

УДК 691.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.181501

Дослідження впливу метакаоліну на процеси самозаліковування структури контактної зони бетонів на основі лужного портландцементу

О. Ю. Ковальчук, О. Г. Гелевера, В. В. Іваничко

Представлено результати порівняльних випробувань реакції «луг – активний кремнезем» у традиційному портландцементі та лужному портландцементі з добавкою метакаоліну. Дослідження базуються на вивченні процесів структуроутворення цементів у контактній зоні «цементний камінь – базальт».

Результати досліджень дозволяють зробити висновок, що динаміка процесу взаємодії реакції «луг – кремнезем» у цементах може мати конструктивний та деструктивний характер. Це залежить від вмісту компонентів, що здатні до активної взаємодії з лугами у присутності реакційно здатного кремнезему. Так звані «конструктивні» процеси супроводжуються зв'язуванням продуктів корозії під час формування лужних гідроалюмосилікатів. Результати досліджень було використано як основу для розробки механізму запобігання реакції «луг – активний заповнювач» у бетонах на основі лужного цементу шляхом введення до складу цементу додаткової кількості матеріалів, що містять активний алюміній, зокрема, метакаоліну.

Дослідження показали, що введення добавки метакаоліну дозволяє ефективно регулювати процеси структуроутворення у контактній зоні «цементний камінь – активний кремнезем», змінюючи характер новоутворень. Встановлено механізм протікання процесу лужної корозії активного заповнювача у присутності метакаоліну, згідно із яким метакаолін вступає у реакцію із швидкістю мікрокремнезема, забезпечуючи дуже швидке зв'язування іонів Na^+ та K^+ . Силікатний гель лужних металів зв'язується у нерозчинні цеолітоподібні новоутворення та гібридні гідроалюмосилікати. Останні, будучи стійкими структурами, ущільнюють та зміцнюють контактну зону шляхом підвищення її мікротвердості та міцності.

Досліджено власні деформації усадки (розширення) розроблених композицій бетонів на основі традиційного та лужного портландцементів. Показано, що введення добавки метакаоліну до складу системи дозволяє зменшити показники розширення системи з 0.44 до 0.01 мм/м, забезпечуючи таким чином збереження бездефектної структури цементного каменю і бетону та підвищує довговічність бетону

Ключові слова: лужний цемент, реакція «луг – заповнювач» (AAR), реакція «луг – кремнезем» (ASR), контактна зона

1. Вступ

Перші згадки про реакційну здатність лугів, що містяться у різних матеріалах, відносяться до 1916 р., коли було повідомлено про реакцію між польовим

шпатом та карбонатом натрію, що призвело до формування. Деградацію бетону внаслідок цієї реакції між лугами, що містились у цементі, та деякими природними заповнювачами вперше було зафіксовано у США. У 1922 р. подібний випадок трапився у New River Hydropower Station (Virginia, USA) після лише десяти років після зведення. У 1940 р. опубліковано результати досліджень [1], де було зафіксовано "лужну реакцію" (реакцію луг – заповнювач, AAR) внаслідок використання опаломістких фракцій заповнювача для зведення дамби у Каліфорнії. Ці випадки ініціювали велику кількість досліджень, що проводились у США, з метою виявлення причин та вживання відповідних заходів.

У 1947 була описана реакція між лугами та силікатною кислотою (лужно – кремнеземиста реакція, ASR) [2]. За декілька років, у 1952, ця реакція була описана у США [3]. Приведені дослідження лише описували наявність проблеми, не пропонуючи натомість варіантів її розв'язання.

Питання вивчення процесів взаємодії лугів зі складів цементу із реакційно здатними заповнювачами у сучасному світі залишаються актуальними та набувають особливого значення. Запаси кондиційних, так званих «інертних», заповнювачів стрімко використовуються. Водночас, на ринку пропонується велика кількість матеріалу за зниженою ціною, що при перевірці містить у своєму складі реакційно здатні компоненти. Проблема в тому, що більшість виробників будівельних матеріалів при проведенні приймального контролю не приділяють увагу глибокому аналізу характеристик заповнювача. Тільки визначають фракційний склад та вологість. Це призводить до того, що ризики отримання неякісної бетонної суміші зростають у рази. Ще однією проблемою протікання лужної корозії заповнювача є те, що деструктивні процеси проявляються не одразу, а через деякий час, коли конструкція вже знаходиться у стадії експлуатації і її заміна є дуже складною і коштовною операцією. Ефективних підходів для відновлення характеристик бетонної конструкції, що зазнала лужної корозії заповнювача, на сьогоднішній день не існує.

Актуальність роботи у запропонованому напрямку полягає в тому, що збільшення питомої частки некондиційних заповнювачів на ринку будівельних матеріалів несе суттєві загрози життю людей та функціонуванню економіки. Тому питання нівелювання зазначених загроз на технологічному рівні є надзвичайно актуальним та важливим.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Результати експериментальних досліджень реакції «луг – активний заповнювач», що було проведено різними виконавцями [4], дозволяють сформулювати основи механізму протікання реакції AAR:

– цемент як такий [5], добавки у бетон [6] та зовнішнє агресивне середовище [7] є джерелами лугів [8];

– припустимий вміст лугів у портландцементі (перерахований на Na_2O –еквівалент ($\text{Na}_2\text{O}+0.658 \text{K}_2\text{O}$)) обмежується величиною $\leq 0.6 \%$ [9];

– у випадку застосування змішаних цементів цей показник може сягати 2% [10];

– процес розширення супроводжується осмотичним тиском, який створюється в'язко-текучим (пластичним) гелем силікатів лужних металів, що утворюються внаслідок процесу реакції [11]. Гель працює як напівпроникна мембрана, через яку іони OH^- , K^+ , Na^+ можуть проникати до поверхні реакції – активного заповнювача [12]. Спочатку силікати лужних металів вкривають оточуючий поровий простір, і тільки після цього з'являється тиск розширення [13];

– важливу роль у описаних процесах відіграє присутність вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у цементному камені, який спочатку підвищує проникність мембрани [14]. Надалі це сприяє утворенню додаткової кількості лугів внаслідок обмінних реакцій $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та солями лужних металів. Такі солі були введені до складу бетону із різноманітними добавками (пластифікаторами [15], прискорювачами тверднення, протиморозними добавками, тощо) [16];

– мінімізація ефекту розширення досягається шляхом введення до складу цементу різноманітним активних мінеральних добавок. Ці добавки можуть бути як вторинного [17], так і вулканічного походження (вапняку із вмістом аморфного кремнезему [18], цеолітів [19], перліту, туфу, тощо [20]).

Також вони можуть бути вироблені людиною (паливні золи, металургійні шлаки, мікрокремнезем, тощо) [21]. Проте, приведені дослідження також містили певні недоліки. Ефект застосування таких добавок базується в основному на їх реакційній здатності по відношенню до гідроксидів лужних металів [22]. Це сприяє рівномірному розподіленню продуктів реакції у бетоні, таким чином запобігаючи небезпечним атакам лугів на крупний реакційно-здатний заповнювач. По-друге, пуцоланові добавки зв'язують вільні іони Ca^{2+} . Це сприяє зниженню відношення CaO до SiO_2 та стабілізує зв'язування Na^+ та K^+ при формуванні C-S-H . Таке бачення механізму ASR було прийнято науковцями протягом багатьох років як основа для розробки рекомендацій з запобігання шкідливих наслідків реакції. Проте це не дозволяло обґрунтувати використання нових цементів (лужноактивованих зольних та шлакових цементів, геоцементів, геополімерів, лужних портландцементів, тощо), у яких вміст лугів значно вищий, ніж у традиційних цементах [23]. В той самий час, необхідність застосування нових цементів обумовлюється сучасним станом розвитку людства, браком корисних копалин та необхідністю зменшення екологічного навантаження від промисловості.

Тим не менше, відомі спроби пояснення процесів корозії активних заповнювачів у присутності лугів не тільки з точки зору кількісного вмісту лугів та вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Так, у [24] вивчали роль Al_2O_3 , що виникав як результат розчинення фельдшпатоїду, та встановили, що із збільшенням відношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ у ААР змінюється її характер у напрямку з деструктивного на конструктивний. Ці результати підтверджуються роботою [25].

У розвиток проведених робіт, у роботі [26] було зроблено висновок про менш шкідливий вплив лугів у випадку, коли скловидний шлак додається до портландцементу. Це може бути пояснено не тільки нижчою проникністю цементних паст, але й також здатністю шлаку зв'язувати іони лужних металів у нерозчинні гідроалюмосилікати [27]. На це вказує показує можливість утворення у контактній зоні лужних або гібридних лужно-лужноземельних гідроа-

люмосилікатів залежно не тільки від типу заповнювача, але й складу алюмосилікатної складової лужних [28].

Було зроблено висновок, що регулюючи вміст Al_2O_3 у складі цементу шляхом введення добавок, що містять активний Al_2O_3 , можливо запобігти деструктивному характеру реакції ASR у бетонах [29]. Це може бути використано також і для лужного портландцементу [30].

Таким чином, аналіз літературних джерел засвідчив важливість проблеми лужної корозії заповнювача у бетоні та показав, що проблеми співпраці активного заповнювача та лужних цементів досліджені недостатньою мірою. Існуюча теорія щодо механізму корозії не допускає використання альтернативних цементів. Відзначено теоретичну можливість уникнення такої проблеми шляхом використання добавок, що містять сполуки алюмінію. Це дозволить уникнути процесів лужної корозії заповнювача у реальних конструкціях, оскільки реакція буде спрямована не на руйнування цементного каменю, а на його ущільнення та зміцнення. Також важливим питанням, що досі не висвітлено, є встановлення та обґрунтування нового, принципового відмінного механізму протікання реакції «луг – активний кремнезем» у присутності мета каоліну, що відкриває можливість використання нетрадиційних цементів.

3. Мета і завдання дослідження

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни структури контактної зони та процесів самозаліковування бетонів на основі лужного портландцементу з використанням активних заповнювачів. Це дасть можливість прогнозування розвитку деструктивних процесів та їх запобігання шляхом вживання технічних та технологічних заходів.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- провести порівняльні дослідження задля визначення специфіки протікання процесів корозії «луги – реакційно здатні заповнювачі», що має місце у бетонах, що зроблені із використанням традиційного та лужного портландцементів;
- вивчити можливість запобігання деструктивним процесам бетону із підвищеним вмістом лугів шляхом введення до цементної композиції добавок, що містять Al_2O_3 , зокрема, метакаоліну;
- дослідити деформації усадки розроблених композицій.

4. Матеріали та методи досліджень зміни контактної зони та властивостей лужних бетонів

Під час проведення досліджень в якості алюмосилікатного компоненту лужного портландцементу використовували традиційний портландцемент (OPC), що відповідав класу за міцністю 42.5N (згідно із класифікацією EN 197-1:2011 IDT). Питома поверхня портландцементу становила 320...350 м²/кг за приладом Блейна.

З метою вивчення реакції ASR в якості реакційно здатного заповнювача використовували природний базальт. Скляні стержні, відлиті із базальтового розплаву, було використано для моделювання та вивчення ASR у контактній зоні бетону.

У якості лужних компонентів досліджуваних цементів використовували силікат натрію у формі розчину із силікатним модулем $M_s=2.87$ та густиною $\rho=1300 \text{ кг/м}^3$.

У якості активної мінеральної добавки було використано метакаолін. Вміст добавки метакаоліну становив 15 % за масою цементу. Питома поверхня метакаоліну становила $1860 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Хімічний склад сировинних матеріалів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

	Вміст оксидів, % за масою									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI
Природний базальт	50.2	14.0	6.34	0.24	8.35	6.60	0.71	2.27	0.08	0.55
Скляні стержні	50.0	15.3	6.23	0.30	9.21	5.58	0.77	2.18	0.15	–
Портландцемент	21.8	5.3	4.9	–	65.9	11.1	0.22		0.99	0.20
Метакаолін	55.1	35.4	4.27	–	3.01	0.92	–	–	0.28	0.07

Контактна зона цементу із заповнювачем та «цементний камінь – базальтовий стержень» вивчали із застосуванням скануючого електронного мікроскопу-аналізатору РЕММА-101А (Україна). Для дослідження транзитної зони готували спеціальні шліфи шляхом зрізання тонкого перерізу матеріалу із наступним напиленням міддю. Крім того, вивчали розподіл хімічних елементів у контактній зоні шляхом використання мікроаналізатору мікроскопу РЕММА-101А.

Дослідження продуктів гідратації у контактній зоні «цементний камінь – базальтовий стержень» виконували із застосуванням рентгенофазового аналізу на автоматизованому дифрактометрі XRD-6000 (Shimadzu, Японія). Застосовували CuK α -випромінювання з довжиною хвилі $1,54 \text{ \AA}$ і дуговий графітовий монохроматор; напруга в трубці 40 кВ, струм 30 мА; режим безперервного сканування відбувався зі швидкістю $1,2^\circ/\text{хв.}$; кутовий діапазон досліджень (2θ) від 5° до 90° ; швидкість обертання зразка – 30 об./хв. Дифрактограми розшифровували за допомогою бази даних ICCD PDF2+ – 2003 (The International Centre for Diffraction Data,) та програмного забезпечення Match V.1.9a (Crystal Impact). Моделі для вивчення контактної зони готували із співвідношенням об'єму силікату натрію до вмісту цементу=0.4. Вміст лугів (Na₂O+K₂O) у складі цементу становив 4.42 % за масою.

Визначення міцності та деформативних властивостей виконували на бетонних балочках розміром $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$ (цемент: дроблений базальтовий камінь=1:2 за масою). Відношення об'єму силікату натрію до вмісту цементу становило 0.45 та вміст Na₂O+K₂O – 4.92 % за масою. Після 2 днів бетонні балочки розпалублювали та поміщали для подальшого тверднення у термостат з параметрами $T=38^\circ\text{C}$ та відносною вологістю R.H. близько 100 %.

Вимірювання лінійних деформацій виконували із використанням цифрових індикаторів типу ІЧ-10 із точністю вимірювання до 0.01 мм на стандартизо-

ваному приладі на зразках розміром 40×40×160 мм. Базові показники знімали у віці 2 доби після моменту розопалублення. Умови зберігання були аналогічні таким, що використовували для визначення міцності.

5. Результати досліджень зміни контактної зони та властивостей досліджуваних бетонів

5.1. Дослідження зміни міцнісних та деформативних характеристик

Результати зміни міцнісних характеристик та деформацій зразків представлено у табл. 2.

Як видно із аналізу представлених даних, величина деформацій розширення зразків має тенденцію до зниження із введенням до складу цементної композиції активного Al_2O_3 у складі метакаоліну. Активний Al_2O_3 активно приймає участь у процесах формування структури у контактній зоні «цементний камінь – заповнювач». Такий висновок також підтверджується результатами фізико-хімічного аналізу модельної системи «цементний камінь – базальтовий стержень».

Таблиця 2
Міцність та усадка зразків

№	Склад цементу	Міцність при стиску/згині, МПа, після, діб					Деформації усадки (-)/розширення (+), мм/м, після, діб				
		28	90	180	270	360	28	90	180	270	360
1	Портландцемент+H ₂ O	72.3	74.3	74.0	75.3	73.0	-0.4	-0.1	-0.0	+0.0	+0.4
		7.3	10.3	10.0	8.9	8.1	1	8	2	6	4
2	Портландцемент+H ₂ O+МК	67.0	64.2	66.8	67.7	67.0	-0.1	-0.1	-0.0	-0.0	+0.1
		6.4	7.1	7.0	6.8	6.9	6	0	6	2	0
3	Портландцемент+SS	80.3	109.7	133.3	132.8	130.3	-0.2	+0.0	+0.2	+0.2	+0.3
		7.1	6.7	6.3	6.2	6.5	0	9	1	8	0
4	Портландцемент+SS+МК	104.4	119.8	127.2	130.7	131.0	-0.1	-0.1	-0.0	-0.0	-0.0
		6.3	7.2	7.5	7.4	7.6	9	0	8	3	1

Примітка: SS – силікат натрію з $M_s=2.87$ та $\rho=1300$ кг/м³; МК – добавка метакаоліну – 15 % від маси цементу.

5.2. Фізико-хімічні дослідження мікроструктури цементного каменю

Приймаючи до уваги результати рентгенофазового аналізу, досліджено фазовий склад гідратних дисперсій у контактній зоні бетону на основі цементу складу № 1 (табл. 2) представлений на рис. 1, Крива 2. Фазовий склад представлено наступними продуктами реакції: C_6S_3H ($6CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$) ($d=0.335$; 0.284; 0.246; 0.237; 0.225; 0.180 нм), C_2SH ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) ($d=0.284$; 0.270; 0.246; 0.190; 0.180 нм), C_3S_2H ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) ($d=0.56$; 0.284; 0.184 нм). Також зафіксовано рефлекси, що відповідають $Ca(OH)_2$ ($d=0.487$; 0.311; 0.261; 0.193; 0.18 нм), $CaCO_3$ ($d=0.303$; 0.229; 0.21; 0.193; 0.188 нм). Також відмічено слабкі рефлекси, що відносяться до C_2AH_4 ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$) ($d=0.717$; 0.376; 0.266;

0.258; 0.246 нм). Рентгеноаморфна фаза кальцій-силікатного гелю, який може утворюватись у контактній зоні та послаблювати її [16], зафіксовано не було.

Однак, виходячи із розподілу елементів у контактній зоні та приймаючи до уваги відносно високий рівень розширення (+0.44 мм/м), така вірогідність може існувати. Такий висновок підтверджується значною мірою збільшенням вмісту Са та Si у контактній зоні (рис. 2). Як видно на мікрофотографіях (рис. 2, а), контактна зона не є «гострою» та чистою, підтверджуючи таке припущення.

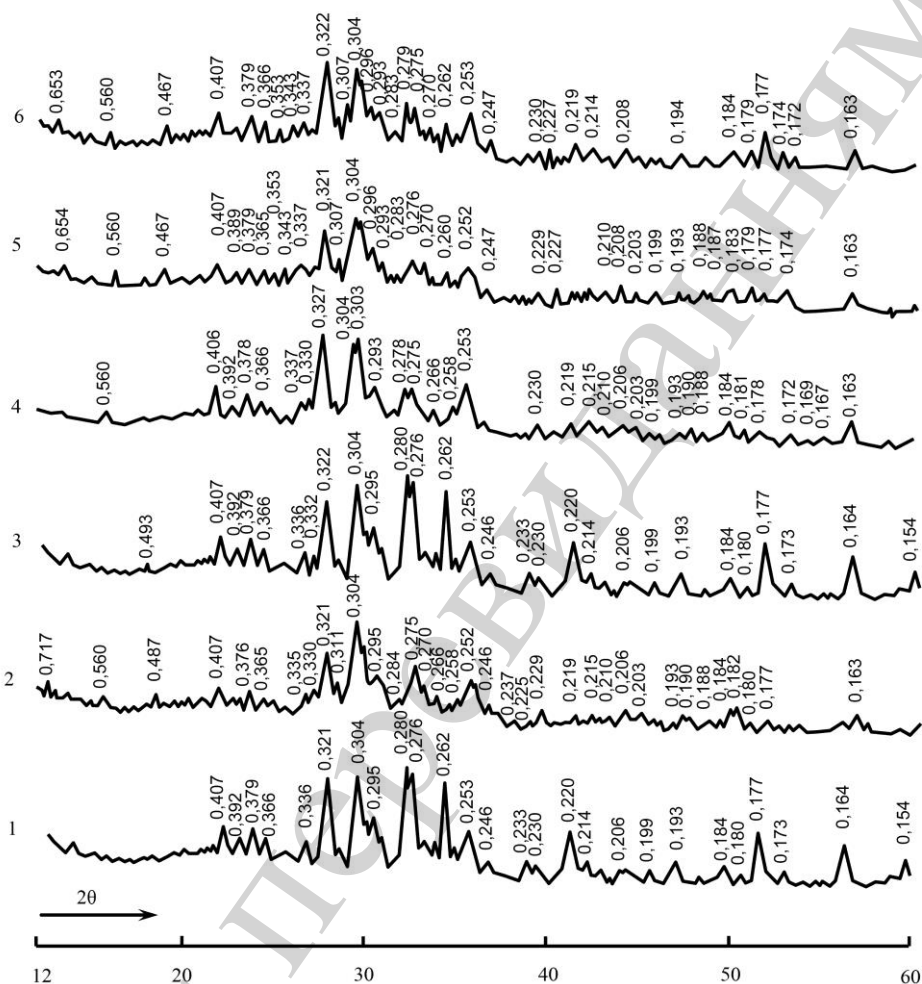


Рис. 1. Дифрактограми контактної зони модельної системи «цементний камінь – базальтовий стержень». Склад цементу: 1 – «Портландцемент+базальтовий стержень» до гідратації; 2 – «Портландцемент+базальтовий стержень+вода» після гідратації; 3 – «Портландцемент+метакаолін+базальтовий стержень» до гідратації; 4 – «Портландцемент+метакаолін+базальтовий стержень+вода» після гідратації; 5 – «Портландцемент+базальтовий стержень+силікат натрію» після гідратації; 6 – «Портландцемент+metakaolin+базальтовий стержень+силікат натрію» після гідратації

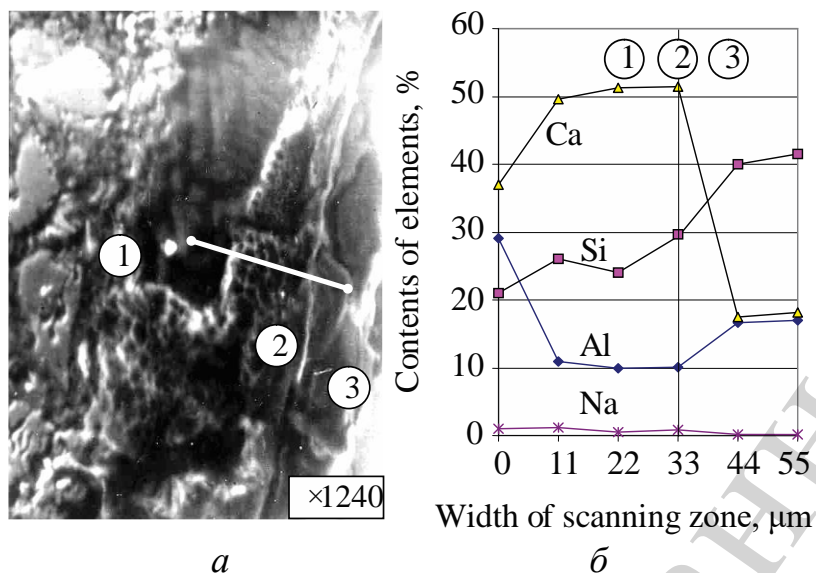


Рис. 2. Модельна система «цементний камінь – базальтовий стержень»: *a* – мікрофотографії; *б* – розподіл елементів у контактній зоні; 1 – цементний камінь; 2 – контактна зона; 3 – базальтовий стержень. Склад цементу: «портландцемент+вода»

Використання лужного портландцементу (табл. 2, склад № 3) призводить до зміни фазового складу новоутворень моделі у контактній зоні (рис. 1, крива 5). Отже, гідратація цементу має тенденцію до поглиблення, що видно з меншої інтенсивності початковий дифракційних ліній. Має місце перерозподіл складу новоутворень у напрямку синтезу більш низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH(I) ($d=0.283; 0.270; 0.247; 0.179$ нм) та тоберморіту ($d=0.56; 0.307; 0.299; 0.283; 0.227; 0.208; 0.183$ нм). Лінії, що відносяться до $\text{Ca}(\text{OH})_2$, повністю відсутні. Вміст Ca^{2+} та Si^{4+} у контактній зоні різко знижується, натомість вміст Al^{3+} та Na^+ дещо підвищується (рис. 3). Це дозволяє зробити висновок про синтез натрієвих та змішаних натрій-кальцієвих гідроалюмосилікатів, що підтверджується результатами дифрактограм (рис. 1). Лінії, що відносяться до $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=0.56; 0.343; 0.293; 0.252; 0.174$ нм) та $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x10\text{SiO}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d=0.654; 0.467; 0.353; 0.283; 0.270$ нм) чітко ідентифікуються на кривій 5.

Розширення контактної зони за рахунок формування вищезгаданих продуктів гідратації чітко спостерігається на мікрофотографіях. Тому, приймаючи до уваги результати визначення фізико-механічних властивостей, спостерігається конструктивний характер корозії контактної зони «цементний камінь – базальтовий стержень». Введення добавки метакаоліну до традиційного портландцементу (OPC) без лужної активації (табл. 2, склад № 2) визнано неефективним, оскільки не впливає суттєво на дифракційну картину (рис. 1, крива 4). Водночас, як видно на рис. 4, вміст іонів Ca^{2+} та, відповідно, іонів гідроксиду має тенденцію до зниження у контактній зоні. Це усуває значною мірою ризик розвитку у контактній зоні корозійних процесів, що мають шкідливі руйнівні наслідки.

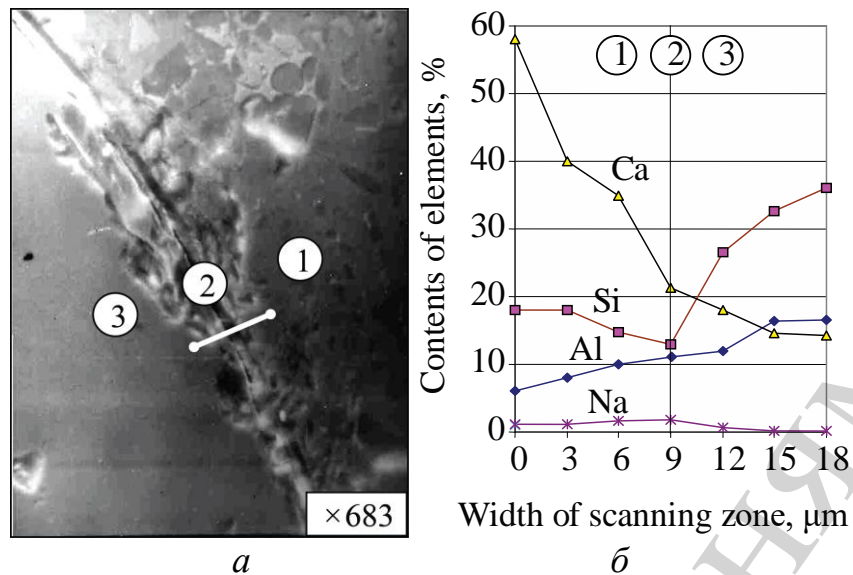


Рис. 3. Модельна система «цементний камінь – базальтовий стержень»: *a* – мікрофотографії; *б* – розподіл елементів у контактній зоні; 1 – цементний камінь; 2 – контактна зона; 3 – базальтовий стержень. Склад цементу: «Портландцемент+силікат натрію ($M_s=2.87$, $\rho=1300$ кг/м³)

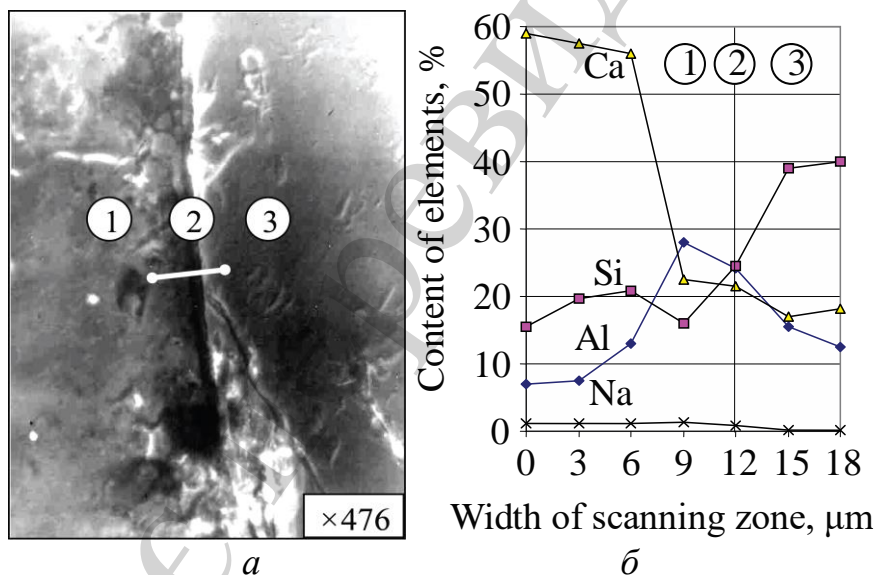


Рис. 4. Модельна система «цементний камінь – базальтовий стержень»: *a* – мікрофотографії; *б* – розподіл елементів у контактній зоні; 1 – цементний камінь; 2 – контактна зона; 3 – базальтовий стержень. Склад цементу: «Портландцемент+метакаолін+вода»

Це добре корелює із чистою (не дифузійованою) контактною зоною (рис. 3). Так само це підтверджуються даними [37], згідно із якими присутність активного алюмінію у складі портландцементного каменю знижує відносну концентрацію лугів у поровій рідині. У присутності лугів не можна виключати адаптивної трансформації глинистих мінералів у контактній зоні у більш стабільні цеолітоподібні новоутворення. Введення метакаоліну до складу лужного портландцементу

(табл. 2, склад № 4) сповільнює практично до нуля корозію базальтового стержня. Лінія контакту на мікрофотографіях гостра і чітка (рис. 5).

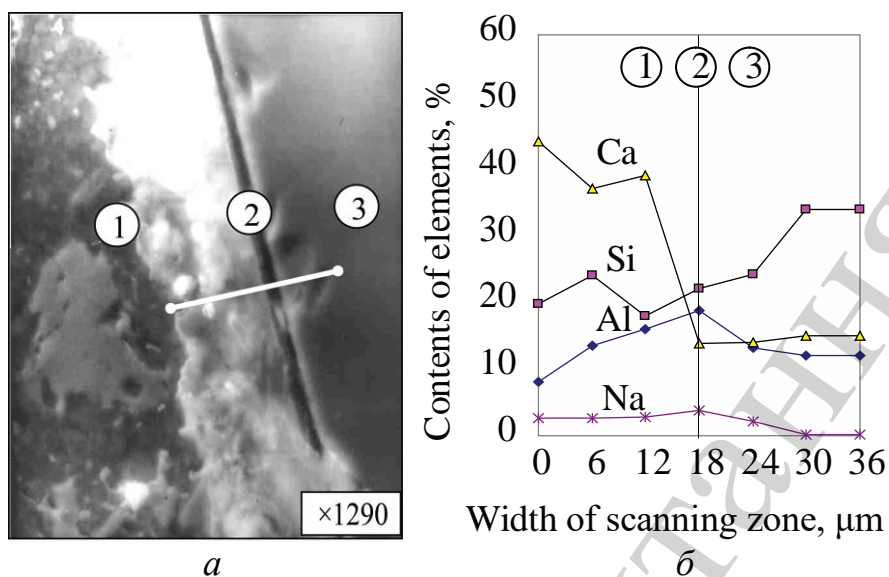


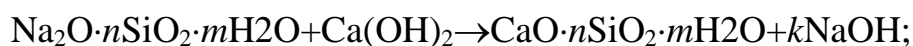
Рис. 5. Модельна система «цементний камінь – базальтовий стержень»: *a* – мікрофотографії; *б* – розподіл елементів у контактній зоні; 1 – цементний камінь; 2 – контактна зона; 3 – базальтовий стержень. Склад цементу: «портландцемент+меткаолін+силікат натрію ($M_s=2.87$, $\rho=1300$ кг/м³)»

Зафіксовано цеолітоподібні продукти типу $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=0.569$; 0.343 ; 0.293 ; 0.251 ; 0.174 нм), $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=0.653$; 0.587 ; 0.436 ; 0.286 ; 0.219 нм), $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x10\text{SiO}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d=0.654$; 0.467 ; 0.353 ; 0.285 ; 0.269 нм). Вони чітко ідентифікуються на дифрактограмах (рис. 1, крива б), що підтверджується збільшенням вмісту Al^{3+} та Na^+ та зниженням вмісту Ca^{2+} у контактній зоні (рис. 5). В результаті протікання вищеписаних процесів деформації бетону знижуються до рівня 0.01 мм/м.

6. Обговорення результатів досліджень зміни контактної зони та властивостей досліджуваних бетонів

Отримані експериментальні дані зміни експлуатаційних характеристик (табл. 2) та складу новоутворень, що було встановлено за результатами фізико-хімічних досліджень мікроструктури цементного каменю, дозволили висунути припущення про механізм реакції «луг – активний кремнезем – меткаолін» (рис. 6):

1 – утворення лужних іонів чи їх введення ззовні та дифузія до місця реакції:



2 – утворення силікатного гелю лужних металів: $2\text{NaOH} + \text{аморфний SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$;

3 – добавка метакаоліну: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

4 – утворення лужних та лужно-лужно-земельних (гібридних) гідроалюмосилікатів:

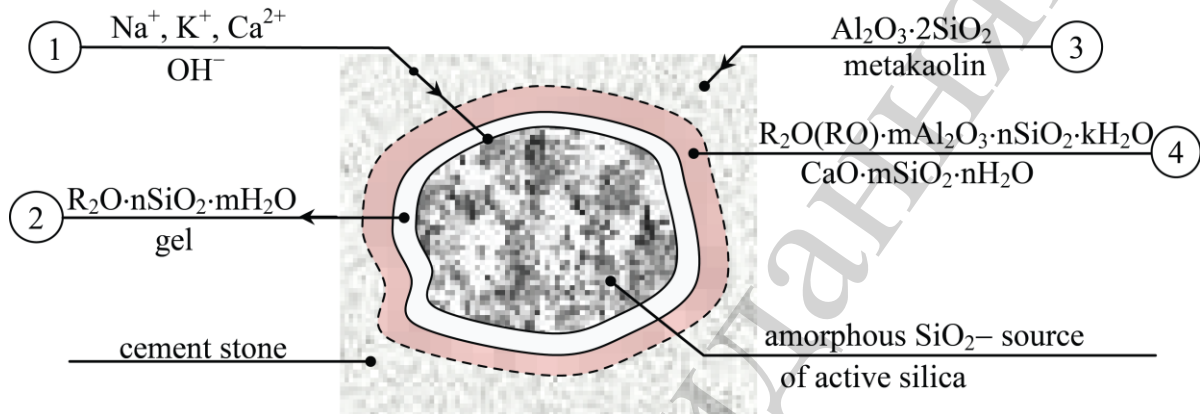
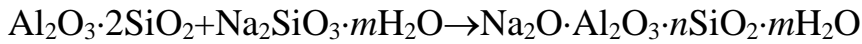
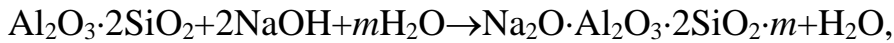


Рис. 6. Схематичне зображення протікання «луг – активний кремнезем – метакаолін»

Порівняння традиційного механізму реакції заповнювачів у присутності лугів [31] із запропонованим дозволяє відмітити певні відмінності. Процес структуроутворення у традиційних композиціях характеризується утворенням зовнішньої зони контакту плівки. Ця плівка складається з гідросилікатів кальцію та гелю лужних металів, що здатні набрякати/розширюватися під цією плівкою і створювати напруження/деформації в бетоні (деструктивний процес). У цементах, що модифіковані метакаоліном, завдяки реакції між метакаоліном та лугами, концентрація іонів OH^- , Na^+ та K^+ може знижуватись до некритичних значень, і, як наслідок, бетон не має розширення. Внаслідок пуцоланової реакції споживається велика кількість портландиту, що сприяє запобіганню реакції AAR.

Метакаолін вступає у реакцію із швидкістю мікрокремнезема [32], забезпечуючи дуже швидке зв'язування Na^+ та K^+ . Кремнієвий гелю лужних металів зв'язується у нерозчинні цеолітоподібні новоутворення та гібридні гідроалюмосилікати. Останні, будучи стійкими, ущільнюють та зміцнюють контактну зону шляхом підвищення її мікротвердості та міцності (так зване, самозаліковування структури).

Проведені дослідження розкривають сутність протікання процесів лужної корозії заповнювача як у системі традиційного портландцементу, так і лужного портландцементу. Отримані результати дозволили запропонувати новий механізм протікання такої корозії та методи управління нею для різних в'язучих

систем. Це усуває недоліки традиційних підходів, які пов'язані з існуючою проблемою використання нетрадиційних цементів.

Отримані закономірності можуть бути із невеликим коригуванням розповсюджені на процеси корозії різних видів активних заповнювачів.

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на виявлення впливу композиційного складу лужних цементів на процеси протікання лужної корозії заповнювача. Крім того, потрібно буде дослідити можливість управління корозією вже затверділого цементного каменю.

7. Висновки

1. Проведено порівняльні дослідження задля визначення специфіки протікання процесів корозії «луги – реакційно здатні заповнювачі», що має місце у бетонах, що зроблені із використанням традиційного та лужного портландцементів. Показано, що використання лужного портландцементу характеризується у 3–4 рази меншою усадкою штучного каменю порівняно із традиційним портландцементом та значно вищими показниками міцності (більше 100 МПа) у довготривалій перспективі. Встановлено особливості протікання процесів корозії активного заповнювача залежно від виду та складу цементної системи. Найбільш ефективним з точки зору міцності є використання як лужного компонента силікату натрію. Водночас, такі системи характеризуються підвищеними показниками усадки.

2. Вивчено можливість запобігання деструктивним процесам у бетоні із підвищеним вмістом лугів шляхом введення до цементної композиції метакаоліну. Показано, що введення добавки мета каоліну у кількості 15 % на заміну частини цементу дозволяє регулювати процеси структуроутворення у контактній зоні «цементний камінь – активний кремнезем», змінюючи характер новоутворень у бік створення стабільних цеолітоподібних новоутворень та гібридних гідроалюмосилкатів.

3. Досліджено деформації усадки розроблених композицій на основі традиційного та лужного портландцементів. Показано, що введення метакаоліну дозволяє зменшити показники розширення системи з 0.44 до 0.01 мм/м, забезпечуючи таким чином збереження бездефектної структури цементного каменю і бетону.

Література

1. Stanton, T. E. (1940). Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. *J. Amer. Soc. Eng.*, 66 (10), 1781–1811.
2. Bredsdorf, P., Idorn, G., Kjaer, A., Plum, N., Poulsen, E. (1960). Chemical reaction involving aggregate. In: *Proc. IV Int. Sym. Chem. Cem. II*, 749–783.
3. Köhl, H. (1951). *Zement-Chemie: Die Erhärtung und die Verarbeitung der hydraulischen Bindemittel*. Vol. 3. Verlag Technik.
4. Kovalchuk, O., Grabovchak, V., Govdun, Y. (2018). Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions. *MATEC Web of Conferences*, 230, 03007. doi: <https://doi.org/10.1051/matecconf/201823003007>
5. Pluhin, O., Plugin, A., Plugin, D., Borziak, O., Dudin, O. (2017). The effect of structural characteristics on electrical and physical properties of electrically

conductive compositions based on mineral binders. MATEC Web of Conferences, 116, 01013. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711601013>

6. Runova, R., Gots, V., Rudenko, I., Konstantynovskiy, O., Lastivka, O. (2018). The efficiency of plasticizing surfactants in alkali-activated cement mortars and concretes. MATEC Web of Conferences, 230, 03016. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003016>

7. Kochetov, G., Prikhna, T., Kovalchuk, O., Samchenko, D. (2018). Research of the treatment of depleted nickel-plating electrolytes by the ferritization method. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3 (6 (93)), 52–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133797>

8. Kawamura, M., Kodera, T. (2005). Effects of externally supplied lithium on the suppression of ASR expansion in mortars. Cement and Concrete Research, 35 (3), 494–498. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.032>

9. Omelchuk, V., Ye, G., Runova, R., Rudenko, I. I. (2018). Shrinkage Behavior of Alkali-Activated Slag Cement Pastes. Key Engineering Materials, 761, 45–48. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.45>

10. Lu, D., Mei, L., Xu, Z., Tang, M., Fournier, B. (2006). Alteration of alkali reactive aggregates autoclaved in different alkali solutions and application to alkali–aggregate reaction in concrete. Cement and Concrete Research, 36 (6), 1176–1190. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.01.008>

11. Bondarenko, O., Guzii, S., Zaharchenko, K., Novoselenko, E. (2015). Development of protective materials based on glass- and slag-containing portland cement structures. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6 (11(78)), 41–47. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.56577>

12. Krivenko, P., Drochytka, R., Gelevera, A., Kavalerova, E. (2014). Mechanism of preventing the alkali–aggregate reaction in alkali activated cement concretes. Cement and Concrete Composites, 45, 157–165. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.10.003>

13. Feng, X., Thomas, M. D. A., Bremner, T. W., Balcom, B. J., Folliard, K. J. (2005). Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review. Cement and Concrete Research, 35 (9), 1789–1796. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.013>

14. Alonso, M. M., Pasko, A., Gascó, C., Suarez, J. A., Kovalchuk, O., Krivenko, P., Puertas, F. (2018). Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices. Construction and Building Materials, 159, 745–754. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.119>

15. Runova, R. F., Kochevyh, M. O., Rudenko, I. I. (2005). On the slump loss problem of superplasticized concrete mixes. In: Proceedings of the International Conference on Admixtures - Enhancing Concrete Performance, 149–156.

16. Stark, J., Freyburg, E., Seyfarth, K., Giebson, C., Erfurt, D. (2010). 70 years of ASR with no end in sight? (Part 2). ZKG International, 63 (5), 55–70.

17. Krivenko, P., Petropavlovskiy, O., Kovalchuk, O., Lapovska, S., Pasko, A. (2018). Design of the composition of alkali activated portland cement using mineral additives of technogenic origin. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4 (6 (94)), 6–15. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140324>

18. Borziak, O., Chepurna, S., Zidkova, T., Zhyhlo, A., Ismagilov, A. (2018). Use of a highly dispersed chalk additive for the production of concrete for transport structures. *MATEC Web of Conferences*, 230, 03003. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003003>
19. Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Kruts, T., Horpynko, O., Geviuk, I. (2018). Design of Rapid Hardening Quaternary Zeolite-Containing Portland-Composite Cements. *Key Engineering Materials*, 761, 193–196. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.193>
20. Krivenko, P., Kovalchuk, O., Pasko, A. (2018). Utilization of Industrial Waste Water Treatment Residues in Alkali Activated Cement and Concretes. *Key Engineering Materials*, 761, 35–38. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.35>
21. Ramachandran, V. S. (1998). Alkali-aggregate expansion inhibiting admixtures. *Cement and Concrete Composites*, 20 (2-3), 149–161. doi: [https://doi.org/10.1016/s0958-9465\(97\)00072-3](https://doi.org/10.1016/s0958-9465(97)00072-3)
22. Krivenko, P. V., Guzii, S. G., Bondarenko, O. P. (2019). Alkaline Aluminosilicate Binder-Based Adhesives with Increased Fire Resistance for Structural Timber Elements. *Key Engineering Materials*, 808, 172–176. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.808.172>
23. Kropyvnytska, T., Semeniv, R., Ivashchyshyn, H. (2017). Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures. *MATEC Web of Conferences*, 116, 01007. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711601007>
24. Hüniger, K.-J. (2007). The contribution of quartz and the role of aluminum for understanding the AAR with greywacke. *Cement and Concrete Research*, 37 (8), 1193–1205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.05.009>
25. Ramlochan, T., Thomas, M., Gruber, K. A. (2000). The effect of metakaolin on alkali–silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*, 30 (3), 339–344. doi: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00261-6](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00261-6)
26. Shehata, M. H., Thomas, M. D. A., Bleszynski, R. F. (1999). The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29 (12), 1915–1920. doi: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00190-8](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00190-8)
27. Labrincha, J., Puertas, F., Schroyers, W., Kovler, K., Pontikes, Y., Nuccetelli, C. et. al. (2017). From NORM by-products to building materials. *Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction*, 183–252. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102009-8.00007-4>
28. Krivenko, P., Petropavlovskyi, O., Kovalchuk, O. (2018). A comparative study on the influence of metakaolin and kaolin additives on properties and structure of the alkali-activated slag cement and concrete. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (91)), 33–39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.119624>
29. Kryvenko, P., Guzii, S., Kovalchuk, O., Kyrychok, V. (2016). Sulfate Resistance of Alkali Activated Cements. *Materials Science Forum*, 865, 95–106. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.865.95>

30. Rudenko, I. I., Konstantynovskyi, O. P., Kovalchuk, A. V., Nikolainko, M. V., Obremsky, D. V. (2018). Efficiency of Redispersible Polymer Powders in Mortars for Anchoring Application Based on Alkali Activated Portland Cements. *Key Engineering Materials*, 761, 27–30. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.27>

31. Shi, Z., Shi, C., Zhao, R., Wan, S. (2015). Comparison of alkali–silica reactions in alkali-activated slag and Portland cement mortars. *Materials and Structures*, 48 (3), 743–751. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0535-4>

32. Ramlochan, T., Thomas, M., Gruber, K. A. (2000). The effect of metakaolin on alkali–silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*, 30 (3), 339–344. doi: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00261-6](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00261-6)

Не є перевиданням