

ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ЦЕМЕНТОМ

В. Е. Маневич (stromizmeritel@rambler.ru),

ЗАО «Стромизмеритель», г. Нижний Новгород;

Р. К. Субботин (sur_ruy@mail.ru), РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: коррозия бетона, композиция, стекловолокно, гранулированное пеностекло, щелочно-силикатные реакции

Key words: concrete corrosion, composite, glass fiber, granulated foamed glass, alkali-silica reactions

Энергоэффективность строительства была и остается важнейшим технико-экономическим показателем. В Российской Федерации требования к теплозащите зданий определяются СНиП 31-02 «Тепловая защита зданий» и СНиП II-3-79* «Строительная теплотехника». Требования нормативных документов могут быть обеспечены главным образом путем использования многослойных конструкций из комбинации несущих и изоляционных слоев, снижения теплопроводности стеновых материалов до $\lambda = 0,15$ Вт/(м·К) и увеличения толщины стеновых конструкций до уровня более 500 мм. Понятно, что последнее если не невозможно, то во всяком случае не желательно. В наибольшей мере указанным требованиям удовлетворяет ячеистый бетон – бетон с керамзитовым наполнителем и пенобетон. Однако коэффициент теплопроводности керамзита составляет 0,14–0,16 Вт/(м·К), и бетон в композиции с этим наполнителем имеет плотность и теплопроводность выше требуемых $\rho = 550$ кг/м³ и $\lambda = 0,15$ Вт/(м·К). Пенобетон адсорбирует воду и может промерзнуть зимой. Коэффициент теплопроводности полистирольного наполнителя не превышает 0,10 Вт/(м·К), но он быстро теряет теплоизоляционные свойства и не обеспечивает прочность конструкции.

Наилучшими показателями обладает пеностекло: водопоглощение по объему 0,5–0,7%, плотность 120–160 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,052–0,056 Вт/(м·К). В композиции с этим наполнителем бетон характеризуется коэффициентом теплопроводности 0,088 Вт/(м·К), что существенно ниже, чем при использовании в качестве наполнителя керамзита. Намного ниже и плотность ячеистого бетона с пеностеклом в качестве наполнителя (при сохранении прочности на сжатие).

Применение армированного стекловолокном бетона имеет значительную историю. Одной из первых публикаций в СССР была работа М. Т. Дулебы (1973 г.) [1]. Известны достижения в этой области фирм «Пилкингтон» (Великобритания) и «Эрфайб» (Япония). Стоимость стеклянных волокон выше, чем стальной арматуры, но их плотность в 3 раза ниже, чем плотность стали. Это особенно важно в тонкостенных конструкциях. Основным сдерживающим фактором использования стеклянной арматуры – низкая устойчивость волокон к воздействию среды гидратирующихся портландцементов (рН = 9–13). Синтезированы специальные цементостойкие волокна, однако они содержат значительное количество дорогостоящих компонентов – оксидов циркония, цинка, бора, титана [2].

Опыт применения стеклянной арматуры показателен в плане ее взаимодействия со средой цементной матрицы и синтеза щелочестойких стекол. Проблема воздействия щелочной среды цемента на перечисленные выше материалы заключается в разрушении изделий в результате реакции материала матрицы с наполнителем, особенно с наполнителем из силикатных материалов, имеющих кислую природу. Коррозия интенсифицируется при проникновении в поры бетона воды и содержащихся в грунтовых водах кислот, а также в воздушной среде углекислых паров. Взаимодействие цемента с силикатными материалами привлекало внимание исследователей с первых попыток армировать бетон стекловолокном [3].

Важный фактор долговечности – это прочность композиционного материала, которая является аддитивной функцией прочности матрицы и прочности армирующих волокон (гранул). Напряжение разрыва при коррозии стеклянной нити σ_t определяется следующим образом:

$$\sigma_t = 4P_{\text{разр}} / \pi d_t^2,$$

где $P_{\text{разр}}$ – приложенное усилие; d_t – диаметр нити.

Динамика процесса коррозии алюмоборосиликатного стекла марки «Е» по данным многомесячных испытаний отражена на рис. 1. При малых диаметрах волокон скорость коррозии нарастает, а при увеличении диаметра процесс коррозии начинает затухать через 3–6 мес. Аналогичные результаты, касающиеся изменения концентрации СаО, поглощаемого стекловолокном, близким по составу к указанному выше, приведены в работе [4]. Испытания проводили в насыщенном растворе Са(ОН)₂ при температуре 70 °С. Установлены зависимости для стекол различного состава с учетом температуры эксплуатации.

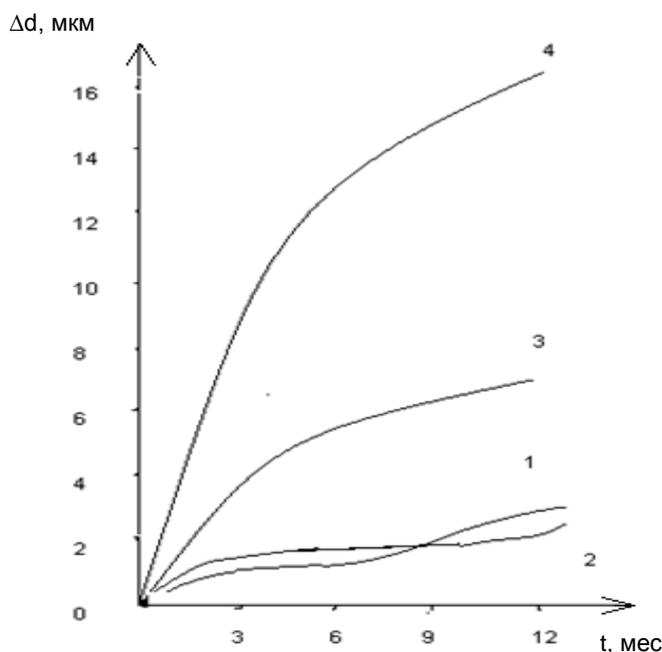
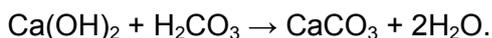


Рис. 1. Толщина корродированного слоя стекловолокна в растворе Са(ОН)₂ (диаметр волокон: 1 – 6,5 мкм; 2 – 10 мкм; 3 – 50 мкм; 4 – 200 мкм)

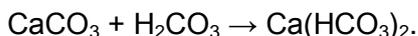
В работе [5] коррозия бетона подразделяется на три вида.

Коррозия первого вида происходит в результате растворения компонентов цемента в водах с малой временной жесткостью (реки, болота, конденсат). Это приводит к образованию и последующему вымыванию Са(ОН)₂.

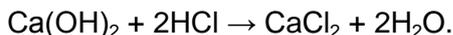
Коррозия второго вида возникает в результате взаимодействия составляющих цемента с кислотами и солями – так называемая углекислая коррозия бетона:



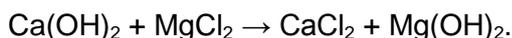
СаСО₃ практически не растворяется в воде и накапливается в порах бетона, вследствие чего происходит разрушение цементного камня. Кроме того, протекает реакция



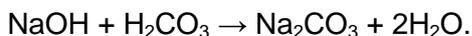
Гидрокарбонат кальция растворяется и вымывается водой. Сточные и морские воды, а также конденсат паров кислот из выбросов дымовых газов могут стать источником кислоты и приводить к реакции



Хлорид кальция растворим. Он образуется также при реакции гидроксида кальция с хлоридом магния, содержащимся в сточных и морских водах, противогололедных препаратах:



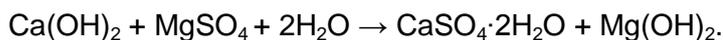
В портландцементе содержится 0,3–1,3% Na₂O. Образование соды в портландцементе происходит по реакции



Сода хорошо растворяется в воде.

Коррозия третьего вида связана с образованием продуктов реакции, объем которых превышает объем исходных реагентов. Это приводит к давлению на стенки пор изнутри и, как

результат, к разрушению цемента с образованием рыхлой массы $Mg(OH)_2$ и кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:

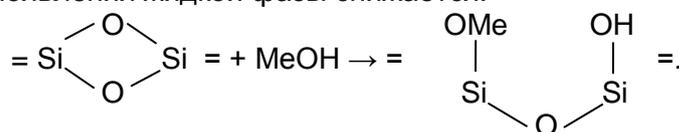


В процессе твердения бетона на поверхности появляется защитная пленка $CaCO_3$. При разрушении пленки образуется этtringит, объем которого в 2,8 раза превышает объем исходных веществ. Внутри изделий из бетона это явление часто связано с биокоррозионными процессами, поставляющими в результате биогенеза сульфаты. Биодеструктуризация силикатных материалов изучена специалистами по реставрации архитектурных памятников и захоронению радиоактивных отходов. Биохимический механизм биогенной деструкции состоит в том, что бактерии в процессе метаболизма выделяют кислоты и газы, разрушающие цементную матрицу:



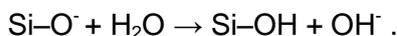
Введение в бетон в качестве армирующих волокон щелочно-силикатных или алюмосиликатных стекол вызывает еще один вид коррозии бетона. При этом щелочно-силикатные реакции ASR (alkali-silica reactions) являются основной причиной коррозии.

Разрушение силоксановых связей обуславливает повышение реакционной способности кремниевых кислот, и уже в твердой фазе начинаются интенсивные реакции силикатообразования; температура появления жидкой фазы снижается:



Поверхностный слой разрыхляется, формируется двойной электрический слой со стороны твердой фазы, происходят гидратация и набухание частиц.

Ослабление силоксановых связей при взаимодействии групп Si-O-Si с OH -группами: $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{OH}^- \rightarrow \equiv \text{Si-OH} + \text{SiO}^-$ создает условия для перехода на их место ионов щелочных и щелочноземельных металлов (Me в реакции, приведенной выше). Продукты реакции образуют щелочно-силикатный гель:



Ионы кальция связывают ионы $\equiv \text{Si-O}$, и продукт способен абсорбировать воду. Таким образом, образовавшийся гель содержит оксиды CaO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , H_2O , MgO .

При введении гидроксидов щелочных металлов в количествах, обеспечивающих $\text{pH} = 9,0-9,5$, устойчивость гидрогелей кремнезема возрастает. Растворы полисиликатов, т. е. силикатных систем с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$ от 4:1 до 25:1, мгновенно превращаются в гель и получают способность набухать. По существу, механизм процесса в данном случае определяется расщеплением силоксановых связей. Попадая в поры, образовавшийся щелочно-силикатный гидрогель растягивает их, создает напряжение в бетоне, приводит к его деформации, следствием которой становится появление трещин.

Процесс химического взаимодействия, происходящий на границе раздела фаз внешняя среда (цементная матрица) – поверхность наполнителя или армирующего волокна (стекло либо керамика), – это кинетическая стадия процесса. Подвод реагентов к границе раздела фаз и отвод продуктов реакции – это диффузионная стадия процесса [6, 7]. Целесообразно выделить лимитирующую стадию взаимодействия и для замедления коррозии воздействовать на скорость химической реакции на кинетической стадии. Как правило, скорость реакции на кинетической стадии V описывается уравнением Аррениуса:

$$V = A \cdot e^{-E/RT},$$

где A – константа; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Диффузионная стадия связана с образованием продуктов реакции. Считая гранулу шариком, массу непрореагировавшего слоя можно определить следующим образом:

$$m_{\text{ст.к}} = 4/3\pi(R_{\text{ст.о}} - \delta_r)^3 \cdot d_{\text{ст}},$$

где $m_{\text{ст.к}}$ – остаточная (конечная) масса стеклянной гранулы; $R_{\text{ст.о}}$ – начальный радиус стеклянной гранулы; δ_r – толщина прореагировавшего слоя через время ; $d_{\text{ст}}$ – плотность стекла.

Приняв еще одно допущение, заключающееся в том, что диаметр стекловолокна уменьшается в результате коррозии так же, как диаметр полной гранулы, можно установить толщину прореагировавшего слоя для гранул пеностекла, близкого по составу к стекловолокну (рис. 2). Чем меньше диаметр гранул и, следовательно, чем больше удельная поверхность, тем активнее протекает взаимодействие алюмоборосиликатного стекла с щелочной средой. При малых диаметрах не только увеличивается реакционная поверхность, но и улучшаются условия для диффузии и подвода реагента.

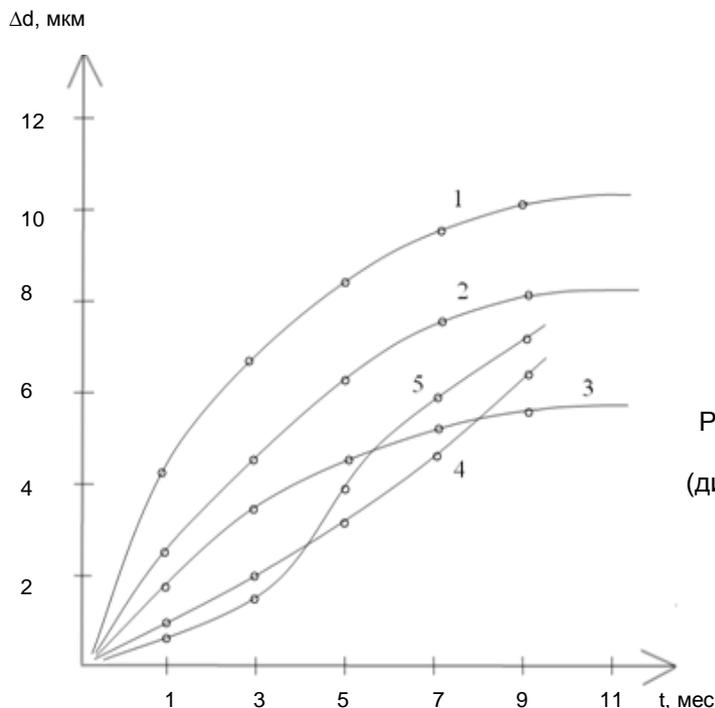


Рис. 2. Толщина корродированного слоя стеклянных гранул в бетоне (диаметр гранул: 1 – 200 мкм; 2 – 100 мкм; 3 – 50 мкм; 4 – 10 мкм; 5 – 5 мкм)

Наличие пустот, пор, капилляров и микротрещин увеличивает удельную поверхность, создавая на ранних стадиях процесса условия для проникновения в них жидкости и пара (капиллярный подсос). Накопление в порах проникающего материала, в том числе продуктов реакции матрица – наполнитель, приводит к возникновению напряжений и трещин. На более поздних стадиях (через 5–7 мес) процесс коррозии замедляется и прекращается.

В порах диаметром 2–50 нм имеет место кнудсеновская диффузия – перенос газов через сквозные поры в твердых телах при относительно малых давлениях газа или размерах пор [8]. Коэффициент кнудсеновской диффузии D_k определяется соотношением Эйнштейна – Смолуховского:

$$D_k = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \cdot \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2,$$

где N – количество частиц; $r_i(0)$, $r_i(t)$ – радиус i -й частицы соответственно в начальный и конечный момент времени t .

Уравнение Кнудсена имеет вид

$$q = 1,066 \frac{r\varepsilon}{x} \left(\frac{ME}{RT} \right)^{1/2} (P_1 - P_2),$$

где q – поток вещества (реагента); r – радиус пор; ε – пористость материала (наполнителя); x – коэффициент извилистости пор; M – молекулярная масса; E – энергия активации реакции; R – газовая постоянная; T – температура; P_1 , P_2 – давление смеси соответственно на входе и выходе из пор.

При большой величине пор реализуется вязкое течение, описываемое уравнением Пуазейля:

$$q = 0,125 \frac{r^2 \varepsilon}{x} \frac{MP_{cp}}{\eta RT} (P_1 - P_2),$$

где P_{cp} – давление смеси веществ, поступающих в пору; η – вязкость.

В этом случае диффузия протекает по второму закону Фика, связывающему пространственное и временное изменение концентрации:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

где C – концентрация; t – время; D – коэффициент диффузии.

В пуазейлевской области процесса диффундирующие ионы ударяются о стенки поры. Длина их пробега сравнима с диаметром пор.

Наличие диполей молекул воды – дополнительный фактор концентрации в порах продуктов реакций и матричного вещества. Дипольная вода отличается повышенными плотностью и вязкостью, а следовательно, повышенной упругостью и оказывает на трещины расклинивающее действие при толщине полимолекулярного слоя $3 \cdot 10^{-5}$ см. Толщина адсорбированного слоя $1,5 \cdot 10^{-5}$ см. В капиллярах $d = 2 \cdot 10^{-5}$ см, $P = 4,9 \cdot 10^6$ Па.

Разрушению материала способствует и воздействие отрицательных и переменных температур. В капиллярах диаметром $2 \cdot 10^{-5}$ см вода замерзает при температуре -25 °С; в крупных порах вода минерализованная, и замерзает она при температуре ниже 0 °С. Однако при замерзании и разморозании воды (растворов солей) крупные поры компенсируют расширение продуктов реакций в мелких порах, и возникающие напряжения релаксируются за счет крупных пор. При высыхании воды возникают значительные напряжения усадки, которые также компенсируются за счет свободного объема крупных пор.

Таким образом, при использовании вспененных стеклянных и керамических наполнителей процессы, связанные с химическими реакциями коррозии, теряют активность, набухание и усадка компенсируются, и прочность бетонных конструкций не снижается, т. е. коррозия останавливается. Поры пеностекла заполняются продуктами реакции коррозии бетона (диффузия ионов реагентов прекращается), а возникающие напряжения компенсируются.

В НИИЖБе были проведены сравнительные испытания в 1 М растворе гидроксида натрия различных пород тяжелого заполнителя и керамзитового гравия одиннадцати заводов России с целью определения их потенциальной реакционной способности и деформации [9]. При содержании в керамзитовом гравии девяти заводов от 100 до 201 ммоль/л растворенного SiO_2 разрушения керамзитобетона отсутствовали.

При испытании наполнителя из гранулированного пеностекла марки ММС применяли фракции 0–1,25, 1,25–2,5, 2,5–5,0 и 5,0–10,0 мм. Содержание растворимого в щелочах диоксида кремния определяли весовым методом в соответствии с требованиями п. 4.22.2.4 ГОСТ 8269.0-97. Выявлена однородность химического состава различных фракций гранулированного пеностекла. Максимальное расхождение результатов по содержанию растворимого SiO_2 составило 1997,2 и 1852,3 ммоль/л, или 7%. В неповрежденных гранулах пеностекла содержалось 1021,3 ммоль/л растворимого SiO_2 .

Ускоренные испытания по определению относительной деформации образцов из композиционного бетона на основе цемента и гранулированного пеностекла проводили на образцах-балочках размером 25х25х254 мм. При этом использовали композиционный бетон двух составов:

1 – бетон класса прочности В2 плотностью 704 кг/м^3 при соотношении пеностекла и цемента 0,8:1;

2 – бетон класса прочности В3,5 плотностью 893 кг/м^3 при соотношении пеностекла и цемента 0,57:1.

Образцы погружали в 1 М раствор гидроксида натрия при температуре 80 °С, затем в течение 15 сут в одно и то же время снимали показатели длины образцов. Точность снятия показателей проверяли по контрольному стержню путем измерения его длины до и после испытания образцов. Измерение деформации образцов производили в течение 30 с в горячем состоянии сразу же после извлечения их из емкости.

В соответствии с требованиями ГОСТ 8269.0-97 заполнитель считается нереакционно-способным по отношению к щелочам цемента, если в процессе испытаний величина деформации расширения образцов в растворе гидроксида натрия составляет менее 0,1% при условии, что последний результат испытаний отличается от трех предшествующих не более чем на 15%. К моменту окончания испытаний величина деформации бетона состава 1 была равна

0,079%, а бетона состава 2 – 0,070%. Последний результат испытаний бетона состава 1 отличался от трех предшествующих на 2,6%, а бетона состава 2 – на 5,7%.

Таким образом, на основании результатов испытаний сделан вывод о том, что гранулированное пеностекло, используемое в качестве наполнителя, не вызывает деформаций, превышающих критическое значение 0,1%. Наиболее вероятная причина отсутствия опасных деформаций – высокая пористость гранул из пеностекла. Образующийся щелочно-силикатный гель занимает объем внутри гранулы и не создает внутренних напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дулеба М. Т. Синтез и исследование стекол, устойчивых в среде твердеющего портландцемента: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1973. – 16 с.
2. Рабинович Ф. Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. – 560 с.
3. Брыков А. С. Щелочно-силикатные реакции и коррозия бетонов. – СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2009. – 27 с.
4. Данилова С. Т., Леута Г. В. Об оценке химической устойчивости стекловолокна в портландцементной матрице // Стекло: Тр. ГИСа. – М., 1985. – С. 30–37.
5. Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
6. Физико-химические основы композиции неорганическое вяжущее – стекловолокно / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, В. С. Клименко [и др.]. – Киев: Вища школа, 1979. – 223 с.
7. Беляков А. В. Коррозионная стойкость тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. – 159 с.
8. Malek K., Coppens M. O. Knudsen self and Fickian diffusion in rough nanoporous media // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5, is. 119. – P. 2801–2811.
9. Розенталь Н. К., Любарская Г. В., Чехний Г. В. Цементные бетоны с повышенной коррозионной стойкостью // Долговечность и защита конструкций от коррозии: Матер. междунар. конф. – М., 1999. – С. 196–205.

ТВЕРДЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВО-КВАРЦЕВЫХ ВЯЖУЩИХ В УСЛОВИЯХ ПРОПАРИВАНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

***И. Н. Тихомирова, А. В. Макаров (Макаров_ОТС@bk.ru),
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва***

Ключевые слова: кварц, известь, гидросиликаты кальция, механоактивация, известково-кремнеземистые вяжущие

Key words: quartz, lime, hydrosilicates calcium, mechanical activation, lime-silica binder

В настоящее время особую актуальность приобретают разработка безобжиговых вяжущих и производство строительных материалов на их основе [1]. Это связано с необходимостью экономии энергоресурсов и более широкого использования местных вяжущих. Одно из перспективных направлений повышения реакционной способности сырьевых смесей для производства силикатных материалов и изделий на их основе предусматривает применение различных способов активации сырьевых смесей, прежде всего содержащих кварц, что позволяет повысить степень превращения в реакциях синтеза фаз и снизить энергетические затраты на их осуществление. С точки зрения производителей весьма интересен процесс механической активации сырьевых смесей ввиду его относительной простоты и высокой эффективности. Цель работы – исследование влияния механоактивации при совместном сухом помоле кварца и извести на прочность силикатного камня, получаемого в процессе гидротермальной обработки пропариванием при температуре 95–98 °С.

Для измельчения применяли виброистиратель непрерывного действия ЦЭМ-7в, предназначенный для механической активации твердых тел и их тонкого измельчения (не менее