УДК 666.972.1

Ю. А. Сорвачева
Петербургский государственный университет путей сообщения
Императора Александра I

ВЛИЯНИЕ НАНО-КРЕМНЕЗЕМА НА КИНЕТИКУ ПРОТЕКАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА

Исследование вопросов внутренней коррозии бетона и методов ее предотвращения является одним из направлений деятельности по обеспечению долговечности конструкций во всем мире. Известно, что активные минеральные добавки снижают расширение образцов, вызванное проявлением щелоче-силикатной реакции, однако механизм этого воздействия остается не исследованным до конца. С целью изучения воздействия нано-кремнезема на процесс протекания щелочной коррозии бетона и формирование цементной матрицы были проведены ускоренные испытания по оценке потенциальной реакционной способности одного из потенциально опасных в сочетании с высокощелочным цементом заполнителей с измерением линейных деформаций расширения; проанализировано влияние введения нано-кремнезема на кинетику набора пластической прочности цементного камня. Методом электронной микроскопии выявлено, что введение нано-кремнезема в бетонную смесь способствует образованию щелоче-силикатного геля в цементной матрице, а не в порах образца, что способствует замедлению протекания щелочной коррозии бетона.

щелоче-силикатная реакция, нано-кремнезем, внутренняя коррозия бетона.

Введение

В 1940 г. американский ученый Т. Стэнтон положил начало многочисленным исследованиям в области внутренней коррозии бетона. обнародовав информацию о разрушениях ряда сооружений, построенных в период с конца 1920-х до начала 1940-х годов в Калифорнии (шт. Вирджиния). Он назвал это явление щелоче-силикатной реакцией [1]. Поскольку одним из факторов, способствующим протеканию реакции, является повышенная температура окружающей среды, в таких странах, как Дания, Германия и Великобритания было высказано предположение, что эта проблема их не затронет в связи с географическим расположением и геологической ситуацией. Опубликованные позже отчеты о наблюдаемых повреждениях бетонных и железобетонных конструкций показывают, что предположение было неверным.

На севере Германии впервые был диагностирован случай щелоче-силикатной реакции в 1964 г. в городе Любек: разрушению были подвержены мостовые конструкции. Также разрушения отмечались в Дании (1950), Исландии (1960–1970), Великобритании (1971), Турции (1975), Австралии (1980), Швеции и Норвегии (1980–1990), Швейцарии (1995), Нидерландах (1995–1998) и Финляндии (2011). Разрушениям подвергались здания, мосты, автодорожные и аэродромные покрытия, плотины, водопропускные сооружения и железобетонные подрельсовые конструкции [2]–[11]. В Российской Федерации долгое время отсутствовали статистические сведения о подобных явлениях, однако в 2004 г. обследования, проведенные кафедрой «Строительные материалы и технологии» ПГУПС, позволили спустя 3 года после начала эксплуатации железобетонных подрельсовых конструкций выявить их разрушение, вызванное щелоче-силикатной реакцией [12].

Введение в состав бетона активных минеральных добавок, таких как микрокремнезем, зола-уноса, молотый гранулированный доменный шлак, эффективно предотвращает щелоче-силикатную реакцию, однако многие аспекты, связанные с их ингибирующим действием, остаются невыясненными [13]. Вместе с тем отдельные работы показывают, что некоторые виды добавок могут повышать нежелательное расширение образцов [14], [15].

В настоящее время не существует специального метода оценки влияния активных минеральных добавок на процесс протекания внутренней коррозии бетона, отсутствуют сведения об их оптимальной дозировке и размере частиц, поэтому было проведено исследование влияния нано-кремнезема на расширение образцов бетона вследствие внутренней коррозии.

1 Характеристика материалов

В ряде национальных и зарубежных норм установлено предельно допустимое содержание щелочей в цементе в пересчете на эквивалентное значение оксида натрия, равное 0,6 %. При проведении исследований использовался высокощелочной портландцемент (см. таблицу).

Анализ показывает, что цемент содержит 1,19 % щелочей в пересчете на Na_2O_{eq}, это в 2 раза превышает допустимую норму.

При изготовлении образцов использовался дробленный крупный заполнитель одного из южных месторождений России. По результатам петрографического анализа он состоял из кварца ~20–25 %, полевых шпатов ~20–25 %, халцедона ~18–20 %, амфиболов ~13–15 %, рудных минералов ~13–14 %, пироксенов ~3–4 %, слюды и гидрослюды ~3–4 % и $CaCO_3$ ~1–2 %. По результатам химического анализа выявлено, что заполнитель содержал 38,1 ммоль/л аморфного кремнезема, что на 24 % ниже предельной установленной границы в 50 ммоль/л.

С целью предупреждения возникновения щелоче-силикатной реакции и снижения деформаций расширения в бетонную смесь был введен коллоидный нано-кремнезем (содержание SiO_2 99,2 %) с удельной поверхностью 300 м²/г в количестве 0,025 % и 0,125 % от массы цемента.

2 Результаты исследования

Для изучения формирования структуры цементного камня на его ранних стадиях была определена пластическая прочность в разные моменты времени с использованием конического пластометра. Было проанализировано влияние нано-кремнезема на кинетику набора пластической прочности цементного камня (рис. 1).

ТАБЛИЦА. Химико-минералогический состав цемента

Минералогический состав, %		Химический состав, %	
C_3S	52,9	SO_3	2,89
		SiO_2	20,7
C_2S	19,4	Al_2O_3	5,21
		Fe_2O_3	4,15
C_3A	6	CaO/CaO своб.	63,9/0
		MgO	1,75
C_4AF	12,5	K_2O	0,60
		Na_2O	0,80

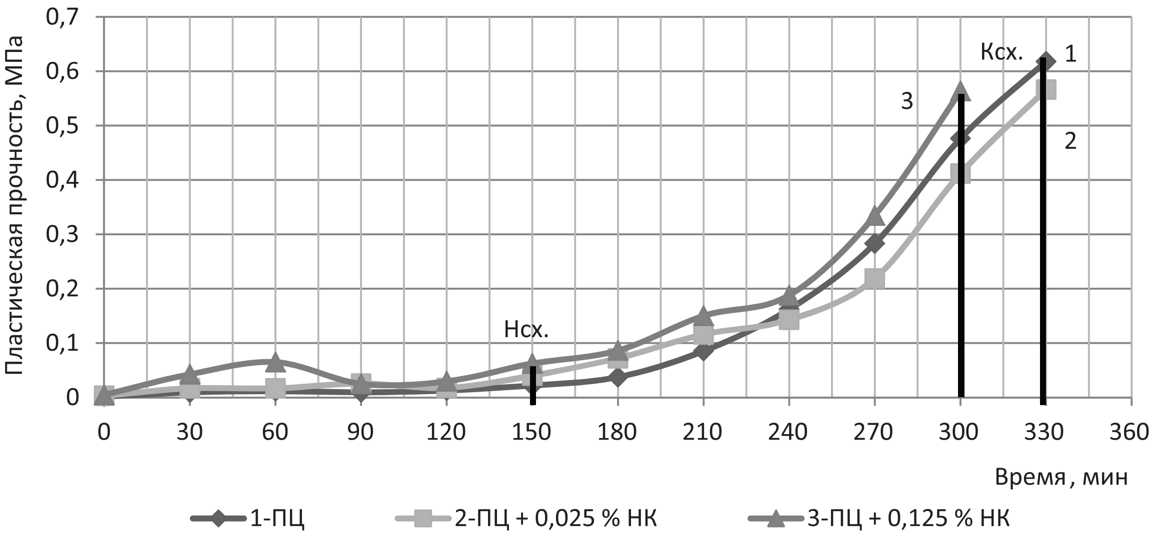

Рис. 1. Влияние нано-кремнезема на кинетику набора пластической прочности цементного камня

Анализ результатов показал, что введение нано-кремнезема оказывает незначительное влияние на сроки схватывания цементного камня: при сохранении времени начала схватывания неизменным (2 ч 30 мин) он незначительно сокращает время конца схватывания (с 5 ч 30 мин до 5 ч 00 мин) при увеличении его дозировки.

С целью определения влияния нано-кремнезема на процесс гидратации портландцемента был проведен качественный и количественный анализы проб цементного камня по стандартной методике с введением 20% оксида цинка кристаллической структуры, образованные в результате пики цинкита при качественном анализе принято не учитывать (рис. 2).

Результаты анализа позволяют сделать вывод о практическом отсутствии в представленных образцах эттрингита (значение колеблется в пределах от 0,97 до 0,46%), что объясняется малым количеством гипса

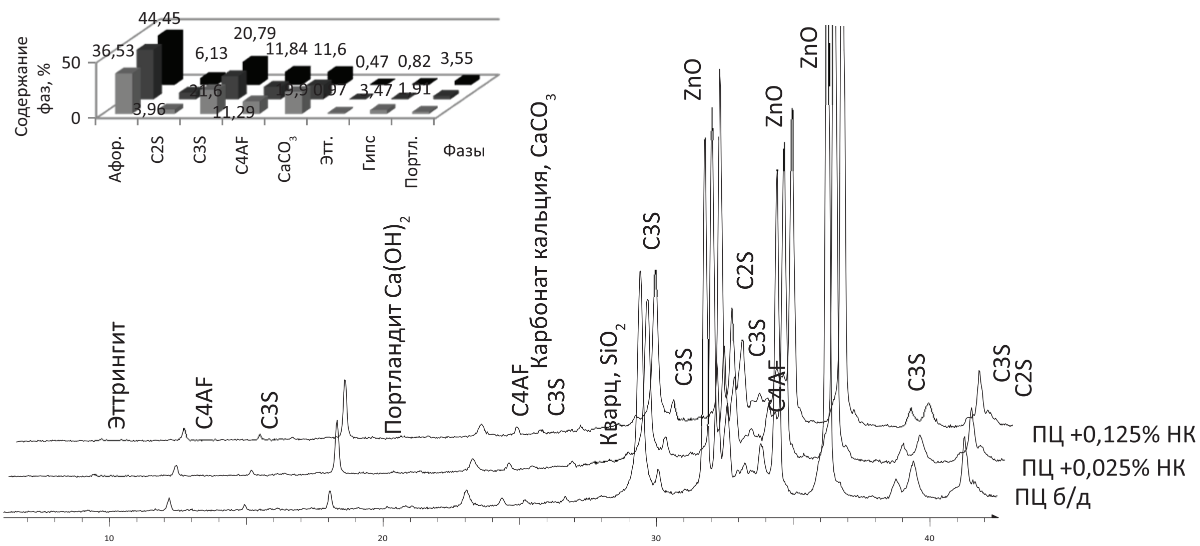

Рис. 2. Рентгенограммы образцов

в используемом цементе и исключает расширение образцов вследствие его увеличения в объеме. В свою очередь, введение нано-кремнезема способствует ускорению процесса гидратации и увеличению на 55% содержания портландита.

Для проведения ускоренных испытаний по оценке потенциальной реакционной способности заполнителя были приготовлены бетоны из трех бетонных смесей с одинаковым водоцементным отношением, равным 0,42. Результаты средних значений относительных деформаций расширения представлены на рис. 3.

Несмотря на то, что в действующих нормативных документах установлена граница длительности испытаний 11 циклов, исследования были продолжены до 21 цикла.

При проведении испытаний после 11 циклов относительное расширение у контрольных образцов достигло значения 0,13%, при введении нано-кремнезема в количестве 0,025 и 0,125% от массы – 0,09 и 0,07%, соответственно, т. е. было ниже критического значения.

На основе полученных результатов можно было сделать вывод, что введение нанокремнезема в бетонную смесь предупреждает возникновение щелоче-силикатной реакции, однако при дальнейшем выдерживании образцов в одномолярном растворе гидрооксида натрия деформации расширения продолжали расти и на 21-й день превысили допустимую границу в 1,5–2 раза. Полученные результаты доказывают, что введение нано-кремнезема не предотвращает щелоче-силикатную реакцию, а лишь замедляет ее протекание.

Для подтверждения высказанного предположения и выявления наличия геля как продукта щелоче-силикатной реакции, были проведены микроскопические исследования образцов с помощью 3D-микроскопа (рис. 4).

Установлено, что в образце без добавок практически все поры полностью или частично заполнены щелоче-силикатным гелем, что говорит о продолжающейся внутренней коррозии бетона. Наличие геля в порах ускоряет процесс расширения образцов с последующим образованием микротрещин.

В свою очередь, образцы с введенным нано-кремнеземом характеризуются образованием щелоче-силикатного геля не в порах, а в цементной матрице, что объясняет замедление протекания химической реакции между щелочами цемента и кремнеземом

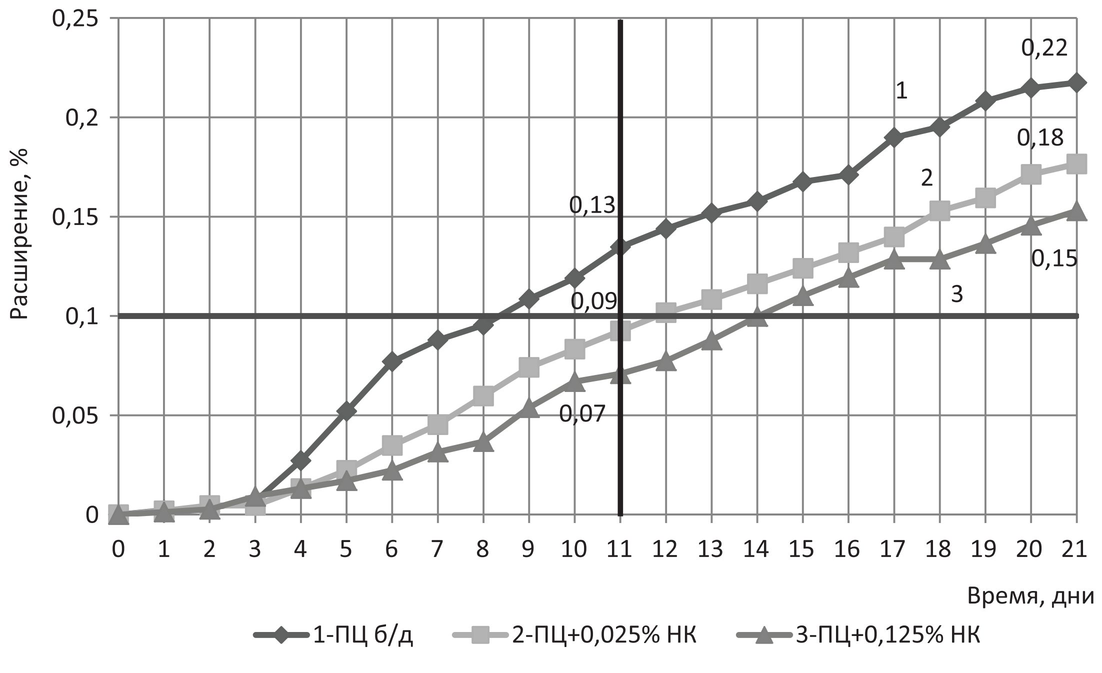

Рис. 3. Результаты оценки относительного расширения образов мелкозернистого бетона

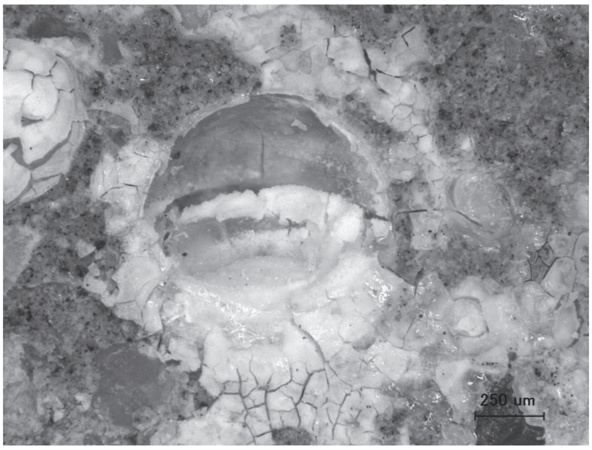

Рис. 4. Щелоче-силикатный гель в поре бездобавочного образца, ×75

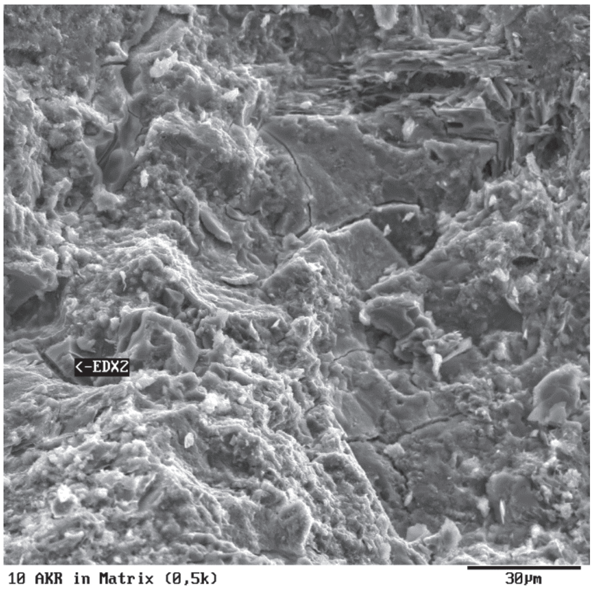

Рис. 5. Щелоче-силикатный гель в цементной матрице, ×500

заполнителя и, как следствие, замедление проявления расширения образцов. На рис. 5 представлен образец бетона с введением 0,125 % нано-кремнезема.

При проведении рентгеноспектрального микроанализа в точке EDX2 (рис. 5) было подтверждено протекание щелочной коррозии в цементной матрице. Поэлементный состав геля представлен на рис. 6.

С точки зрения количественного состава в представленном участке геля преобладает оксид кремния, который составляет примерно 64 %, а также присутствуют оксид натрия в количестве 9 %, оксид калия – 4 %, карбонат кальция – 23 %.

Заключение

Необходимым условием высокой долговечности бетонных и железобетонных конструкций является оценка факторов, влияющих на возможность возникновения щелоче-силикатной реакции в бетоне. Результаты, полученные в исследовании, позволяют сделать вывод, что использование нано-кремнезема позволяет лишь замедлить протекание щелоче-силикатной реакции, но не предотвратить ее полностью. Замедление реакции объясняется образованием геля не в порах, а в цементной матрице, в связи с чем в последнем случае требуется гораздо большее

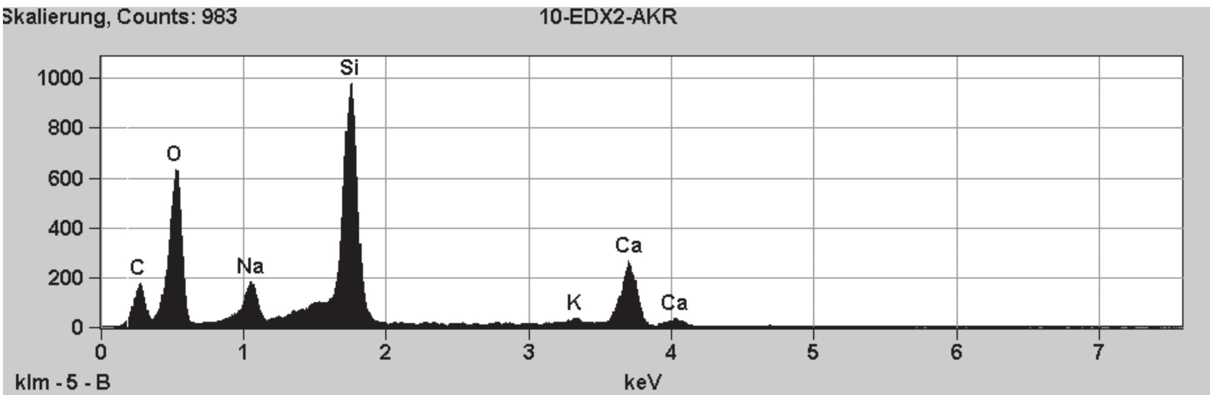

Рис. 6. Состав щелоче-силикатного геля

количество геля, способного повлечь нежелательное расширение образцов. Можно констатировать, что исследования по наиболее широко применяемой ускоренной методике не позволяют сделать достоверные выводы о действии нано-кремнезема на процесс разрушения бетона вследствие прохождения внутренней коррозии.

Для получения объективной оценки необходимо проведение дополнительных микроскопических исследований с целью обнаружения щелоче-силикатного геля или более длительные испытания.

Благодарность

Работа финансирована стипендией Президента Российской Федерации для обучения за рубежом в 2013/2014 учебном году и выполнена в Веймарском Институте строительных материалов им. Ф. А. Фингера Строительного Университета Германии.

Библиографический список

1. **Stanton, T. E.** (1940). Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Proceedings American Society of Civil Engineers, 66, 1781–1811.

2. **Hobbs, D.W.** (1988). Alkali-silica reaction in concrete, London.

3. **Jensen, V.** (1993). Alkali aggregate reaction in Southern Norway: thesis, Trondheim.

4. **Jensen, V.,** Merz, C. (2008). Alkali-aggregate reaction in Norway and Switzerland – survey investigations and structural damage. Proceedings of the 13th ICAAR, Trondheim, 785–795.

5. **Bodeker, W.** (2003). Alkalireaktion im Bauwerksbeton – Ein Erfahrungsbericht. Deutscher Ausschuss fur Stahlbeton (DAfStb), 539.

6. **Bakker, J. D.** (1999). ASR in 20 bridges in and over motorway 59 in the Netherlands. Proceedings of the 8th International Conference on Structural Faults and Repair, London, cd-rom, pp. 8.

7. **Andiç-Çakır, Ö.,** Çopuroğlu, O., Katayama, T. (2012). A Review of Alkali-Silica Reactivity in Turkey: A Case Study From Izmir, west Anatolia. Proceedings of the 14th ICAAR, Austin, 10 p.

8. **Nerenst, P.** (1957). Alment om Alkali Reaktioner i Beton. The Danish National Institute of Building Research and the Academy of Technical Sciences, Committee on Alkali Reactions in Concrete, Progress Report Al, Copenhagen.

9. **Gudmundsson, G.,** Asgeirsson, H. (1975). Some Investigation on Alkali Aggregate Reaction.

10. **Lagerblad & Trägårdh.** (1992). Alkali-silica reactions in Swedish Concrete, Stockholm.

11. **Pyy, H.,** Ferreira, M., Holt, E. (2012). Assessing the extent of AAR in Finland. Proceedings of the 14th ICAAR, Austin, 6 p.

12. **К вопросу** о долговечности железобетонных конструкций / Т. М. Петрова, Ю. А. Сорвачева // Сб. науч. трудов Sworld. – 2013. – Т. 43, № 1. – С. 68–76.

13. **Lindgard, J.** (2012). Alkali–silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing. Cement & Concrete Research, 42 (2), 223–243.

14. **Diamond, S.** (1983). Alkali-aggregate reactions in concrete – Pore solution effects. Proceedings of 6th International Conference on AAR in Concrete, Copenhagen, 155–167.

15. **Duchesne, J.,** Bérubé, M. A. (1994). Effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: Part 2 Effect on the pore solution chemistry. Cement & Concrete Research, 24, 221–230.