



УДК 691.327:620.193

Н.Н. Морозова, кандидат технических наук, доцент
В.Г. Хозин, доктор технических наук, профессор
А.И. Матеюнас, кандидат технических наук, доцент

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций КГАСУ

Н.А. Захарова, Э.П. Акимова, центральная строительная лаборатория “Качество” - филиал ОАО “Татстрой”, г. Казань

ПРОБЛЕМА ЩЕЛОЧНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНОВ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН И ПУТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ

Долговечность бетона в конструкциях является своего рода гарантом выполнения главного принципа технического регулирования в РФ и в т.ч. в области строительства – обеспечение безопасности жизни, здоровья физических лиц, имущества их и юридических лиц, государственного и муниципального имущества, а также охраны окружающей среды, жизни и здоровья животных и растений [1].

Дело в том, что бетон остается главным конструкционным строительным материалом и сейчас, и в далеком будущем. Наука и технология бетона интенсивно развиваются, что позволяет реально изготавливать конструкции из бетонов с прочностью 150 МПа и более. Однако кратковременная, стандартно определяемая прочность еще не достаточный фактор, главный показатель в строительстве – долговечность. Поэтому уже сейчас нормативный срок службы жилых зданий возрос до 125-150 лет, и тем не менее опасность изготовления и применения недолговечных материалов и конструкций существует, о чем свидетельствуют нередкие случаи аварий зданий и сооружений. Причины этого, в целом, три:

- неграмотные проектные решения и технологические нарушения, обусловленные снижением среднего уровня квалификации инженерного состава;

- недостаточный и низкоэффективный контроль, зачастую связанный с нарушением статьи Закона о технологическом регулировании, запрещающей совмещение в одной организации функции государственного контроля (надзора) и органа по подтверждению соответствия технических решений;

- наконец, характерное для молодого алчного капитализма безудержное стремление за сверхприбылью (легко реализуемое в строительной отрасли) часто сметает все общепринятые и обязательные технические истины, регламентируемые стандартами, ТУ и СНиП.

Однако, кроме этих присущих нынешней России “субъективных” факторов, имеет место и объективная причина снижения долговечности цементных бетонов во всем мире – еще не полная изученность их свойств

в разных условиях эксплуатации и зависимость этих свойств от структуры бетона на различных масштабных уровнях. Поэтому проблема долговечности цементных бетонов и изделий на их основе регулярно является темой международных научно-технических конференций и симпозиумов [2 - 4].

Одной из малоизученных и “скрытых” причин снижения долговечности бетонов является их внутренняя (щелочная) коррозия, исследованию которой и посвящена настоящая работа, конечная цель которой состоит в разработке технологических рекомендаций по предотвращению этой коррозии и обеспечению нормативной долговечности зданий и сооружений. Актуальность проблемы борьбы с щелочной коррозией бетона в Татарстане обусловлена, в первую очередь, тем, что подавляющий объем потребностей в заполнителях для производства бетона для сборного и монолитного строительства покрывается песком и гравием, добываемыми в виде ПГС с рек Кама и Вятка, содержащих большое количество аморфного кремнезема. Как же проявляется в этом случае щелочная коррозия и каковы ее причины?

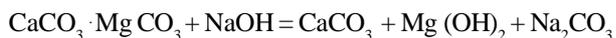
Высолы, трещины, выколы (“отстрелы”), снижение прочности и разрушение цементного бетона, вызванные реакциями взаимодействия между щелочами цементного камня и активным кремнеземом, имеющимся в заполнителе, были впервые обнаружены и описаны Т. Стентоном, опубликовавшим результаты своих наблюдений и первых исследований в 1940 г. Первая же обобщающая работа по этому вопросу в нашей стране была выполнена и опубликована в 1962 г. В.М. Москвиным и Г.С. Рояком [5].

Считается, что внутренняя коррозия возникает в результате химического взаимодействия щелочей Na_2O и K_2O цементов с аморфным кремнеземом, присутствующим в зернах заполнителей – песке, гравии, щебне. Реагировать с щелочами может не только аморфный кремнезем, но и некоторые разновидности микрокристаллического кварца, в особенности кварца с нарушенной регулярностью



кристаллической решетки. В результате такого взаимодействия на поверхности контакта заполнителя с цементным камнем образуются гидратные продукты, набухающие во влажных условиях, а в бетоне возникают растягивающие напряжения, вызывающие в нем деформации и разрушение. Известны случаи “отстрела” лещадок бетона от поверхности конструкции, когда на дне образовавшегося “кратера” обнаруживается расширяющееся зерно реакционно-способного заполнителя. Такие реакции, протекающие в бетонных изделиях, могут проявляться в виде точечных дефектов (“pop-outs”) или в виде сети трещин. Сложность проблемы определяется медленностью процессов этого вида коррозии, когда ее признаки появляются иногда через месяц, а во многих случаях и через годы эксплуатации сооружений [6,7].

Наиболее распространенным и опасным является взаимодействие между соединениями щелочных металлов цемента и кремнеземом заполнителей. При этом опасность представляют только некоторые разновидности кремнезема. Известен еще один процесс [8], характеризующийся реакцией между щелочами порового раствора и заполнителем в виде доломитизированных известняков, так называемый процесс “раздоломичивания”, при котором происходит расширение твердой фазы и ослабление структуры цементного камня. На этот процесс может накладываться и описанное выше взаимодействие с щелочами активного кремнезема, который может содержаться и в карбонатных породах. И хотя карбонатные породы в большинстве своем щелочестойки, однако некоторые разновидности доломитизированных известняков могут подвергаться коррозии. Реакция “раздоломичивания” в общем виде описывается уравнением:



Учитывая, что в цементном камне всегда присутствует гидроксид кальция, аналогичное действие могут оказывать и некоторые соли натрия и калия. Образующийся карбонат натрия в результате взаимодействия с гидроксидом кальция будет возобновлять содержание в растворе NaOH. Подобная регенерация гидроксида натрия, участвующего в дальнейшей реакции с кристаллами доломита, может привести к образованию гидрокарбонатов и сложных соединений типа гидрокарбонатов магния. Такие реакции нежелательны, поскольку они приводят к деформациям расширения бетона в виде большего объема продуктов реакции, чем исходных компонентов [9].

Чисто осмотические и контракционные явления зачастую также играют свою роль в развитии коррозионных процессов. Известно [10], что цементный камень, а также отдельные продукты его взаимодействия с заполнителями в тонких слоях способны проявлять свойства, характерные для

полупроницаемых перегородок. Если по одну сторону такой перегородки находится раствор какой-либо соли, а по другую сторону - вода или раствор той же соли, но меньшей концентрации, то растворитель будет проникать со стороны менее концентрированного раствора в сторону более концентрированного до тех пор, пока концентрации раствора по обе стороны перегородки не станут равными. В том случае, когда концентрированный раствор находится в замкнутой ячейке, окруженной полупроницаемой пленкой, внутри этой ячейки будет возникать осмотическое давление, стремящееся разорвать ее стенки. Осмотические явления [10-12], например, определяют процессы разрушения бетона за счет реакции взаимодействия щелочей цемента с заполнителями, содержащими кремнезем в активной форме. По данным В.М. Москвина и Г.С. Рояка [5], для борьбы с коррозией подобного типа необходимо, чтобы содержание щелочей в цементах не превышало 0,3% в пересчете на Na_2O . В тех случаях, когда это невозможно, рекомендуется введение в бетон тонкомолотых гидравлических добавок (не менее 15% по отношению к цементу) и регулирование пористости путем введения химических добавок.

Известны следующие рекомендации, предупреждающие проявления щелочной коррозии бетонов:

- необходимо выбирать цемент, соответствующий по составу условиям службы бетона для элементов сооружений, не имеющих испаряющей поверхности;
- при концентрации щелочей до 1-2% следует применять пуццолановые и шлакопортландцементы;
- с увеличением содержания щелочей до 5% можно применять бездобавочный портландцемент, а при более высокой концентрации щелочей необходима дополнительная защита поверхности бетона.

Для бетона, имеющего испаряющую поверхность, следует применять:

- портландцемент;
- предъявлять повышенные требования к плотности бетонов;
- при подборе состава бетона применять добавки, способствующие получению плотных бетонов;
- применять заполнители плотных пород, стойких к воздействию щелочей;
- использовать покрытия, способствующие увеличению водонепроницаемости, и тем самым препятствовать прониканию агрессивной среды в тело бетона.

Теперь о ситуации с заполнителями бетонов в Татарстане. На заводы ЖБИ и РБЗ г. Казани и РТ в качестве заполнителей для производства бетонов поставляются песок, гравий, ПГС и ОПГС с различных месторождений р.Кама. Основные предприятия-поставщики заполнителей следующие:

- “Судоходная компания “Латыпов” (месторождение “Урайское”);



Таблица 1

Дата испытаний	Наименование организации	Содержание растворимого кремнезема, ммоль/л	
		Получено при испытаниях	Требования по ГОСТ 8267-93
1	2	3	4
2.02.2001 г.	Гравий с объекта Ново-Савиновский рынок РБУ фирмы «Оримекс»	135,0	50,0
31.01.2002 г.	Гравий с РБУ фирмы «Оримекс»	137,0	-«-»
18.05.2002 г.	Гравий с РБУ фирмы «КАЙИ-ЛТД»	112,0	-«-»
18.05.2002 г.	Гравий в ОПГС с РБУ «Оримекс»	139,0	-«-»
21.06.2002 г.	Гравий из Набережных Челнов «Волготранс»	158,0	-«-»
27.06.2002 г.	Гравий ЗАО «Судоходная компания «Латыпов»	207,0	-«-»
9.07.2002 г.	Гравий с РБУ КПД-3	159,0	-«-»
9.07.2002 г.	Гравий РБУ ЖБИ КХС	152,0	-«-»
13.08.2002 г.	Гравий в ОПГС месторождения «Красный бор» ПНМ	119,0	-«-»
19.08.2002 г.	Гравий г. Набережные Челны «Гравзавод»	129,0	-«-»
2.10.2002 г.	Гравий с объектов КДСК	143,0	-«-»
1.11.2002 г.	Гравий ПНМ	197,0	-«-»
1.11.2002 г.	Гравий ЗАО «Судоходная компания «Латыпов»	183,0	-«-»
5.02.2003 г.	Гравий с завода КПД-3 (КНМ)	120,0	-«-»
6.02.2004 г.	Гравий месторождения «Урайское» ЗАО «Судоходная компания «Латыпов»	179,0	-«-»
16.08.2004 г.	Гравий в ОПГС с РБУ ЗАО «Казмонолитстрой» (Елабужский карьер)	229,0	-«-»
13.07.2004 г.	Гравий ОАО «Нерудматериалы»	191,4	-«-»
21.12.2004 г.	Гравий 5(3)-20 ПО «Нерудматериалы»	254,0	-«-»
18.03.2005 г.	Гравий ОАО «Комбинат нерудматериалов»	254,0	-«-»

- «Гравзавод» (г. Набережные Челны);
- «Волготранс» (г. Набережные Челны);
- ООО «Чулманречтранс ЛТД» (г. Набережные Челны);
- ПНМ (месторождение «Красный Бор») и др. (Камско-Полянская судоходная компания, Урусинское предприятие нерудных материалов, «Татфлог»).

По данным геологической разведки, представленным в КГАСА ООО «Чулманречтранс ЛТД» (в конце 2003 г.), гравий и ОПГС содержат породы: кремний, кварциты, известняки, песчаники сланцы, которые по ГОСТ 8269.0-97, п. 4.22, табл. 7 относятся к потенциально реакционно-способным (ПРС). По приведенным этим поставщиком ОПГС данным, содержание в ней растворимого кремнезема



колеблется от 132 до 178,2 ммоль/л, что значительно выше допустимого содержания (50 ммоль/л) как в гравии (ГОСТ 8267-93, п.4.8.2, приложение А), так и в песке (ГОСТ 8736-93, п. 4.4.3, приложение А).

Нами выполнен анализ содержания реакционно-способного кремнезема в гравии различных месторождений р. Кама, использованном РБЗ и заводами ЖБИ г. Казани за период 2001-2004 гг. Сведения представлены ЦСЛ "Качество". Определение содержания в гравии реакционно-способного растворимого кремнезема проводилось химическим методом по ГОСТ 8269.0-97 п.4.22.2. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что в период с 2001 по 2005 гг. в гравии Камских месторождений содержание растворимого в щелочах кремнезема колеблется от 112 до 254 ммоль/л, что выше допускаемых значений по ГОСТ 8267-93 (п. 4.8.2., приложение А) в 2,2-5,1 раза и прямо свидетельствует о высокой потенциальной реакционной способности этих заполнителей в цементных бетонах.

Так как количество растворимого в щелочах кремнезема превышает нормативные значения, была проведена оценка возможности проявления щелочной коррозии по ускоренной методике с измерением деформаций расширения (ГОСТ 8269.0-97, п.4.22) в мелкозернистом бетоне на этих заполнителях и цементах, поставляемых в РТ.

Согласно СНиП 2.03.11-85 п.2.14 "Защита строительных конструкций от коррозии" в качестве мер защиты от внутренней коррозии бетона при наличии ПРС пород следует изготавливать бетон на цементах с содержанием щелочных оксидов $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ не более 0,6% в пересчете на Na_2O . Каково же реальное содержание этих оксидов в цементах, применяемых в РТ и поставляемых следующими предприятиями-изготовителями: ОАО "Ульяновскцемент", ОАО "Мордовцемент", ОАО "Вольскцемент", ОАО "Катавцемент".

Согласно приведенным в табл.2 данным содержание в Ульяновском цементе $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в пересчете на Na_2O колеблется от 0,9 до 1,1%, что в среднем составляет 1,0% и выше требований СНиП 2.03.11-85. При этом в цементе с добавкой опоки и шлака (ПЦ 400-Д20) содержание щелочных оксидов выше, чем в бездобавочном цементе (ПЦ 400Д0). Содержание оксида магния в клинкере и ангидрида серной кислоты в цементе соответствует требованиям ГОСТ 10178-85, п.1.5. и п.1.11.

По состоянию на 03.02.2004 г. суммарное среднее содержание щелочных оксидов в пересчете на Na_2O в Мордовском цементе составило:

- ПЦ 400 Д0 – 0,57%;
- ПЦ 500 Д0 – 0,66%;
- ПЦ 400 Д20 – 0,68%.

Таблица 1

Содержание щелочных оксидов в цементах различных заводов

№ пп	Наименование завода	Содержание оксидов, %		
		Na_2O	K_2O	R_2O ($\text{Na}_2\text{O} +$ $0,658\text{K}_2\text{O}$)
1.	Ульяновский цемент			
	ПЦ 400Д0	0,36	0,86	0,93
	ПЦ 400Д20	0,5	0,86	1,07
2.	Мордовский цемент			
	ПЦ 400Д0	0,23	0,52	0,57 (0,6-0,9)*
	ПЦ 400Д20	0,26	0,64	0,68 (0,6-0,9)*
	ПЦ 500Д0	0,3	0,55	0,66 (0,6-0,9)*
3.	Вольский цемент			
	ПЦ 500ДОН	0,4	0,73	0,88
		0,45	0,54	0,81
		0,3	0,61	0,7
4.	Катавский цемент			
	ПЦ500Д0	0,34	0,94	0,98

Примечание: * - колебания в течение года



Результаты измерений деформации образцов-балочек из мелкозернистого бетона, изготовленных на различных цементах с химическими добавками

Марка цемента, завод-изготовитель	Вид и количество химической добавки, %	Деформация расширения, %		Разброс показателей, % (отличие последнего от 3-х предыдущих)
		факт	норматив	
ПЦ-400Д0 Мордовский	0	Еср=0,0416	0,1 [ГОСТ 8269.0-97, СНиП 2.03.11-85], 0,06-0,1 [12]	0,57<15%
ПЦ500Д0 Вольский	0	Еср=0,063		0,78<15%
ПЦ500Д0 Катав-Ивановский	0	Еср=0,036		0,48<15%
ПЦ-400Д20 Ульяновский	0	Еср=0,029		0,098<15%
	УПД-1 (12,5% сухого в-ва от массы цемента)	Еср=0,08		0,42<15%
	Нитриг натрия (10% сухого в-ва от массы цемента)	Еср=0,178		1,31<15%
	Повтор испытаний	Еср=0,164		1,28<15%
	МЛ-2 (0,6% сухого в-ва от массы цемента)+ Нитриг натрия (10% сухого в-ва от массы цемента)	Еср=0,101		1,31<15%
	Лигнопан Б-4 (3% сухого в-ва от массы цемента)	Еср=0,0287		0,15<15%
	Лигнопан Б-4 (4% сухого в-ва от массы цемента)	Еср=0,044		0,21<15%
С-3 (0,7% от массы цемента)	Еср=0,0052			

В среднем, массовая доля щелочных оксидов в цементах ОАО “Мордовцемент” - 0,63%, что незначительно, хотя и выше требований СНиП 2.03.11-85 к цементам для производства бетона с использованием реакционно-способного заполнителя.

В составе клинкера ПЦ 500 Д0-Н производства ОАО “Вольскцемент” массовая доля щелочных оксидов составляет от 0,6 до 0,89%. Повышенное содержание щелочей указывает на возможность проявления щелочной коррозии бетона на ПРС - заполнителях и этом цементе.

Анализ химического состава цемента ПЦ 500 Д0 ОАО “Катавцемент” показывает, что сумма $Na_2O + K_2O = 0,96$, что также выше требований СНиП 2.03.11-85 п.2.14 к цементам на бетонах с ПРС заполнителем.

Таким образом, в основном все цементы, применяемые в Казани и Республике Татарстан, содержат повышенное (более 0,6%) количество щелочных оксидов против требований СНиП 2.03.11-85 (2.14), что в сочетании с ПРС-заполнителями предопределяет возможность проявления щелочной коррозии.



С целью установления полной картины возникновения внутренней коррозии бетона на сырьевых материалах, завозимых в Республику Татарстан, мы провели расширенный объем экспериментальной работы по сравнению с требованием исследования действующих стандартов, но методический ход исследований не изменен.

Результаты исследования щелочной коррозии бетонов на этих цементах с ПРС - заполнителем и модифицирующими добавками различного функционального назначения (также широко используемых в регионе) представлены в табл.3.

Из этих данных следует, что применяемые цементы не вызывают деформаций расширения при щелочной коррозии, превышающих допустимые (0,1%). Однако они есть и могут проявиться в более поздние сроки испытаний (или эксплуатации) бетона. Для оценки кинетики их развития следует провести более длительные (хоты бы годовые) испытания. В то же время часто применяемая противоморозная добавка нитрит натрия вызывает повышенную деформацию расширения. В качестве “подавителя” деформаций расширения при щелочной коррозии проявляют себя следующие добавки: Лигнопан Б-4, УПД-1, МЛ-2 и особенно эффективно суперпластификатор С-3.

Исходя из этих результатов, можно заключить, что применение типового ряда модификаторов бетона может существенно затормозить проявление щелочной коррозии. Поэтому следует расширить исследования в этом направлении в сочетании с применением активных тонкодисперсных минеральных добавок.

Анализ литературы показал, что предотвращение внутренней коррозии бетона может быть достигнуто выполнением комплекса мероприятий, включающих:

- количественную оценку содержания щелочей в цементах;

- определение потенциальной реакционной способности заполнителей для бетона с использованием петрографического и химического методов;

- определение действительной реакционной способности заполнителей с использованием метода измерения деформаций образцов-балочек, изготовленных на портландцементе и исследуемых заполнителях по ускоренному методу ВДИИС;

- изготовление бетона на цементах с нормированным содержанием щелочей;

- производство бетона на специальных цементах: портландцементе с минеральными добавками, шлакопортландцементе, пуццолановом портландцементе;

- введение в бетон активных минеральных тонкодисперсных добавок (кремнеземистых, алюмосиликатных и др.);

- изготовление бетона с ограничением расхода цемента

на 1 м³ бетона в зависимости от содержания щелочей в цементе при введении в состав бетона гидрофобизирующих и газовыделяющих добавок (по специальным нормативам).

Литература

1. Федеральный закон “О техническом регулировании”.
2. Степанова В.Ф. Защита конструкций зданий и сооружений от коррозии - стратегическая задача строительства// Тезисы Международной научно-практической конференции “Защита от коррозии в строительстве и городском хозяйстве” в рамках 3-й Международной специализированной выставки “Антикор-гальваносервис”. М.: Официальный каталог-2005. – С. 60-61.
3. Батраков В.Г. Модификаторы – ключ к решению проблемы долговечности бетона // Тезисы Международной научно-практической конференции “Защита от коррозии в строительстве и городском хозяйстве” в рамках 3-й Международной специализированной выставки “Антикор-гальваносервис”. М.: Официальный каталог -2005. – С. 61-62.
4. Гусев Б.В. Коррозионные процессы и методы борьбы с ними // Тезисы Международной научно-практической конференции “Защита от коррозии в строительстве и городском хозяйстве” в рамках 3-й Международной специализированной выставки “Антикор-гальваносервис”. М.: Официальный каталог –2005. – С. 59-60.
5. Москвин В.М., Рояк Г.С. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем-заполнители. - М.: Изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 210 с.
6. Викторов А.М. Предотвращение щелочной коррозии увлажняемого бетона // Бетон и железобетон, 1986, №8. – С. 38-39.
7. Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Розенталь Н.К. Взаимодействие заполнителей бетона с щелочами цемента и добавок // Бетон и железобетон, 1995, №1. – С. 15-18.
8. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С. и др. Долговечность железобетона в агрессивных средах. М.: Стройиздат, 1990. – С. 76-136.
9. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. – М.: Изд-во “АСВ”, 2003. – 192 с.
10. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. – М.: Стройиздат, 1968. – С. 122-123.
11. Рояк Г.С. Внутренняя коррозия бетона/ Автореф. дис. на соиск. уч. степен. д.т.н. – М.: ЦНИИС, 2003. – 78 с.
12. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1971. – С. 195-203.