разного типа, а также некоторые рекомендации и рациональные подходы к проектированию бетона, которые позволяют улучшить его эксплуатационные характеристики и повысить долговечность.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При исследовании поведения бетонов с щелочно-реакционными заполнителями, в качестве вяжущих материалов были использованы:

- портландцемент обычный М400 (ПЦ П/А-Ш) (Na_2O -эквивалент - 0,22%);
- портландцемент М400 (ПЦ П/А-Ш) с повышенным содержанием Na_2O - 1,3%;
- шлакощелочной цемент ЩЦЕМ I с содержанием Na_2O - 2,5%;
- щелочной шлакопортландцемент ЩЦЕМ IV с содержанием Na_2O - 2,5%.

Как потенциально щелочно-реакционные были использованы природные заполнители, состав которых представлен в табл.1. Щелочно-реакционные заполнители использовались в виде мелкого гравия полифракционного состава с размером частиц 0,5...8 мм.

Для контрольных образцов как заполнитель использовался днепровский речной кварцевый песок с $M_k = 1,2$.

В качестве Na_2O -эквивалента использовалась сода кальцинированная безводная и метасиликат натрия пятиводный, которые вводились в состав цементов в сухом виде при совместном помолу компонентов.

В качестве активной минеральной добавки использовался метакаолин, зола-унос.

Приготовление всех композиций, независимо от типа вяжущего, выполнялось путем затворения их водой.

Образцы для определения собственных деформаций изготавливались в виде призм размером 2,5×2,5×28,5 см с медными реперами - для контроля деформаций и 4×4×16 см – для контроля прочности. Состав образцов "цемент : заполнитель" - 1:2,5. Образцы через 2 суток вынимались из

форм и размещались для дальнейшего твердения в соответствующие условия. На образцах, предназначенных для контроля деформаций, предварительно фиксировался базовый замер. Измерение деформаций выполнялось на приборе с индикатором часового типа с ценой делений 0,01 мм.

Таблица 1 - Составы заполнителей

Тип горной породы	Химический состав %										Содержание стеклофазы, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	др.	
Оливиновая	44,99	15,56	2,25	-	10,53	10,42	8,98	2,42	2,4	0,10	5-7
Базальтовая	50,42	12,47	2,48	9,45	8,5	9,34	5,74	2,22	0,92	-	17-19
Андезитовая	54,16	18,03	0,43	9,39		8,57	4,65	1,06	2,06	-	39-41
Перлитовая	72,8	12,5	0,11	0,9	3,4	1,07	0,17	2,1	4,5	-	95-97

Условия твердения образцов - долговременная тепловлажностная обработка в течение 28 суток ($t = 70^{\circ}\text{C}$, $W = 100\%$) - ускорена методика [1] с дальнейшим хранением в нормальных условиях ($t = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и $W = 95 \dots 100\%$) и твердение в течение не менее 1 года при $t = 38^{\circ}\text{C}$ и $W = 95 \dots 100\%$ – обычная методика (например по ASTM C 1293 или ГОСТ 8269.0-97) с дальнейшим хранением в нормальных условиях.

Контактная зона исследовалась с использованием цифрового оптического микроскопа. Для исследования контактной зоны изготавливались шлифы и з образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первоначально были выполнены исследования поведения заполнителей из щелочно-реакционных горных пород в присутствии щелочных цементов по вышеприведенным методикам, результаты которых представлены на рис.1.

Как видно из рис.1 *a*, наличие в обычном портландцементе допустимого количества щелочи ($\text{Na}_2\text{O} \leq 0,6\%$) не является опасным. В соответствии с базовым измерением, расширение вообще отсутствует во всех образцах. Необходимости использования технологических приемов или введения регулирующих добавок нет.

Увеличение присутствия в портландцементе Na_2O до 1,3% (рис.1, *a*) активизирует деструктивные процессы в контактной зоне и в случае использования андезитовой породы приводит к критическому расширению свыше 2,0 мм/м (2,43 мм/м). Расширение всех остальных составов является допустимым.

Использование шлакощелочного цемента не несет серьезных рисков – расширение во всех случаях составляет 0,15...0,41 мм/м, что не является опасным (рис.1, *a*). А вот при использовании щелочного шлакопортландцемента (как и при использовании портландцемента с $\text{Na}_2\text{O} = 1,3\%$) снова максимальное и недопустимое расширение продемонстрировал состав на андезитовой породе – 2,911 мм/м (рис.1, *a*).

Особняком, выпадающим из общей закономерности, стоят результаты испытаний перлитовой породы, продемонстрировавшей на всех цементах невысокие деформации расширения, несмотря на наиболее высокое содержание стеклофазы в своем составе (табл.1). Это может быть объяснено присутствием в стеклофазе перлитовой породы кроме SiO_2 , также и активного Al_2O_3 , в то время как в остальных породах Al_2O_3 находится в кристаллическом состоянии. Таким образом, подтверждается несостоятельность утверждения о щелочной реактивности породы при содержании в ней растворимого кремнезема более 50 ммоль/л [2], т.к. в данном случае этот показатель в перлите составлял 137,9 ммоль/л [3].

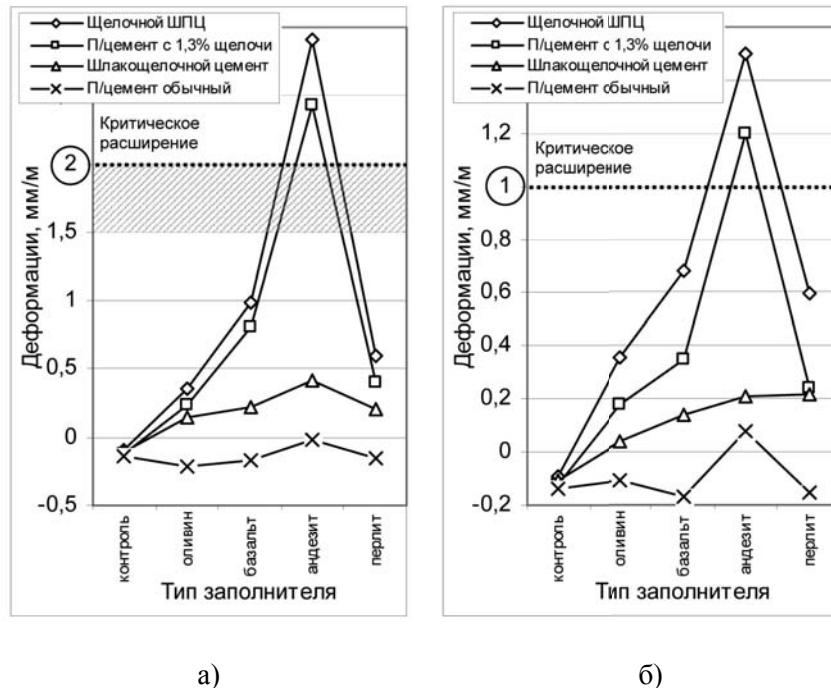


Рисунок 1 - Сравнение результатов испытаний по ускоренной методике через 28 суток (а) и обычной методике через 1 год (б):

- а) условия хранения - 28 суток непрерывной ТВО при $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ и $W = 100\%$;
 б) условия хранения - $t = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ и $W = 100\%$ в течение 1 года

Как уже было отмечено ранее [4], сам по себе гель силиката щелочного металла не в состоянии самостоятельно создавать давление расширения. Он только нарушает контакт “цементный камень - заполнитель”, что само по себе неприятно, но еще не является катастрофичным. Но наличие активного кальция способствует синтезу плотного гелеобразного гидросиликата кальция (CSH), который находится во внешней зоне реакции и играет роль полупроницаемой мембраны, пропускающей к месту реакции новые порции воды, ионов Na^+ и OH^- , но препятствующей отведению продуктов реакции и тем самым приводящей к нарастанию давления в контактной зоне “цементный камень - щелочно-реакционный заполнитель”. Кроме того, в конце реакции высвобождается щелочь, которая принимает участие в разрушении более глубоких слоев зерна реакционного заполнителя. Поэтому, в конечном счете, имеющееся количество $Ca(OH)_2$ может быть, в некоторой степени, ограничивающим фактором для угасания реакции. Это может дать объяснение причинам более разрушительного деструктивного эффекта в присутствии избыточного количества не только ионов Na^+ , но еще и Ca^{2+} в сравнении с действием только ионов Na^+ .

Таким образом, можно сделать вывод, что образование в контактной зоне только силикатного геля щелочного или только щелочноземельного металла по отдельности не может создать разрушительное давление и деградацию контактной зоны. Опасность представляет одновременное присутствие этих двух новообразований и их совместимое действие. Поэтому при проектировании состава бетона с использованием щелочно-реакционного заполнителя следует сразу же обращать внимание на тип щелочного цемента [5]: ЩЦЕМ I – шлакощелочной цемент; ЩЦЕМ II – щелочной портландцемент; ЩЦЕМ III – щелочной пуццолановый цемент; ЩЦЕМ IV – щелочной шлакопортландцемент; ЛЦЕМ V – щелочной композиционный цемент.

Т.е., если есть возможность, следует выбирать цемент с наименьшим содержанием активного кальция – например, шлакощелочной (ЩЦЕМ I), щелочной пуццолановый (ЩЦЕМ III) или щелочной композиционный цемент (ЩЦЕМ V), где содержание клинкера составляет 0...10%, а значит и активного кальция немного. И, наоборот, избегать использовать щелочные цементы типа ЛЦЕМ

I и ЛЦЕМ IV с содержанием клинкера 11...100%. Сказанное относится к щелочным цементам без модифицирующих добавок.

Наличие в композиции активного глинозема – Al_2O_3 , ведет к снижению деструктивных явлений в контактной зоне и опасных деформаций расширения. Активный глинозем в достаточном количестве может попадать в щелочную вяжущую композицию с активными минеральными веществами типа доменного гранулированного шлака, зол-уноса, добавки метакаолина.

Поэтому введение, например, модифицирующей добавки метакаолина в количестве 7...10% или золы уноса с содержанием Al_2O_3 – 25...27% в количестве 12...17%, как носителей активного глинозема, во всех рассматриваемых случаях полностью устраняет риск щелочной коррозии не зависимо от типа щелочного цемента и снижает деформации расширения до допустимых значений (рис.2). Контактная зона чистая, без следов коррозии (рис.3, б). Это может быть объяснено тем, что в присутствии активного Al_2O_3 и в присутствии сильнощелочной среды в контактной зоне “цементный камень – щелочно-реакционный наполнитель” создаются условия для синтеза щелочных цеолитоподобных гидроалюмосиликатов. Таким образом, гель щелочного металла ($Na_2O \times SiO_2 \times nH_2O$ -гель), который образуется в результате реакции щелочи с щелочно-реакционным наполнителем, является промежуточным веществом и расходным материалом для синтеза $Na_2O \times Al_2O_3 \times mSiO_2 \times nH_2O$ – цеолитоподобной плотной, крепкой и непроницаемой обоймы вокруг наполнителя с отличными адгезионными свойствами, которая прекращает последующее развитие деструктивной реакции.

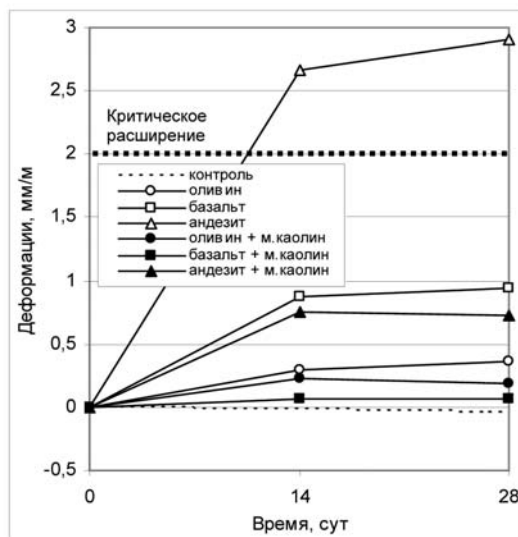
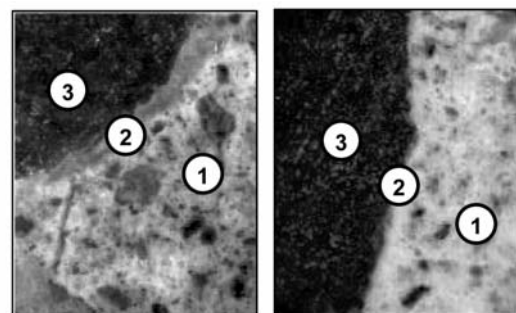


Рисунок 2 - Деформации композиций с щелочно-реакционным наполнителем.

Вяжущее вещество - щелочной шлакопортландцемент с содержанием щелочи Na_2O - 2,5%.

Соотношение “клинкер:шлак”- 40:60.

$T = 70^{\circ}C$



а)

б)

Рисунок 3 - Состояние контактной зоны “андезит - цементный камень” при использовании щелочного шлакопортланд-цемента с содержанием Na_2O - 2,5%:

а) без добавки; б) с добавкой метакаолина;

1 - цементный камень;

2- контактная зона;

3 - наполнитель реакционный;

увеличение x 500

Были выполнены долговременные исследования поведения бетонов средних (M400...M500) и высоких (M900...M1000) марок на основе щелочных цементов с щелочно-реакционными наполнителями. В качестве крупного наполнителя был принят щебень из андезитовой породы, как наиболее реакционной.

В качестве образцов использовались кубы $10 \times 10 \times 10$ см и бетонные призмы $10 \times 10 \times 40$ см.

Составы бетонов и результаты исследований представлены в табл.2 и на рис.4.

Таблица 2 - Составы бетонов и результаты их испытаний

№ п/п	Состав на 1 м куб., кг								В/Ц	О.К. см	R _{сж} , МПа, после, сут						
	Основные компоненты					Добавки					Вода	3	28	90	180	360	720
	Ш	П	Щебень		М/С 5Н ₂ О	комп- лекс. пласт. добав.	мета- као- лин										
			Щ ₁₀₋₂₀	Щ ₅₋₁₀													
Без добавки метакаолина																	
1	550	470	812	348	55	5,25	-	149	0,27	5,7	56,1	85,8	94,1	98,2	100,6	102,1	
2	300	616	834	358	18	3,0	-	114	0,38	6,7	30,3	43,9	47,0	48,9	50,1	51,4	
С добавкой метакаолина 7,5%																	
3	550	470	812	348	77	5,25	41,2	165	0,30	5,3	49,5	85,5	96,1	102,5	106,4	110,2	
4	300	616	834	358	19	3,0	22,5	117	0,39	6,5	27,2	43,6	49,1	51,6	54,2	56,1	

Примечание. Щебень – из андезитовой породы.

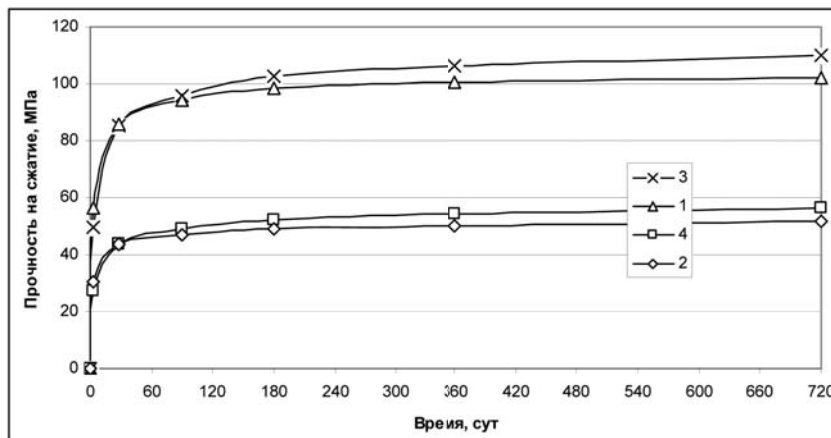


Рисунок 4 - Кинетика набора прочности щелочными бетонами с щелочно-реакционным заполнителем:

1, 2 - составы без добавки метакаолина;

3, 4 - составы с добавкой метакаолина 7,5%; составы бетонов - в табл.2

Как видно из рис.4 и табл.2, в стандартные сроки до 28 суток прочность составов с добавкой метакаолина несколько ниже, чем составов без добавки. Но в дальнейшем (90...720 суток) прочность составов с оптимальным количеством добавки метакаолина постепенно начинает преобладать над бездобавочными составами, а разница со временем - увеличивается.

Это может быть объяснено все возрастающим влиянием со временем добавки, как резерва для синтеза гидроалюсилкатов натрия, уплотнением структуры цементного камня и бетона в целом, уменьшением пористости.

Результаты измерения собственных деформаций усадки бетонных образцов-призм без нагрузки со снятием базового измерения через 2 суток представлены на рис.5.

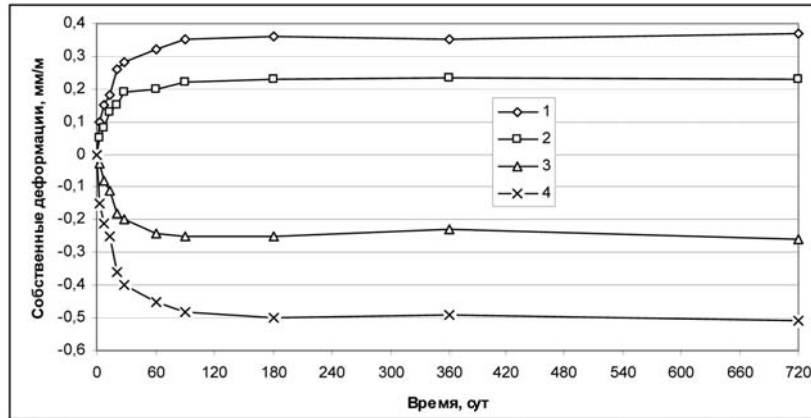


Рисунок 5 - Собственные деформации бетонів з щелочно-реакційним заповнювачем:

1 - шлак - 550 кг/м³, метасиликат натрия 11%, метакаолин 0%;

2 - шлак - 300 кг/м³, метасиликат натрия 6%, метакаолин 0%;

3 - шлак - 550 кг/м³, метасиликат натрия 14%, метакаолин 7,5%;

4 - шлак - 300 кг/м³, метасиликат натрия 6,1%, метакаолин 7,5%;

Тип крупного заповнювача - андезитова порода; до 360 сут условия твердения

t=38°C, W=100%, после 360 сут. - t=20°C, W=100%,

Из рис.5 видно, что использование щелочного цемента типа ЩЦЕМ I, даже без добавки метакаолина, не приводит к критическим расширениям, а введение добавки метакаолина даже эти небольшие расширения полностью снимает.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование щелочных цементов с невысоким количеством добавки кликера ($\leq 10\%$) не является опасным с точки зрения развития коррозии в контактной зоне “щелочной цементный камень – щелочно-реакционный заповнювач”.

2. Показано, что реакцией “щелочь – кремниевая кислота” можно эффективно управлять, вводя, когда это необходимо, в состав щелочных цементов активный глинозем в виде, например, метакаолина или золы уноса.

3. Показана стабильность прочностных и деформационных показателей бетонів на основе щелочных цементов с щелочно-реакційними заповнювачами во времени, что позволяет прогнозировать их достаточно высокую долговечность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Йохен Штарк. Щелочная коррозия бетона / Перевод с немецкого А. Тулаганова. Под редакцией П. Кривенко. – Киев, 2010. – 166 с.

2. ГОСТ 8269.0-97 “Щебень и гравий из плотных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний” – М.: Госстрой России.

3. Кривенко П.В., Гелевера А.Г., Федоренко Ю.В. Анализ методов определения щелочной реактивности кремнезёма в заповнювачах / Международная конференция “Структурообразование, прочность и механика разрушения композиционных строительных материалов и конструкций”, 14-15 октября 2010 / Вісник ОДАБА №39, ч.2, с.26-32.

4. Стійкість заповнювачів з активним кремнеземом в бетонах в присутності підвищеного вмісту лугів: Зб. “Строительные материалы и санитарная техника”. - К., НДІБМВ / Кривенко П.В., Петропавловський О.М., Гелевера О.Г. Федоренко Ю.В. - 2010. - Вип. 35. - С. 69-75.

5. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Цементи лужні. Технічні умови – Київ: Мінрегіонбуд України, 2009.