

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Корчунов Иван Васильевич



**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ЕГО МОРОЗОСТОЙКОСТЬ**

Специальность 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Потапова Е.Н.

Москва - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ГИДРАТАЦИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ	12
1.1 Влияние фазового состава и структуры цементного камня на его долговечность	13
1.2 Использование химических и минеральных добавок в цементе	19
1.3 Влияние условий твердения на фазовый состав и структуру цементного камня и бетона	28
1.4 Выводы.....	34
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Материалы исследования.....	37
2.2 Методы исследования	38
2.2.1 Строительно-технические характеристики портландцемента	38
2.2.2 Структурные характеристики цементного камня и бетона	39
2.2.3 Метод искусственной предварительной принудительной карбонизации.....	40
2.2.4 Колориметрическое определение ионов Cl^- и CO_3^{2-}	41
2.2.5 Определение фазового состава цементного камня.....	42
2.2.6 Расчетный метод минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса.....	40
2.3 Выводы.....	43
Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ	44
3.1 Твердение бездобавочного цемента.....	46
3.2 Особенности твердения цементного камня в присутствии модификаторов органического происхождения	50
3.3 Роль минеральных добавок в структурообразовании цементного камня.....	64
3.4 Выводы.....	82
Глава 4. МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ	84
4.1 Состав цементного камня после насыщении в растворе NaCl	89
4.2 Состав цементного камня после 10 циклов замораживания и оттаивания.....	93
4.3 Состав цементного камня после 20 циклов замораживания и оттаивания.....	100

4.4 Состав цементного камня после 30 циклов замораживания и оттаивания.....	104
4.5 Состав цементного камня после 40 циклов замораживания и оттаивания.....	106
4.6 Состав цементного камня после 50 циклов замораживания и оттаивания.....	111
4.7 Основные выводы по разделу.....	120
Глава 5. КАРБОНИЗАЦИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ В СРЕДЕ ХЛОРИДОВ.....	122
5.1 Особенности фазообразования при карбонизации цементного камня	122
5.2 Влияние карбонизации на морозостойкость цементного камня.....	127
5.3 Выводы по разделу	128
Глава 6. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОВЕРКИ И ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	129
6.1 Проверка результатов исследования.....	129
6.2 Внедрение результатов исследования	130
6.3 Выводы.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135
Приложение А. Проверка достоверности результатов исследования.....	147
Приложение Б. Внедрение результатов исследования	150

Введение

В технологии производства цемента известны способы получения различных видов данного материала. От качества цемента будет зависеть качество бетонной смеси и надежность бетонных конструкций. Каждый вид цемента и бетона призван решать определенные технологические задачи, обусловленные условиями эксплуатации проектируемых сооружений [1-3]. Известно, что более 60 % территории России подвержено действию многократных изменений температур в осенне-зимний, а также весенний периоды. В данных условиях, необходимо обеспечить постоянство свойств материала, путем определенных технологических решений. Одним из современных направлений исследований является разработка составов цементов с пониженным клинкер-фактором, получаемых за счет рационального замещения доли клинкера модификаторами минерального происхождения [4, 5]. Помимо придания вяжущему специальных свойств, использование минеральных добавок позволяет повысить производительность цементных предприятий, а также снизить энерго- и материалоемкость строительства. Однако, определяющим ограничением на пути расширения области использования добавочных цементов являются климатические особенности условий при эксплуатации бетонных объектов и необходимости обеспечить определенный запас их прочности. В особенности, нужно учитывать количество циклов замораживания – оттаивания (или морозостойкость) для материала, которое он сможет выдержать без ухудшения своих свойств.

При температуре около 20-25 °С состав фаз цементного камня, при отсутствии иных внешних факторов, является стабильным, но при более высоких или, наоборот, низких температурах, продукты гидратации могут претерпевать значительные изменения, что в свою очередь может локализовать внутренние напряжения, приводящие к деструкции материала. Отметим, что данный вывод верен в основном для цементов, не содержащих химических, или минеральных модификаторов в своем составе. На практике уже более 50 лет активно используются различные химические модификаторы органического происхождения для бетонов, придающие специальные свойства материалу. В результате, возникает совершенно иная картина влияния температуры на свойства цементов и бетонов на их основе совместно с минеральными модификаторами. Изучению структурных особенностей цементного камня с модификаторами

минерального и органического происхождения и их влияния на морозостойкость бетонов и посвящено данное исследование.

Опыт использования цементов с минеральными добавками во всем мире весьма обширен. Однако клинкер-фактор цементов на российском рынке, составляет в среднем 0,89-0,92 [6], что говорит о преобладании бездобавочных цементов. В Европе данный показатель колеблется от 0,7 до 0,75 [7], а в специальной технологии Limestone Calcined Clay Cement (LC3), где в качестве минеральных добавок используются известняк и обожженные глины – удалось достигнуть показателя клинкер-фактора равное 0,5 [8]. Связано это не только со стремлением эффективно модифицировать свойства проектируемых материалов при уменьшении его себестоимости, но и из соображений сохранения окружающей среды. Цементная промышленность способствует эмиссии углекислого газа в атмосферу в значительных объемах (практически 7 % от всех антропогенных источников). Концентрация CO₂ в воздухе неуклонно растет из года в год, причем Россия занимает четвертое место в мире по годовым выбросам CO₂ в атмосферу. В рамках Парижского соглашения, направленного на контроль изменений климата за счет регулирования эмиссии парниковых газов, а также Климатической доктрины Российской Федерации в нашей стране существуют распоряжения правительства РФ №3183-р от 25.12.2019 [9] г. об организации работы по адаптации к изменениям климата и №2344-р от 03.11.2016 (ред. от 25.01.2023) [10] о плане реализации комплекса мер по совершенствованию государственного регулирования выбросов парниковых газов. В соответствии с этими распоряжениями с 1-го октября 2022 года вступили в силу ГОСТ Р 70339-2022 «Зеленые» стандарты. Финансирование строительной деятельности в целях устойчивого развития. Рамочные основы и принципы» [11] и ГОСТ Р 70346-2022 «Зеленые» стандарты. Здания многоквартирные жилые «зеленые». Методика оценки и критерии проектирования, строительства и эксплуатации [12].

В этом ключе, сокращение доли клинкера в выпускаемых цементах выглядит перспективным направлением исследований. Исходя из отличий в фазовом составе добавочных модифицированных цементов была сформулирована гипотеза, касательно целесообразности их использования в условиях переменного замораживания и оттаивания в среде водного раствора солей хлоридов [13]¹.

¹ Корчунов И. В., Потапова Е. Н. Разрушение цемента и бетона под действием хлоридов в условиях переменного замораживания и оттаивания// Технология бетонов. 2020. № 5-6. С 61-68.

Актуальность темы исследования. Следование принципам устойчивого развития применительно к строительным материалам означает, что ориентация научно-технического потенциала страны, использование её природных ресурсов и направление инвестиций должны быть устремлены на удовлетворение человеческих потребностей, обеспечивающих качество жизни людей. Для реализации этих принципов используемые строительные материалы должны гарантировать длительный жизненный цикл возводимых сооружений, т. е. обладать возможностью эксплуатироваться длительное время при сохранении удовлетворительных качественных характеристик. Это касается как общегражданского, так и инфраструктурного и индустриального секторов строительства. Известно, что в процессе своей эксплуатации бетон постоянно подвергается воздействию низких температур, что зачастую ускоряет его разрушение. Более чем на 60 % территории России среднегодовая температура воздуха составляет $-5,5$ °С, а число ее переходов через 0 °С колеблется – от 35 до 100 раз за сезон. Это указывает на то, что при строительстве зданий и сооружений необходимо знать, какое количество циклов замораживания/оттаивания способен выдержать строительный материал без ухудшения своих строительно-технических свойств. Особенно жестким условиям эксплуатации подвергаются сооружения вдоль береговых линий, находящиеся в непосредственной близости или контакте с морем (океаном) в регионах с низкими зимними температурами. В этом случае резкая смена температур часто сопровождается химическим воздействием, ускоряющим разрушение.

На сегодняшний день можно выделить два направления улучшения качества бетона, эксплуатируемого в описанных условиях. Первый – повышение активности портландцементных клинкеров, что вызывает технологические затруднения на цементных предприятиях и не гарантирует увеличения долговечности бетонных изделий. Второй – использование различных модификаторов к цементу минерального и органического происхождения, придавая тем самым новые технические свойства бетону. Такой подход также позволяет увеличить объемы производства цемента, обеспечивая повышенный спрос на материал и снизить углеродный след выпускаемой продукции.

Степень разработанности темы. Изучению влияния различных факторов на фазовый состав и структуру цементного камня и бетона посвящено большое количество исследований как отечественных, так и зарубежных ученых – Юнга В.Н., Пантелеева А.С., Бутга Ю.М., Бубенина И.Г., Колбасова В.М., Каушанского В.Е., Сивкова С.П., Liu L. , Rhardane A., Fagerlund G., Koniorczyk M., Fan J., Zhang B., Podvalnyi A.M., Stark J., Chanvillard G. Barbarulo R. и др. Однако, не многие оценивали морозостойкость материала исходя из строения гидратных фаз цементного камня, в основном изучая особенности структурных изменений жидкой фазы, пор и др. в качестве основных причин, вызывающих разрушение материала при циклическом замораживании и оттаивании. На настоящий момент не существует единого мнения, относительно возможности разрушения цементного камня и бетона в результате перекристаллизации гидратных фаз под действием переменного замораживания и оттаивания. Основными причинами разрушения строительных изделий считаются физические процессы (давление кристаллизации льда, осмос, капиллярный эффект и др.). Таким образом, исследование влияния фазового состава цементного камня на его морозостойкость является малоизученным научным направлением.

Целью работы является повышение морозостойкости растворов и бетонов, находящихся под воздействием коррозионно-активной среды, путем регулирования фазового состава цементного камня, содержащего комплекс модификаторов органического и минерального происхождения.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

- показать влияние вида и содержания добавок минерального и органического происхождения на строительно-технические и физико-химические свойства цементов и бетонов;
- изучить влияние добавок органического (водоредуцирующие) и минерального (активные минеральные добавки и известняк) происхождения, а также условий твердения на состав и стабильность кристаллогидратов цементного камня в условиях переменного замораживания и оттаивания в коррозионной среде;
- методами химической термодинамики исследовать склонность гидратных фаз к протеканию реакций, сопровождающихся явлениями перекристаллизации, в

различных условиях их существования;

– провести опытно-промышленную проверку полученных результатов исследования.

Научная новизна

Установлены закономерности разрушения цементного камня при попеременном замораживании и оттаивании в растворах NaCl, заключающиеся в протекании циклических химических реакций между кристаллогидратами цементного камня, сопровождающихся процессами их перекристаллизации и объемными изменениями, приводящими к деструкции цементного камня.

Расчетным методом оценена возможность химического взаимодействия между гидратными фазами цементного камня в присутствии хлоридов; подробно изучены реальные трехкомпонентные системы и поля кристаллизации вторичных гидратных фаз цементного камня в зависимости от условий твердения.

Установлено, что использование поликарбоксилатных водоредуцирующих добавок приводит к стабилизации этtringита в поздние сроки твердения цементов; показано, что присутствие этtringита в цементном камне, подвергающемся попеременному замораживанию и оттаиванию, снижает вероятность образования вторичного этtringита и увеличивает морозостойкость цементного камня.

Научно обоснована и доказана целесообразность использования карбонатных дисперсных пород в качестве компонентов цементной системы для повышения морозостойкости цементного камня в коррозионной среде раствора хлоридов, что обусловлено их влиянием на гидратацию алюминатов кальция и образованием более стойкого в данных условиях карбоалюмината кальция.

Подтверждена возможность использования метода предварительной принудительной карбонизации бетона углекислым газом под давлением для повышения морозостойкости изделий из бетона.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны высокоэффективные составы цементов, содержащих модификаторы органического и минерального происхождения, позволяющие повысить морозостойкость бетонов в условиях эксплуатации при попеременном замораживании и оттаивании в коррозионно-активной среде хлоридов.

Установлена эффективность расчетного метода моделирования фазового состава цементного камня, основанного на принципе минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса, применительно к двух- и трехкомпонентным системам.

Полученные в результате исследования представления о структуре и составе цементного камня с минеральными и химическими добавками расширяют возможности практического применения цементов с пониженным клинкер-фактором в условиях пониженных температур.

Установлено положительное влияние предварительной принудительной карбонизации бетона углекислым газом с целью повышения морозостойкости бетонных изделий, что при практическом внедрении может обеспечить увеличение срока службы мелкоштучных изделий строительного назначения, таких как пустотные строительные бетонные блоки и кирпичи, бордюрные камни, плитка, а также, при соблюдении особых условий защиты арматуры – заменить пропарку при производстве ЖБИ изделий.

Результаты настоящей работы использованы при проектировании установки карбонатного твердения в Испытательном центре Holcim. Полученная установка применена для получения прототипов мелкоштучных изделий строительного назначения по технологии автоклавной обработки в среде углекислого газа.

Методология и методы исследования. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных. В исследовании применялись стандартные методики определения физико-механических характеристик цементов и бетонов, прецизионная гелиевая пикнометрия, разработанный метод искусственной предварительной принудительной карбонизации бетона, колориметрическое определение ионов Cl^- и CO_3^{2-} методом Коллепарди, расчетный метод минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса (МИИПГ), метод низкотемпературной адсорбции азота, электронная сканирующая микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеновская флуоресцентная спектрометрия, дифференциальный термический анализ, определение гранулометрического состава. В работе использовалось

оборудование Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гипотеза, описывающая разрушение цементного камня при попеременном замораживании и оттаивании в растворах NaCl, основанная на протекании циклических химических реакций между кристаллогидратами цементного камня, сопровождающихся процессами их фазовых переходов и объемными изменениями, приводящими к разупрочнению цементного камня.

2. Результаты термодинамических расчетов, основанных на принципе МИИПГ химических реакций с целью оценки возможности химического взаимодействия между гидратными фазами цементного камня.

3. Результаты исследований по модифицированию цементов комплексными добавками минерального и органического происхождения, а также по предварительной принудительной карбонизации бетона углекислым газом, позволяющих повысить морозостойкость в коррозионно-активной среде.

Степень достоверности результатов. Результаты исследований, приведенных в диссертационной работе, подтверждены комплексом стандартизованных современных методов анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям. Выполнена проверка результатов исследования в Испытательном центре Holcim, г. Москва.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 2nd International Workshop on Durability and Sustainability of Concrete Structures (DSCS 2018), Москва; Международном конгрессе по химии и химической технологии (Москва, 2019, 2020, 2021, 2022); Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 2019, 2021, 2022); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», г. Минск (2021); Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова» (Белгород, 2019).

Результаты исследования были доложены в финалах конкурсов ФСИ УМНИК-2019, Инноватор РХТУ, 2020 и ФСИ СТАРТ-1-2020.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 научные работы, в том

числе 6 работ в рецензируемых научных изданиях, включенных в базы цитирования Web of Science и Scopus, и 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования и выборе алгоритмов решения, анализе литературных и патентных источников, проведение исследований, разработке гипотез, анализе и интерпретации результатов, подготовке статей и участии в конкурсах и конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы, включающего 130 источников литературы. Работа изложена на 152 странице машинописного текста, включает 7 таблиц, 86 рисунков и 2 приложения.

Глава 1. Фазовый состав и гидратация цементного камня. Факторы, влияющие на долговечность

Свидетельства законодательно подкреплённой заботы о надёжности строительных сооружений уходит корнями в 1700 г. до н.э., когда король Хаммурапи Вавилонский распорядился высечь текст закона о правах вавилонян на колонне из диорита высотой 2,25 м. В своде законов, так называемом Кодексе Хаммурапи, были изложены строгие правила, касающиеся качества строительного сооружения [15]. Качество строительства регулировалось угрозой строгих наказаний. К примеру, за некачественное строительство в параграфе 229 подразумевалась следующая мера наказания:

«...Если строитель, строя кому-нибудь дом, сделает свою работу непрочной, так что построенный им дом обвалится и причинит смерть домохозяину, то строителя должно предать смерти...» [15]

Пусть, со временем, методы контроля качества возводимых сооружений претерпели изменения, однако тема их долговечности актуальна и по сей день. Научные исследования, направленные на изучение способов моделирования процесса разрушения цементных бетонов путем термодинамических расчетов представлены Liu L., Rhardane A. и Koniorczyk M. [16-18]. В основном, авторами затрагивается механизм разрушения, связанный со структурными преобразованиями воды в поровом растворе цементного камня. Фундаментальный труд Fagerlund G. [19] описывает математические модели разрушения, в зависимости от типа и формы пор, а также степени их заполнения поровым раствором. Авторами [20] изучено влияние рецептурно-технологических факторов на водонепроницаемость и морозостойкость бетонов. Трофимов Б. Я. и соавторы [21] анализировали структурные особенности цементных бетонов, модифицированных микрозаполнителями. Fan J. и Zhang B. [22] изучали влияние минеральных добавок на стойкость цемента в условиях переменного замораживания и оттаивания, а Podvalnyi A. M. и Осиповым И. А. О [23, 24], подробно изучена контактная зона цементной матрицы и заполнителя в условиях переменного замораживания и оттаивания, а также морозостойкость самих заполнителей.

Как можно заметить, и сегодня вокруг поставленной темы ведутся исследования, однако все они оценивают морозостойкость традиционным методом, изучая и моделируя особенности структурных изменений жидкой фазы в порах различных форм и диаметров.

Единичные исследования поверхностно затрагивают минералогию цементного камня, рассматривая ее только в контексте распределения пор по размерам. Тема изучения состава гидратов цементного камня, непосредственно, в области отрицательных температур, и его влияние на разрушение цементного камня при замораживании и оттаивании авторами не затрагивается. В данном исследовании предполагается, что за счет влияния на состав гидратов цементного камня путем использования минеральных и химических добавок достигается получение материалов, обладающих повышенной морозостойкостью. Это происходит не только за счет изменения поровой структуры, но и преобразования продуктов гидратации, образования фаз, более стойких при знакопеременных температурах и в агрессивных средах солевых растворов чем исходные фазы портландцемента.

1.1. Влияние фазового состава и структуры цементного камня на его долговечность

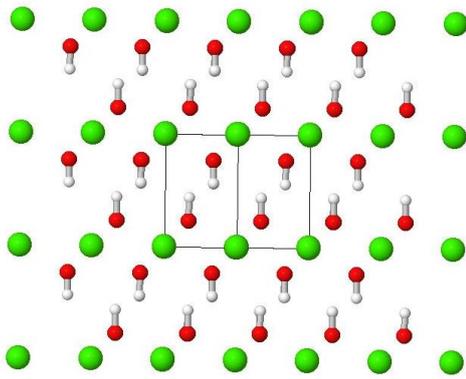
Затвердевший цементный камень в возрасте 28 сут содержит порядка 50-60 % гидросиликатного геля от объема твердой фазы, 20-25 % Ca(OH)_2 , 15-20 % гидросульфоалюминатов/ферритов) кальция. Структура перечисленных фаз указывает на склонность к химическим взаимодействиям и преобразованиям под воздействием внешних факторов, что представляет особый интерес для данного исследования [25].

Продукты гидратации силикатных фаз

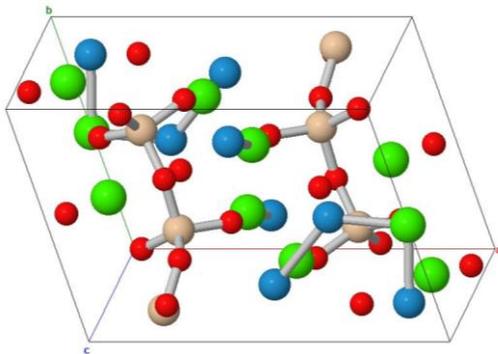
Гидратация двух основных клинкерных минералов алита и белита протекают с разной скоростью, но в результате они приносят в систему идентичные гидратные фазы. По современной теории гидратации, являющейся по сути объединенной коллоидной теорией Михаэлиса и кристаллизационной теорией Ле Шателье, образующиеся при диссоциации ионы Ca^{2+} и Si(OH)_4 группы попадают в раствор, однако ионы кальция успевают отдалиться от поверхности частиц в раствор ввиду своей большей подвижностью, где происходит их взаимодействие с ионами OH^- ранее продиссоциировавшей воды. В результате последующих взаимодействий образуются зародыши кристаллов портландита и гидросиликатов кальция.

Известно, что в состав продуктов гидратации силикатных фаз, помимо портландита, входят различные гидросиликаты кальция, которые обладают преимущественно рентгеноаморфной структурой и имеют неопределенный состав, - как

в отношении основности (отношения CaO/SiO_2), так и содержания в нем воды (рисунок 1)

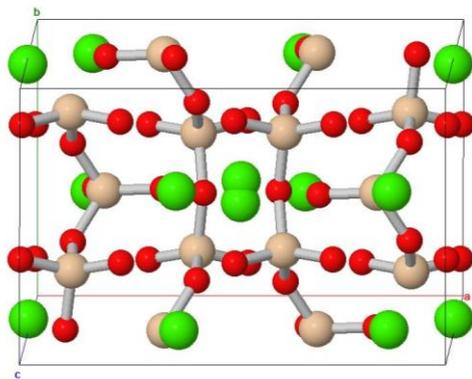


А – Портландит или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образует крупные кристаллы таблитчатой формы размером до 15 – 25 мкм.



Б – Дженнит (C-S-H-II) или $\text{Ca}_9(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Слоистый высокоосновный гидросиликат кальция с полимерной структурой кремнекислородного аниона.

$$\text{Ca}/\text{Si} = 0,83$$



В – Тоберморит (C-S-H-I). или $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. Слоистый гидросиликат кальция с полимерной структурой кремнекислородного аниона. Цепочки одиночны и не сконденсированными друг с другом в более сложные структуры.

$$\text{Ca}/\text{Si} = 0,83$$

Рисунок 1 - Кристаллохимическое строение гидратных фаз цементного камня [26]

Слоистая структура указанных соединений позволяет судить о подверженности данных соединений к возможным реакциям замещения в межслоевом пространстве компенсационных ионов OH^- и молекул воды в зависимости от состава порового раствора. Глобулярная структура дженнита и тоберморита перемежается слоистой с участками правильно расположенных слоев

Однако, согласно исследованию Matschei T. и Glasser F. P. [27] установлено, что ни портландит ни C-S-H не содержат в своей структуре свободных карбонат-, сульфат- и

хлорид- ионов и, учитывая преобладающее содержание данных фаз в гидратированной цементной пасте, возникновение значительных изменений в результате анионных замещений в фазах маловероятно. Однако, данное утверждение не согласуется с рассмотренными ранее исследованиями.

Этtringитоподобные фазы цементного камня типа AF_t

Давно известно, что состав этtringита является переменным. Обычно предполагается, что он близок к теоретическому и описывается формулой $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ [28]. Однако пределы чувствительности многих аналитических методов, используемых для характеристики этtringита в пастах, например, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) или рентгеновская спектроскопия (РС), исключают прямое определение OH^- и других анионов-заместителей, таких как CO_3^{2-} в его составе. Отсутствие таких данных укрепило убеждение в том, что этtringит имеет идеальную стехиометрию [28]. Однако, данные о характеристиках состава AF_t при контакте с портландитом [29], которые были получены, главным образом, благодаря методам ДТА и РФА, тем не менее, по-разному интерпретировались. Это указывает на то, что могут иметь место значительные отклонения от теоретической модели распределения сульфатов. Например, обнаруженный факт уменьшения параметра c элементарной ячейки кристалла этtringита со временем трактуется учеными по-разному. Авторами Midgeley H.G. и Rosamon D. [30] сообщалось, что уменьшение расстояния между осями обусловлено замещением сульфат-иона SO_4^{2-} на OH^- , в то время как Neubauer J. и соавторы объяснили эту тенденцию присутствием в системе CO_3^{2-} (и трехвалентного железа) и их взаимодействия с гидратами [31]. Warren C.J. и Reardon E.J. обнаружили [32], что численное значение продукта растворения AF_t зависит от pH среды, и предположили, что причиной обменной реакции является увеличение степени замещения сульфат-иона SO_4^{2-} на OH^- , происходящее при увеличении pH порового раствора.

Такие замещения, происходящие в структуре этtringита приводят к изменению состава гидратных фаз типа AF_t и к изменению фазового состава цементного камня. К примеру, Carlson E.T. и Berman H.A. изучили состав, в котором первоначально содержались синтетические AF_t и AF_m после 18 лет хранения, и обнаружили только этtringитоподобный твердый раствор сложного состава, характеризуемый частичной заменой Al^{3+} и OH^- на Si^{4+} и CO_3^{2-} , соответственно, что подтверждает образование твердого раствора между этtringитом и таумаситом [33].

Из вышеописанного можно предположить, что состав этtringита в портландцементе может быть разным по составу и что ряд механизмов замещения может способствовать объяснению наблюдаемых изменений в содержании физически связанной воды (рисунок 2).

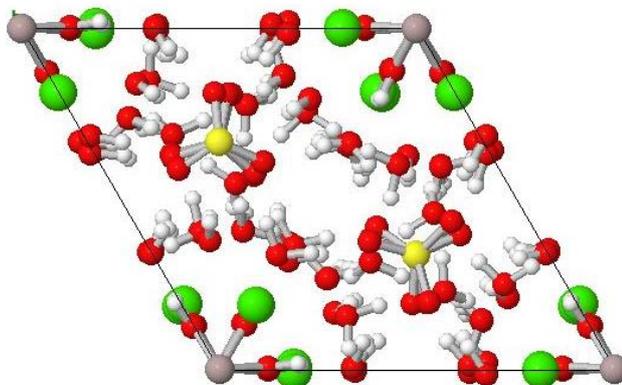


Рисунок 2 - Кристаллохимическое строение фаз цементного камня типа AF_t

AF_m фазы цементного камня

AF_m сокращенно обозначает семейство алюминатных фаз кальция, встречающихся в основном в гидратированной цементной пасте. Общепринятой формулой является $[Ca_2Al(OH)_6] \cdot X \cdot nH_2O$, где X равно замещенному однозарядному (например, хлориду) или половине двухзарядного аниона (например, сульфата, карбоната и алюмосиликата). Иногда Fe (III) также может заменять алюминий.

Структурные особенности фаз AF_m нескольких подтипов были определены и описаны в работе [34]. AF_m фазы состоят из листов октаэдрических ионов $Me(OH)_6$, подобных тем, что содержатся в брусците или портландите, но с одной третью ионов Me^{2+} , частично замененных трехвалентным ионом, в основном Al с незначительным содержанием Fe (рисунок 3). Возникающий в результате электростатический дисбаланс придает слоям чистый положительный заряд, в результате чего расстояние между слоями намного больше, чем в брусците или портландите, из-за необходимости внедрения анионов, уравнивающих заряд. Оставшееся между слоями пространство способствует внедрению дополнительных молекул воды. Морфологически гидроалюминаты кальция и моногидросульфалюминат кальция представлены кристаллогидратами в форме гексагональных пластинок.

Состав анионов чувствителен как к составу цемента, так и к условиям эксплуатации цемента. В портландцементе анионы в AF_m представляют собой:

- Гидроксид – (или OH-AF_m) со структурной формулой [Ca₂Al(OH)₆]₂(OH)₂·6H₂O, такие как: C₄AH₁₃₋₁₉, C₂AH₈, CAH₁₀
- сульфат – (или SO₄-AF_m) со структурной формулой [Ca₂Al(OH)₆]₂·SO₄·6H₂O, такие как: C₃AŜH₁₂
- карбонат – (или CO₃-AF_m) со структурной формулой. [Ca₂Al(OH)₆]₂·CO₃·5H₂O, такие как: C₃ACcH₁₁
- хлорид – (или Cl-AF_m) со структурной формулой. [Ca₂Al(OH)₆]₂·Cl₂·4H₂O, такие как: C₄ACl₂H₁₀.

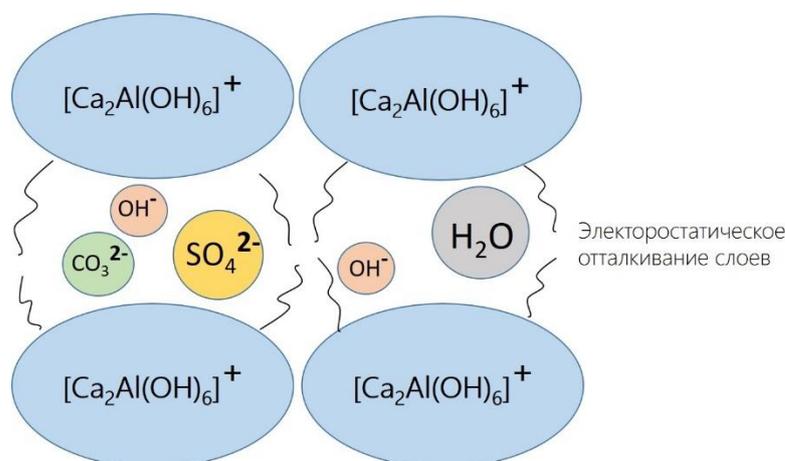


Рисунок 3 - Схематическое строение фаз цементного камня типа AF_m

Размеры ионов OH⁻, CO₃²⁻ и SO₄²⁻ составляют 1,33, 1,78 и 2,58 Å, соответственно [35]. Размер молекулы воды – 2,7 Å. Рассматривая свойства анионов в ряду OH⁻ > CO₃²⁻ > SO₄²⁻ наблюдается закономерное снижение электроотрицательности, которая составляет $\chi = 3,55, 2,6$ и $2,55$, соответственно (по Поулингу). В результате чего, гидроксид-ионы, способны заполнить собой пространство, компенсировав в первую очередь избыточный заряд [Ca₂Al(OH)₆]⁺ на начальной стадии гидратации. Однако в данном случае, многое будет определяться количеством свободных гидроксид ионов, доступных для реакции (не связанные с ионами Ca²⁺), а также количеством примесных ионов, способных к компенсации положительного заряда: [Al(OH)₆]³⁻, [Al(OH)₄]⁻, Cl⁻ и др.

Таким образом, предполагается, что изменения состава фазы AF_m происходят в результате ионного обмена. С этой точки зрения, [Ca₂Al(OH)₆]⁺ слои относительно неподвижны, в то время как анионы, уравнивающие воду и заряд в межслойных пространствах, считаются более подвижными и, следовательно, взаимозаменяемыми. В следствии чего, химический состав межслойных ионов приспособливается к химическому составу поровой жидкости. Так, если при образовании C₄AH_x в какой-то

момент в системе появляются карбонат-ионы (возможно в результате медленного растворения кальцита или карбонизации материала) происходит изменение состава путем ионного обмена, сначала до полугидрокарбоалюмината кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCO}_3\cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) с дальнейшим преобразованием в моногидрокарбоалюмината кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$). Но структуры трех фаз немного различаются и, как показано авторами [36], они не образуют сплошной твердый раствор. Поэтому, авторы полагают, что трансформация протекает в момент, когда одна фаза растворяется, в то время как другая, отличающаяся по составу и структуре, зарождается и кристаллизуется.

Преобразования, происходящие с помощью ионного обмена, могут стабилизировать морфологию и микроструктуру фаз, сохраняясь на протяжении всех химических процессов, в то время как зародышеобразование и кристаллизация с большей вероятностью приведут к изменениям микроструктуры. Puntnis C.V. и соавторы [37] описали новый механизм псевдоаморфного замещения одной фазы другой, что может иметь отношение к механизму преобразований между фазами, обусловленными анионным обменом. Конечным результатом исследования является создание неопределенности в отношении фактического механизма преобразования и, следовательно, возможности изменений микроструктуры, связанных с преобразованиями между фазами AF_m .

Таким образом, фактический механизм трансформации фаз цементного камня в зависимости от условий твердения до сих пор точно не установлен. Поэтому, необходимо произвести более точное определение структуры отдельных фаз AF_m и чрезвычайно важно предусмотреть преобразование фаз AF_m , происходящее путем ионного обмена в присутствии сторонних ионов хлора. А также подробнее изучить систему AF_m фаз при знакопеременных температурах.

Пористость

Известно, что поровая структура цементного камня и бетона играет важнейшую роль при прогнозировании его долговечности, в частности, при оценке его морозостойкости, определяемой количеством перенесенных циклов попеременного замораживания и оттаивания. Информация о распределении пор по размерам, а также определение их типа и формы способны объяснить многие деструктивные процессы,

происходящие в частности при замерзании поровой жидкости внутри цементной матрицы.

Структура порового пространства цементных материалов обычно характеризуется объемом пор, их размерами и удельной поверхностью. Развивая представления Дубинина М.М. [38] о типе пор, Setzer M.J. с коллегами предложил новую классификацию [39], которая связывает размер пор с состоянием воды в порах этого размера (таблице 1).

Таблица 1 - Классификация размеров пор и модификаций воды по [39]

Тип пор	Размер пор R	Состояние воды в порах, точка замерзания воды
Макропоры	$30 \text{ мк} < R < 1 \text{ мм}$	Макроскопическая вода высокой подвижности; до -20°C
Макрокапилляры	$1 \text{ мк} < R < 30 \text{ мкм}$	Макроскопическая вода средней подвижности; до -20°C
Мезопоры	$30 \text{ нм} < R < 1 \text{ мкм}$	Макроскопическая вода низкой подвижности; до -20°C
Мезокапилляры	$3 \text{ нм} < R < 30 \text{ нм}$	Переохлажденная вода; переходы фаз замерзания при -24°C ; -31°C ; -39°C
Нанопоры	$R < 3 \text{ нм}$	Структурированная вода; переход фаз замерзания при -70°C

Данная классификация использовалась далее при описании поровой структуры в рамках настоящего исследования.

1.2. Использование химических и минеральных добавок в цементе

Цементные предприятия в России постепенно наращивают производственную мощность. На сентябрь 2022 г. года наблюдается рост производства цементной продукции на 7,4 % по отношению к цифрам 2021 г. Положительная динамика наблюдается и в объемах экспорта: +5,3 % по отношению к 2021 г. Общий объем производства составляет порядка 55 млн. тонн в год. Причем стоит отметить, что безоговорочные лидирующие позиции среди производимых типов цемента занимают бездобавочные (почти 62 % от общего объема производства). Последняя цифра стабильна и практически неколебимо сохраняется из года в год. На долю цементов с минеральными добавками приходится лишь 33,5 %. Среди последних встречаются как общестроительные, так и специальные цементы. По аналитическим материалам, представленным СМПРО можно сделать вывод, что движение, в сторону минимизации клинкер-фактора цементов на Российском рынке – отсутствует [40].

Также, в результате изучения общедоступных данных о выданных сертификатах соответствия на цементную продукцию, зарегистрированных в Едином реестре сертификатов соответствия Федеральной службы по аккредитации [41] было установлено соотношение видов цемента, представленных на рынке РФ исходя из общего количества 347 шт. на состояние 01.09.2022 г. (рисунок 4, а). Также было установлено распределение наиболее распространенных минеральных добавок (рисунок 4, б).

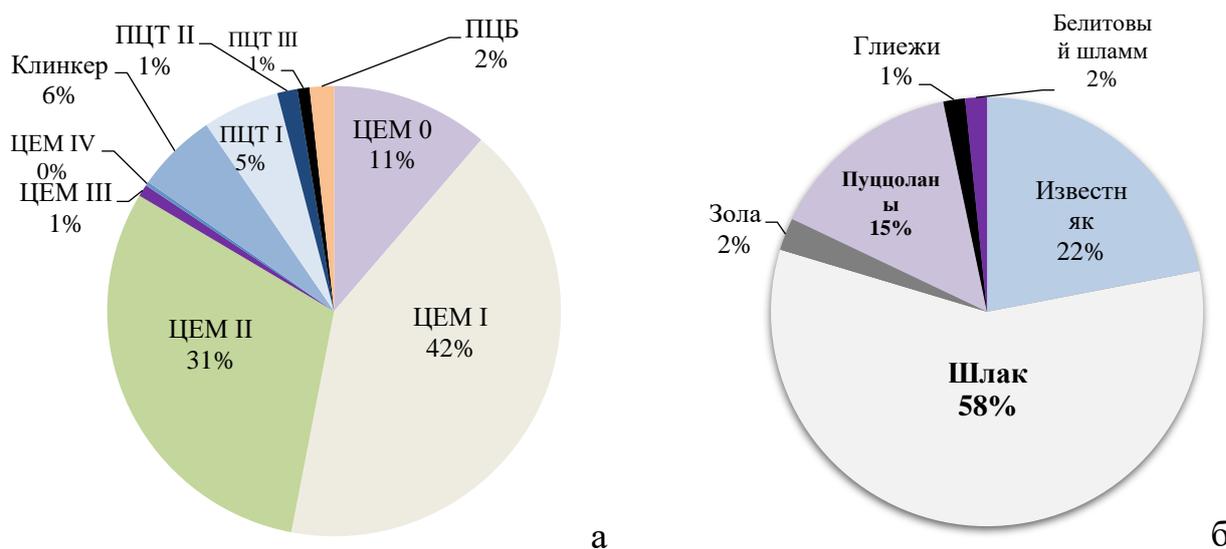


Рисунок 4 – Номенклатура выпускаемой продукции на рынке цемента (а) и виды используемых минеральных добавок (б) [41]² по состоянию на 01.09.2022 г.

Как отмечалось ранее, на рынке РФ преобладают цементы с высокой долей клинкера (ЦЕМ0, ЦЕМ I, ПЦТ-I и ПЦБ). Добавочные цементы (ЦЕМ II и ПЦТ II) используются в два раза реже. Шлакопортландцемент выпускается в незначительных количествах. Однако, именно доменный гранулированный шлак является самой используемой добавкой для цементов типа ЦЕМ II. Количество цементов со шлаком составляет почти 60 % от общего количества добавочных цементов. Его использование наблюдается и в композиционных цементах, преимущественно в сочетании с известняком (ЦЕМ II А-К/(Ш-И)). Пуццоланы и известняки используются реже – 15 и 22 % соответственно.

Однако, возникающий дефицит клинкера в центральном и западном регионах можно частично нивелировать путем уменьшения его доли в производимых на рынке

² Данные приведены из Единого реестра сертификатов соответствия Росаккредитации (ФГИС)
URL: <https://pub.fsa.gov.ru/rds/declaration>

цементов. В этом случае можно было бы избежать ввоза клинкеров из-за границы и следовать курсу импортозамещения.

В то же время, использование добавок позволяет регулировать свойства материалов в широких пределах. Преимущество структуры цементной матрицы с минеральными добавками состоит в том, что в них, среди прочего, могут локализоваться внутренние дефекты (микротрещины), макро- и капиллярные поры, а также уменьшаются количество и размеры этих самых пор, снижается концентрация напряжений. Большинство тонкомолотых дисперсных наполнителей используются для улучшения прочностных и деформативных свойств композиционных материалов.

Минеральные добавки и механизм их действия

Опыт развитых стран свидетельствует о том, что известняковые породы, в частности мелкозернистые отходы дробления известняков, широко используются в различных отраслях промышленности. Химическая и кристаллографическая природа известняка предопределяет возможность их комбинирования со многими вяжущими веществами. В свою очередь, доменный шлак является отходом сталелитейной промышленности и хранится в отвалах, в результате чего также имеет относительно невысокую себестоимость, однако, грануляция, происходящая в результате резкого охлаждения расплава, вызывает необходимость дополнительных энергозатрат на помол данного материала перед добавлением к цементу. Доменные гранулированные шлаки, обладают скрыто-вяжущими свойствами, которые появляются у них под воздействием механических, химических, гидротермальных и гидравлических факторов. Добавки-пуццоланы взаимодействуют с гидроксидом кальция (продуктом гидратации алита) с образованием ряда гидроалюминатов и гидросиликатов, тем самым уплотняя структуру материала.

Все перечисленные добавки, безусловно, не являются инертными заполнителями и должны быть изучены с точки зрения влияния на состав фаз продуктов гидратации цементного камня.

Карбонатные добавки

Работа по введению карбонатных наполнителей в состав цементов началась задолго до изобретения и активного применения на практике химических модифицирующих добавок. Учеными с кафедры химической технологии вяжущих материалов МХТИ им. Д.И. Менделеева, уже в сороковых годах прошлого века было изучено влияние кальцита

на гидратацию цементного камня. И было отмечено, что определяющим фактором является степень измельчения вводимых добавок, а также их дозировка. В работе [42], Юнг В.Н. и соавторы заметили, что при введении карбонатных микронаполнителей в гелеобразную массу, процессы затвердевания будут протекать по-иному, т. к. значительная поверхность гидратов будет находиться вблизи поверхности частиц микронаполнителя. Гидратированные частицы цемента, примыкающие к поверхности наполнителя, отвердевают значительно быстрее частиц, удаленных от этой поверхности. Поэтому, чем больше суммарная поверхность соприкосновения продуктов гидратации портландцемента с наполнителями, тем быстрее, при прочих равных условиях, твердеет система и тем более высокую прочность она будет иметь.

Однако, Пантелеев А.С. обращает внимание, на то, что добавление к клинкеру при помоле более 5 % известняка ведет к понижению прочности цемента. Известняк, как легко размалываемый материал, задерживает помол клинкера, поэтому цемент на выходе имеет неудовлетворительный гранулометрический состав [43]. Автор утверждает, что данный неблагоприятный эффект нивелируется, при отдельном помоле клинкера и известняка с последующим совместным помолом. В таком случае, количество известняка в цементе может достигать 30 %, а качества в некоторых случаях даже улучшаться.

Рассматривая возможность химического взаимодействия карбоната кальция с продуктами гидратации цемента, следует иметь ввиду чрезвычайно широкое разнообразие габитусов кристаллов кальцита (до нескольких десятков тысяч), что позволяет ему выполнять роль подложки для кристаллизации гидратных фаз и адсорбции органических веществ.

Разнообразие граней кристаллов кальцита различной глубины поверхностного слоя ненасыщенных связей, а, следовательно, разной поверхностной энергии граней при минимальной общей поверхностной энергии кристалла в соответствии с условием Гиббса-Кюри [44] определяет более чем трехкратное различие в размерах межатомных связей на гранях кальцита, избирательную адсорбцию примесей, их взаимодействия со средой при доступе питающего материала.

В цементных системах с добавками тонкодисперсного кальцита возможны два основных процесса формирования структуры твердения и прочности:

- за счет взаимодействия наполнителя с продуктами гидратации и твердения, главным образом, в ионной форме;

- за счет эпитаксиального наращивания кристаллов на затравках кристаллизации тонко дисперсного наполнителя.

В системе $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaCO}_3$ на данный момент достоверно обнаружено образование моногидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Однако, не исключается возможность его взаимодействия с $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, также относящегося к структурному типу AFm – фаз, с образованием непрерывного ряда твердых растворов гидрополукарбоалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCO}_3\cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [45].

Исследования начального структурообразования цементно-песчаных растворов с добавкой тонкомолотого известняка показали, что при повышенных дозировках добавки, преобладает эпитаксиальное наращивание AF_m и C-S-H фаз на подложке тонкодисперсного кальцита [45]. В период до 3-4 час наряду с образованием гидрокарбоалюминатов кальция (хотя и менее термодинамически возможным, чем образование гидросульфалюминатов) на подложке кальцита происходит активация эпитаксиального наращивания гидратов AF_m-фазы. Структура, состоящая из гексагональных кристаллов гидроалюминатов кальция C_2AH_8 , $\text{C}_4\text{AH}_{(13-19)}$, гексагональных призм фазы CAH_{10} и этtringита, характеризуется наличием многочисленных атомарных межфазовых контактов и способствует уплотнению и повышению пластической прочности наполненных цементных систем [46].

Доменный гранулированный шлак

В настоящий момент на территории России действует национальный стандарт на общестроительные цементы [47], в соответствии с которым в состав цемента предусмотрено введение только строго определенных минеральных добавок в качестве основного компонента. Наибольшую популярность из них получили доменные гранулированные шлаки (*ДГШ*). Их получают путем быстрого охлаждения шлакового расплава соответствующего состава, который образуется в доменной печи при плавке чугуна. Доменные и электротермофосфорные гранулированные шлаки содержат по меньшей мере 2/3 остеклованного шлака и при определенных условиях проявляют гидравлические свойства. Химический состав шлаков определяется по ГОСТ 3476 [48].

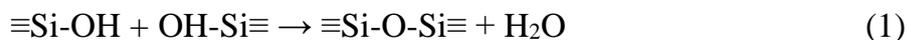
Как микронаполнитель доменный гранулированный шлак участвует в модификации структуры цементных бетонов, улучшая качество поверхности изделий. С другой стороны, *ДГШ* имеет активную стекловидную структуру, что химически

проявляется в его способности к самостоятельному твердению. Кремний образует в структуре шлаков полимеризованные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Возможны двойные тетраэдры $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, или цепи $[\text{SiO}_3]^{2-}$. Катионы Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} занимают пустоты между этими элементами и, чем больше доля катионов, тем больше изолированы друг от друга тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и тем более реакционноспособным становится шлак [49].

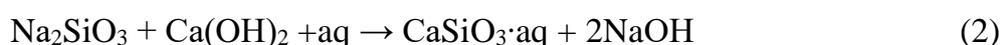
Гидратация шлаков приводит к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция состава $(0,8\div 1,5)\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, двухкальциевого метастабильного гидроалюмината $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или гидрогеленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Повышенной интенсификации гидратации шлакового стекла способствует щелочная среда с pH близком к 14 [50], а благодаря малому ионному радиусу ($9,6\cdot 10^{-2}$ нм) гидроксил-ионы легко проникают в структуру стекловидного шлака, гидролизуя его. Исследованиями В.В. Капранова [51] выявлено, что для разрыва связи иона с кристаллом достаточно энергии, выделенной при взаимодействии иона OH^- и поверхностного иона Ca^{2+} , т. е. при гидратации силикатных минералов клинкера выделяется достаточное количество энергии, для интенсификации гидратации шлаков.

Продуктами твердения шлакощелочных цементов являются низкоосновные, в том числе Na и K замещенные гидросиликаты кальция, гидрогранаты переменного состава, кремнекислота, щелочно-щелочноземельные соединения, а также щелочные гидроалюмосиликаты типа цеолитов [50].

Схему гидратации минералов-силикатов в присутствии ионов Ca^{2+} и OH^- приводят ученые В.Е. Каушанский и И.М. Тихомиров [52], которые выделяют низкоосновные гидросиликаты с характерной для них группой $\equiv\text{Si-OH}$, за счет которой происходит поликонденсация в процессе твердения:



Для реализации такой схемы требуется введение избыточного количества гидроксил-ионов, например, в виде щелочных оснований или гидролизующихся солей. Небольшое количество щелочи оказывает каталитическое влияние на процесс гидратации по схеме [53]:



Химические добавки в бетон: предпосылки использования и механизм воздействия

Номенклатура производимых для бетонной индустрии химических добавок огромна, как и спектр технологических задач, решаемых за счет их применения. С помощью данных модификаторов можно регулировать свойства материала в широких пределах. Однако, в рамках настоящего исследование, направленного на получение составов цементов и бетонов повышенной морозостойкости, предпочтение отдавалось модификаторам органического происхождения водоредуцирующего и воздухововлекающего действия.

Пластифицирующие добавки к бетону

Первыми «пластифицирующими» добавками были органические природные клеи на основе семян злаков и белковых материалов – молока (казеина) и крови животных (кровяного альбумина), а также различных жиров и масел [56]. В 1930-е гг. для разжижения бетонных смесей стали использовать природные лигносульфонаты (LS), а с начала 1960-х – суперпластификаторы на основе нафталинформальдегидных (NSF) и меламинформальдегидных (MSF) смол. В 1980-1990 гг. в связи с развитием строительной индустрии повышается спрос на качественный бетон, что приводит к активизации исследований по разработке новых видов суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров (PCE) и их использованию в качестве добавок к бетону с целью водоредуцирования [55-58].

Для суперпластификаторов на базе поликарбоксилатов характерно чрезвычайно большое разнообразие свойств и обусловленное этим широкое применение этих добавок. Эффективность PCE-суперпластификаторов определяется целым рядом факторов и в первую очередь их химической структурой - молекулы PCE-суперпластификаторов представлена основной и вспомогательной цепями (рисунок 5).



Рисунок 5 - Структура PCE полимеров по [54]

В основной цепи полимера содержатся группы молекул с отрицательным электрическим зарядом – карбоксилатные группы ($R-COO^-$). В отличие от сульфоноватов появляются боковые цепи, прикрепленные к основной цепи полимера, вызывающие помимо электростатического отталкивания одноименно заряженных адсорбционных слоев добавки на поверхности частиц цемента еще и стерическое отталкивание из-за укрупнения молекул пластификатора. Путем варьирования длины основных и боковых цепей, а также количества групп карбоксилатов и боковых цепей стало возможно изготавливать множество различных видов продукции. Разнообразие продуктов может быть еще большим, если в основную и боковую цепи встраивать другие группы молекул [59]. Отличие в механизме адсорбции молекул супер- (а) и гиперпластификатора (б) приведены на рисунке 6.

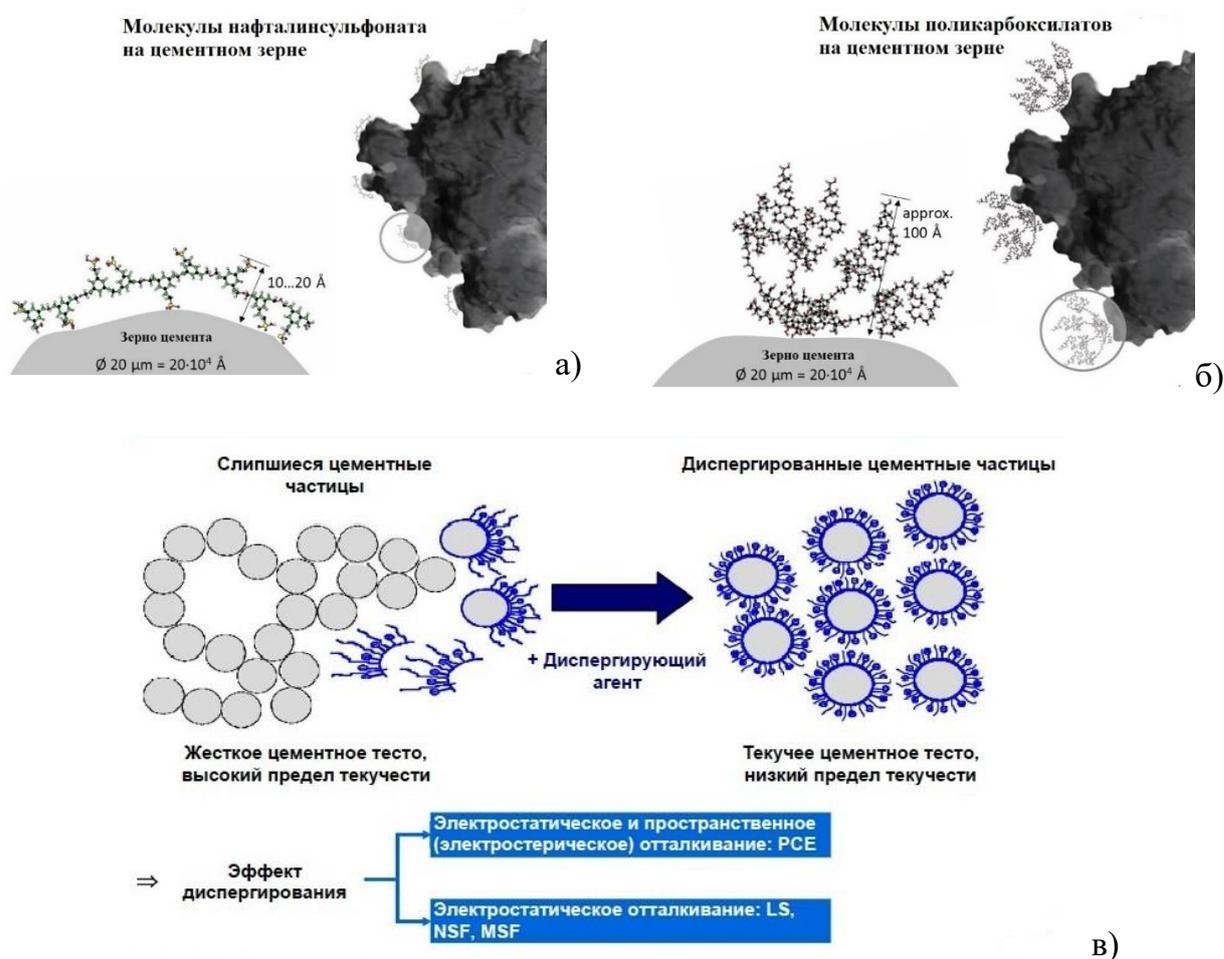


Рисунок 6 - Адсорбция на цементном зерне молекул нафталинсульфоната (а) и поликарбоксилата (б) и принцип действия суперпластификаторов (в)

Авторы [60-62] используется понятие гидродинамического радиуса молекулы PCE. Установлено, что $R-COO^-$ группа взаимодействует с частицами цемента как за счет

электростатической силы, так и за счет комплексообразования, связывающего $R-COO^-$ и Ca^{2+} . Понятие гидродинамического радиуса молекул РСЕ тесно связано с существованием в системе ионов Ca^{2+} . Увеличение концентрации ионов приводит к увеличению радиуса молекул РСЕ из-за межцепочечного сшивания через Ca^{2+} ($R-COO-Ca-COO-R$). Более высокие плотность и длина боковой цепи благоприятно влияют на устойчивость полимеров РСЕ к присоединению Ca^{2+} . Данный механизм обуславливает повышенную диспергирующую активность указанного типа добавок и выделяет их на фоне остальных.

Воздухововлекающие добавки

Все бетоны содержат воздушные пустоты, которые образуются в бетон во время операций перемешивания бетонной смеси. Это относительно большие пустоты, часто неправильной формы, размером от 1 до 10 мм или более. Захваченный воздух может составлять от 1 до 3 процентов объема бетона. Бетон, модифицированный воздухововлекающими добавками, содержит поры гораздо меньшего диаметра от 0,01 мм до 1 мм. Типичный средний размер пустот составляет около 0,10 мм [63].

Воздухововлекающие агенты (ВА), активно используемые в бетоне, изначально были применены для улучшения его морозостойкости. Это отражено в многочисленных исследованиях, начиная с середины прошлого столетия и до нашего времени [64-67]. Как правило, небольшие пузырьки уже образуются, когда ВА смешиваются в воде, однако во время перемешивания или вибрации захватывается гораздо больше воздуха. Молекулы ВА – поверхностно-активные вещества, которые при растворении в воде адсорбируются на границе раздела газ-жидкость для снижения энергии поверхностного натяжения, способствующее образованию большего количества сферических пузырьков [68], обеспечивающую в конечном счете морозостойкую структуру материала. Сила действия указанного типа добавок определяется длиной боковой цепи и отношением заряда катиона к аниону. Цвиттер-ионные модификаторы (СAB) обладают эффективной диспергирующей активностью при минимальном отношении Kat^+/An^- . Наибольшей эффективностью обладают чистые анионные ПАВ.

Рассмотренные добавки органического происхождения существенно увеличивают область использования цементных материалов, регулируя их свойства в широких пределах. Благодаря их введению удастся существенно повысить морозостойкость бетонов и, следовательно, повысить жизненный цикл возводимых сооружений, что в основном достигается за счет их влияния на структуру цементного камня и бетона.

1.3. Влияние условий твердения на фазовый состав и структуру цементного камня и бетона

Давно известно, что фазовый состав цементного камня чувствителен к температуре. К примеру, большая часть работ по замедлению образования этtringита (AF_t) была связана со специальными условиями твердения исследуемых материалов при температурах более $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Авторы Scrivener K. и Skalny J. в своей статье [69] указывают на то, что при повышении температуры количество этtringита в системе значительно уменьшается. Однако в дальнейшем, находясь в условиях гидратации при пониженных температурах вплоть до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в цементном камне возникают физические расширения при вторичном образовании этtringита, который более стабилен при низких температурах, что приводит к возникновению внутренних напряжений в матрице цементного камня. Фазовые преобразования, происходящие при температуре ниже $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, незначительны, однако, авторы столкнулись с изменениями, происходящими в интервале более низких температур от 0 до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Несмотря на то, что многие бетоны набирают свою прочность и используются при низких температурах, либо подвергаются попеременному замораживанию и оттаиванию в процессе эксплуатации, сравнительно мало работ посвящено изучению именно особенностей фазового состава гидратированного портландцемента в данных условиях, в отличие от цементов, твердеющих при повышенной температуре.

Структурные изменения цементной матрицы при попеременном замораживании и оттаивании

Не вызывает сомнения, что нагрузки на строительные материалы в результате воздействия отрицательных температур и размораживающих солей во все времена создавали значительную проблему при уходе за строительными сооружениями. Еще 200 лет назад качество кирпича оценивалось, в первую очередь, по тому, как он может выдерживать воздействие мороза. В справочнике по строительному искусству от 1778 г. по этому поводу говорится следующее [70]:

«... Успешно выдержавшим испытания образцом (при определении качества кирпича) считается образец, если он в течение длительного времени подвергался воздействию влажной погоды и мороза в зимний период и тем не менее хорошо сохранился...»

Среди известных до сих пор механизмов, которые приводят к повреждениям при воздействии отрицательных температур, необходимо различать те, которые сопровождаются макроскопическими напряжениями, и такие, которые обуславливают изменения в микроскопической структуре цементного камня.

Рассматривая распространенные явления, приводящие к разрушению на макроскопическом уровне, стоит отметить следующие [70]:

- Различные коэффициенты температурного расширения компонентов бетонной смеси (цемента и заполнителя, а также цементного камня и льда).
- Послойное замерзание (при замерзании самые низкие температуры имеют поверхности бетона, в то время как промежуточный слой практически не замерзает. Если при дальнейшем замерзании промораживается и этот промежуточный слой, то это приводит к отслаиванию поверхностного слоя).
- Быстрое замерзание (для того, чтобы лед растаял под воздействием размораживающей соли, необходимо тепло. В безветренную погоду в бетоне накапливается примерно в 1000 раз больше тепла, чем в воздухе, необходимое тепло поступает в первую очередь из поверхностных зон бетона. Следствием этого является быстрое понижение температур в поверхностной зоне бетона, которое приводит к возникновению внутренних напряжений сжатия и растяжения).

Среди причин повреждений на микроскопическом уровне различают следующие:

- Гидравлическое давление. Вследствие отличающейся плотности воды при переходе фаз «вода – лед» происходит увеличение объема примерно на 9 %. Если в непосредственной близости от места образования льда нет соответствующего пространства для этой вытесняемой воды (свободные поры, поверхность), то возникает внутреннее давление. Повреждение от мороза происходит только тогда, когда гидравлическое давление превышает прочность бетона на растяжение.
- Капиллярный эффект. Обусловлен зависимостью точки замерзания от размера пор. Во время замерзания вода сначала замерзает в крупных капиллярных порах, в то время как в более мелких гелевых порах она остается в жидком состоянии. Так как давление пара над водой выше, чем над льдом, то возникает неравновесное состояние, которое создает движущую силу для перемещения воды из мелких пор в крупные или на поверхность бетона.

- Осмос. Жидкость в порах цементного камня содержит растворенные вещества, которые поступают как из матрицы цемента, так и извне. При замерзании раствора до эвтектической точки выделяются только кристаллы льда. Параллельно с этим происходит повышение концентрации остаточного раствора. Так как процесс замерзания зависит от размера пор, то это приводит к различным концентрациям раствора. Этот перепад концентраций приводит к диффузии раствора из крупных пор в мелкие. Происходит усугубление капиллярного эффекта.

Многие физические механизмы повреждения при воздействии мороза и размораживающей соли легче описывать именно с позиции влияния данных факторов на цемент, являющегося основополагающим компонентом бетона.

Химико-минералогическим процессам, протекающим при гидратации и твердении цемента в условиях воздействия мороза, уделяется мало внимания в литературе. Хотя и предпринимаются попытки установить связь между фазовым составом портландцемента и морозостойкостью соответствующих бетонов.

Согласно немногочисленным исследованиям в данной области показано, что фазы С-S-H исключительно устойчивы к воздействию мороза [71]. Портландит же, напротив, вследствие повышенной растворимости при низких температурах, вымывается из структуры и снова кристаллизуется в макропорах при повышении температуры среды. Этот процесс приводит к значительному укрупнению системы пор. Это подтверждается систематическими исследованиями, проведенными в этой области Бабушкиным В.И. и Мчедловым-Петросяном О.П. [72], которые посредством термодинамических расчетов определили, что именно при температурах ниже 0 °С происходит усиленное образование высокоустойчивых форм этtringита.

Влияние хлоридов на фазовый состав цементного камня

Хлориды вызывают коррозию как арматуры в бетоне, так и коррозию цементного камня. Коррозия стальной арматуры бетонных конструкций является чрезвычайно важным параметром при рассмотрении и прогнозировании долговечности армированных материалов, подверженных воздействию растворов различных солей. Бетоны, как армированные, так и нет – чаще подвергаются коррозии под действием растворов хлоридов, входящих, как в состав размораживающих солей, используемых при гололеде на дорогах, так и в состав морской воды, контактирующей с бетонными сооружениями специального назначения. Известно, что высокощелочная среда

цементной матрицы препятствует возникновению коррозионных процессов стальной арматуры в железобетонной конструкции [73]. При столкновении с ионами галогенов или при снижении щелочности среды вокруг железа разрушается пассивирующая пленка, защищающая его от коррозии. Если же пассивирующая пленка исчезает, то при наличии определенного количества влаги и кислорода происходит химическая реакция (окисление железа). При этом внутри бетона возникает цепь, называемая «коррозионной батареей» (рисунок 8).

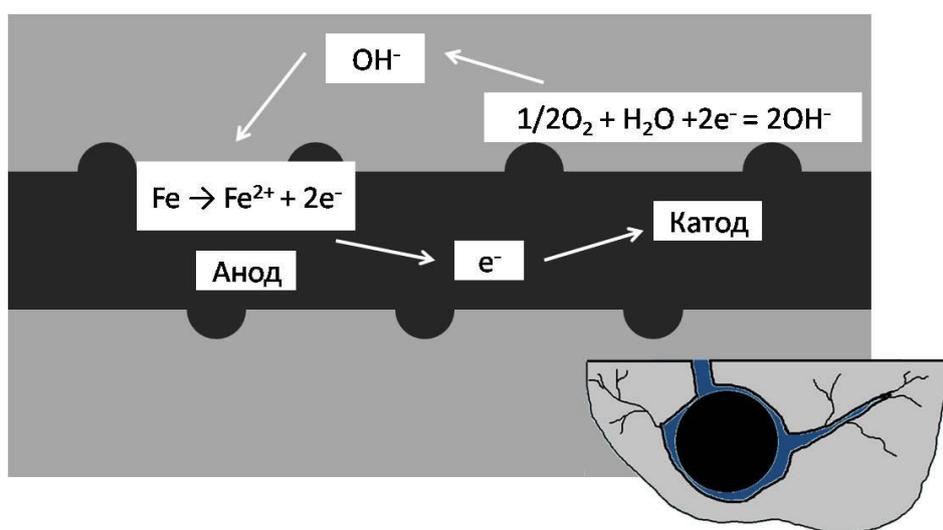


Рисунок 8 - Формирование «коррозионной батарейки» в бетоне под действием хлорид-ионов по [74]

В такой системе анодная часть образуется в тех местах, где ионы железа проникают в пустоты, заполненные водой, а катодная часть – где восстанавливается кислород и образуются гидроксид-ионы. В результате, электрический ток начинает течь через арматуру, которая является хорошим проводником. Более того, скопившееся в определенной области большое количество хлорид-ионов может так же выступать в качестве анода, а область с достаточным количеством кислорода и влаги – катодом – в результате чего образуется масштабная электрическая цепь. Оксид Fe_2O_3 , образовавшийся в результате окисления железа, вызывает разупрочнение структуры, поскольку его объем увеличивается в 2 раза по сравнению с не окисленным железом. В присутствии продуктов гидратации оксид становится пористым, и его объем может увеличиться в 10 раз. В результате такого внутреннего напряжения образуются трещины в бетоне, сквозь которые раствор хлоридов еще более интенсивно диффундирует к

поверхности арматуры и процесс коррозии ускоряется со скоростью геометрической прогрессии.

Помимо прочего, свободные хлорид ионы способны «связываться» гидратными фазами цементного камня. Согласно Р. Lambert и соавторам [75], замещение свободными хлоридами гидроксил-ионов из фаз цементного камня возможно при одновременном замещении соответствующего количества катионов из раствора, либо поступлением иных анионов в эквивалентном количестве для сохранения нейтральности порового раствора. Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и фазы $\text{AF}_m\text{-OH}$ являются основными источниками OH^- -анионов. Таким образом, соотношение $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ является основным показателем, прогнозирующим возможность коррозии арматуры. Кроме того, проведенные другими учеными исследования [76, 77] доказывают, что так же возможно замещение и сульфат-ионов из гидросульфоалюминатов (AF_t и $\text{AF}_m\text{-SO}_4$) и гидросульфферритов кальция с образованием так называемых солей Фриделя ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, хлорид ионы могут как связываться с фазами цементного камня, образуя тем самым новые фазы в структуре, так и задерживаться в поровом растворе цементной матрицы. Определение градиента проникновения хлорид-ионов в структуру цементного камня позволяет предугадать и спрогнозировать интенсивность деградации структуры в данных эксплуатационных условиях.

Влияние карбонизации на фазовый состав и структуру цементного камня и бетона

Еще одним разрушающим фактором, влияющим на железобетонные конструкции считается карбонизация. Однако, уже известны исследования [78, 79], доказывающие, что за счет рационального использования CO_2 в процессе твердения цементных материалов различного минералогического состава, возможно добиться улучшения прочностных характеристик, а также увеличения долговечности, ввиду связывания растворенных в воде молекул CO_2 с образованием кальцита. В результате такой фазовой перегруппировки гидратные фазы преобразуются в карбонатные, что влечет за собой улучшение свойств карбонизируемого материала. Прочность обыкновенного цементного камня в таких условиях возрастает на 30 % и более.

Карбонизация клинкерных минералов

Рядовой портландцементный клинкер содержит почти 80 % силикатов кальция - алита (C_3S) и белита ($\beta\text{-C}_2\text{S}$). Гидратационная активность $\beta\text{-C}_2\text{S}$ значительно ниже, чем у C_3S , и белитовые цементы отличаются пониженной ранней прочностью. Вопреки

вышесказанному, β -C₂S проявляет большую склонность к карбонизации, чем гидратации. Jang J.G. и соавторы [80] объяснили улучшение механических свойств белитовых цементов карбонатного твердения происходящей модификацией его микроструктуры. Но реакция карбонизации зависит от условий карбонизации, таких как температура, влажность, концентрация CO₂. Vodor M. [81] установил, что в условиях влажностной карбонизации C₂S проявляет повышенную реакционную способность, и основными образующимися карбонатными продуктами являются кальцит и арагонит. Однако Ibanez J. [82] утверждает, что помимо кальцита и арагонита, при карбонизации во влажных условиях образуется еще одна модификация карбоната кальция – а именно ватерит.

Реакция карбонизации протекает диффузионно, сквозь поверхностный слой образца. При концентрации поступающего CO₂ равной 99,9% степень карбонизации достигает 21,6% после 6 час. воздействия. Это значение степени карбонизации считается оптимальным.

Влияние различных факторов на процесс карбонатного твердения

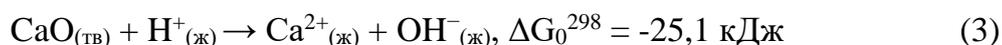
Известно несколько подходов к карбонизации цементных материалов в атмосфере CO₂ на стадии отверждения. Zhang и соавт. [83] показали, что присутствие CO₂ ускоряет гидратацию портландцемента, что приводит к повышению его прочности на сжатие в течение 28 сут. Lippiatt N. и соавторами [84] была разработана комбинированная гидратационно-карбонизационная система с использованием пересыщенного водного раствора CO₂ для преодоления технологических затруднений (поскольку скорость типичных реакций гидратации цемента была значительно выше, чем реакции карбонизации в атмосфере).

Junior A.N. и соавторы [85] провели исследования влияния водопотребности на процесс карбонизации. Чем выше содержание свободной воды, тем больше коэффициент диффузии CO₂ из-за повышенной пористости материала. Также увеличивается содержание C-S-H и Ca(OH)₂ и, следовательно, усиливается связывание CO₂.

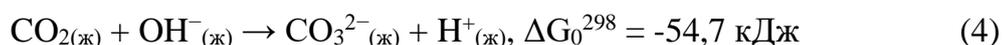
Согласно данным Rostami V. [86], оптимальная относительная влажность для обработки карбонизацией составляет 60 %. Можно также с уверенностью сказать, что более длительное время гидратации цементной пасты уменьшает пористость цементного камня из-за кристаллизации гидратов из пересыщенного раствора, скорость диффузии газа CO₂ в то же время уменьшается [87].

Механизм карбонизации

Рассмотрим механизм взаимодействия углекислого газа с известью (CaO) [88]. Это не значит, что другие фазы не подвергаются воздействию с CO₂ с образованием соответствующих фаз. Согласно современной теории гидратации при адсорбции молекул воды на активных центрах поверхности цементных зерен (дефектах, обладающий избыточной энергией) параллельно происходит разрыв связи Н-ОН в молекуле воды, соответствующие ионы переходят в раствор и участвуют в дальнейших реакциях формирования гидросиликатов кальция. В результате протонирования связи Са-О повышается щелочность среды, происходящая с высвобождением ионов кальция:



Высокая щелочность раствора ускоряет растворение газообразного CO₂ в карбонат-ионы при рН раствора выше 10,3. В результате протекает реакция:



Высвобожденные ионы кальция будут одновременно реагировать с карбонатными ионами, образуя осадок карбоната кальция. Отмечается, что в зависимости от условий эксплуатации, таких как температура и наличие жидкой фазы, метастабильные фазы СаСО₃ (аморфные ватерит и арагонит) могут существовать до момента образования стабильного кальцита.



В результате анализа выбранного материала можно предположить, что гидратация и карбонизация могут протекать как последовательно, так и параллельно. Если в первом случае – будет происходить перекристаллизация гидратов и изменение структуры, то во втором случае – можно наблюдать формирование структуры карбонатов непосредственно на стадии твердения материала. Вероятно, во втором случае структура будет обладать большей стабильностью и меньшим наличием дефектов.

1.4. Выводы

1. Матрица цементного камня весьма чувствительна к условиям твердения. При этом, следует учитывать весь период функционального использования изделий на основе цементных бетонов, поскольку процесс гидратации не ограничивается набором марочной прочности согласно действующим нормативным документам, а лишь достигает оптимального ее значения, после чего продолжается еще долгие годы из-за разной скорости гидратации клинкерных минералов и структурных перестроек системы

гидратов. Продукты гидратации клинкерных минералов могут химически взаимодействовать с различными веществами, поступающими в растворенном виде вглубь бетонных изделий посредством капиллярного подсоса, через воздух или при непосредственном поверхностном контакте. В результате таких взаимодействий наблюдается перекристаллизация системы гидратов, которая ведет к возникновению внутренних напряжений в структуре и, как следствие, разрушению поверхностных слоев материала, защищающих арматуру, а затем и внутренних, сопровождающихся полным разрушением изделия.

2. Состав и структура цементного камня изменяются при введении различных модифицирующих добавок. Речь идет как о минеральных микронаполнителях, компонентах цементного вяжущего, и химических модификаторах (поверхностно-активных веществах) водоредуцирующего и воздухорегулирующего типа действия, уже непосредственно используемых на стадии изготовления бетонной смеси. За счет использования добавок возможно изменение состава гидратных новообразований, что будет приводить к образованию стойких в заданных условия соединений, увеличить степень гидратации, способствовать формированию оптимальной поровой структуры, что обеспечивает длительный срок эксплуатации сооружений. Таким образом добавки карбонатного происхождения, помимо химического взаимодействия с алюминатными фазами, ввиду чрезвычайно широкого разнообразия габитусов кристаллов кальцита, могут служить хорошей подложкой для наращивания на кристаллах CaCO_3 ГСК, что в конечном счете приводит к уплотнению структуры в целом.

3. Доменные гранулированные шлаки имеют активную стекловидную структуру, что химически проявляется в их способности к самостоятельному твердению. В щелочной среде цементного камня происходит активация шлаков и система дополнительно наполняется продуктами их гидратации, что также приводит к уплотнению структуры.

4. Современные химические модификаторы показывают свою эффективность применительно к цементу уже на начальных этапах твердения. За счет специфического строения молекул и их послойной адсорбции на зернах цемента наблюдается положительная динамика набора прочности материала и уплотнение его структуры.

5. Наиболее активные фазы цементного камня, склонные к химическим взаимодействиям, это портландит и фазы типа AF_m , чье суммарное содержание в

цементном камне составляет более 30 %, что необходимо учитывать при разработке составов бетонов повышенной морозостойкости.

6. При понижении температуры окружающей среды равновесие между фазами цементного камня может смещаться в сторону образования более стойких в заданных условиях фаз. Кроме того, переменное замораживание и оттаивание можно рассматривать как механизм диффузии агрессивных растворов вглубь изделия, что ускоряет коррозию цементов и бетонов, увеличивая площадь химического взаимодействия.

7. Карбонизация – интересное направление исследований, которое может быть направленное на получение материалов комбинированного твердения (гидратационно-конденсационного), в результате которого образуются стойкие, плотные фазы, способные привести к улучшению физико-механических характеристик цементных материалов.

Таким образом открывается цель настоящего исследования, заключающаяся в разработке составов цементов, содержащих комплекс модификаторов органического и минерального происхождения, обеспечивающих высокую морозостойкость растворов и бетонов на основе модифицированных цементов в условиях попеременного замораживания и оттаивания в коррозионно-активных средах. Особенности структуры таких вяжущих, представлены в следующих главах настоящей диссертации.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Материалы исследования

В данной работе использовался портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108-2020 (далее ЦЕМ) производства Филиал ООО «ХайдельбергЦементРус» в п. Новогуровский и портландцемент ЦЕМ 0 52,5Н ГОСТ 31108-2020 (далее ЦЕМ-2) производства ООО «Холсим(Рус)», г. Вольск. Цемент ЦЕМ-2 обладает пониженным содержанием C_3A по сравнению с ЦЕМ. Тонкость помола при проходе через сито № 008 = 99,8 %. Химико-минералогический состав цементов приведен в таблице 2 и 3 соответственно.

Таблица 2 - Химический состав цементов

Цементы	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Cl	ППП
ЦЕМ	20,04	5,88	3,18	62,16	1,46	2,94	0,68	0,01	0,1
ЦЕМ-2	20,5	4,34	4,12	64,9	1,1	3,1	0,93	0,01	0,9

Таблица 3 - Минералогический состав цементов

Цементы	Содержание, %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ЦЕМ 1	66,8	11,5	8,3	12,5
ЦЕМ2	74,0	8,6	4,5	11,8

В качестве модификаторов минерального происхождения использовали:

а) Доменные гранулированные шлаки производства ПАО «Косогорский металлургический завод» (КМЗ), ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) и нефелиновый шлак АО «РУСАЛ Ачинский глинозёмный комбинат». Химический состав используемых шлаков приведен в таблице 4.

Таблица 4 - Химический состав шлаков

№п.п	Шлаки	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	ППП
1	ПАО «КМЗ»	41,83	5,74	0,45	42,7	5,87	1,39	2,02
2	ПАО «НЛМК»	36	7,0	5,5	40	8,5	2,5	0,5
3	АО «РУСАЛ Ачинск»	29,96	3,4	3,83	54,86	1,4	0,18	6,37

б) Карбонатные добавки - известняки Новороссийского (далее И₁), Приокского (далее И₂), Тульского (далее И₃) и Новолипецкого (далее И₄) месторождений (таблица 5).

Таблица 5 - Содержание кальцита и магнезита в известняках

№п.п	Карбонатный компонент	Содержание MgCO ₃ , %	Содержание CaCO ₃ , %
1	И1	7,08	90,66
2	И2	3,44	93,72
3	И3	2,77	95,08
4	И4	2,58	92,29

в) Пуццолановая добавка – метакраолин ВМК-45 с пуццолановой активностью 1210 мг Ca(OH)₂/ 1г метакраолина; Химический состав: SiO₂ = 53,0 масс.%, Al₂O₃ = 42,0 масс.%, Fe₂O₃ = 0,1 масс.%.

В качестве модификаторов органического происхождения использовали:

а) Водоредуцирующие добавки производства BASF The Chemical Company: гиперпластификатор на поликарбоксилатной основе MasterGlenium ACE 430 (далее ПСЕ), комплексная добавка на поликарбоксилатно-лигносульфонатной основе MasterGlenium 116 (далее ЛСТ/ПСЕ), пластификатор MasterPozzolith MR55 на основе лигносульфоната (далее ЛСТ). Содержание добавок составило 0,7% [128-130].

б) Воздухововлекающая добавка MasterAir 125 производства ООО «МБС Строительные системы» – жидкая добавка плотностью 1,02 г/см³ обеспечивает получение износостойкого бетона по отношению ко льду и морозу, путем выработки ультрастабильных, микро-воздушных систем пузырьков в структуре бетона. Содержание добавки составило 0,5% (далее ВВ) [90]³.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Строительно-технические характеристики портландцемента

Определение нормальной плотности и сроков схватывания цементного теста

Нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста определяли на приборе Вика по стандартным методикам [91]. За нормальную плотность цементного теста принимают количество воды затворения в процентах от массы цемента, при котором достигается нормированная консистенция цементного теста.

Формование и определение прочностных характеристик образцов цементного камня

Перемешивание (гомогенизацию) цементного раствора при заданном В/Ц

³ Корчунов, И.В., Потапова Е.Н. Влияние поровой структуры цементного камня на его морозостойкость // АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие Смеси. 2021. № 3(64). С. 14-23.

производили в автоматическом лопастном смесителе АЛС-5 «ЗИМ ТОЧМАШПРИБОР» в течении 180 с.

Формование образцов проводили по нескольким методикам – стандартной (готовили образцы размером 40x40x160 мм [91]) и лабораторной (готовили образцы размером 10x10x30 мм [92]).

Стандартные образцы использовали для определения физико-механических характеристик цементного камня на стандартном прессе МИЦИС-300/10-1М, а лабораторные – для качественного и количественного анализа фаз на испытательной машине Р-05 Ивановского ПО «Точмаш» и гидравлическом прессе ПРГ- 1-50 с ходом поршня 50 мм.

Определение прочности при изгибе проводили на трех образцах, прочности на сжатие – соответственно на шести половинках этих же образцов с применением методов статистической обработки экспериментальных данных.

Определение морозостойкости цементов и бетонов

Для определения морозостойкости цементного камня использовали методику для бетонов [95]. Морозостойкость определяли по второму ускоренному методу с предварительным насыщением в 5% водном растворе NaCl. Испытания проводили до потери массы не более 2,0 %.

Основным критерием оценки морозостойкости была статистическая обработка результатов в соответствии с [95] п. 5.4.2. Второстепенным критерием был принят коэффициент морозостойкости, который определяли по следующей формуле:

$$K_s = \frac{\sigma_{осн}}{\sigma_k} \quad (2.6)$$

где $\sigma_{осн}$ – прочность основных образцов, прошедших соответствующее количество циклов попеременного замораживания и оттаивания;

σ_k – прочность контрольных образцов;

2.2.2. Структурные характеристики цементного камня и бетона

Истинную плотность цементного камня определяли в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева методом прецизионной гелиевой пикнометрии на Автоматическом гелиевом пикнометре Accu Pyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp., США) с погрешностью $\pm 0,00001$ г/см³.

Кажущуюся плотность ρ г/см³ или в кг/м³ определяли по методике [94]:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}} - m_{\text{гидр}}} * \rho_{\text{ж}} * 100\% \quad (6)$$

где $m_{\text{гидр}}$ – масса образца, определенная гидростатическим взвешиванием, а $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, не взаимодействующей с цементным камнем (керосин)
Общую, открытую и закрытую пористость образцов определяли по формуле:

$$P_{\text{общ}} = \frac{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} * 100\% \quad (7)$$

$$P_{\text{откр}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} * \rho_{\text{ж}} * 100\% \quad (8)$$

где $m_{\text{нас.ж}}$ – масса образца, насыщенного жидкостью, не взаимодействующей с цементным камнем (керосин)

$$P_{\text{закр}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{откр}} \quad (9)$$

Водопоглощение W , %, вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} * \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20}}{\rho_{\text{ж}}} * 100\% \quad (10)$$

Определение удельной поверхности пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции азота

Исследование проводилось на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP2020MP (Micromeritics Instrument Corp., США) с диапазоном диаметра пор от 20 до 5000 Ангстрем (предоставлено ЦКП им. Д.И. Менделеева).

Данный метод используют для изучения размера пор и их распределения по объему и размеру, а также для определения удельной поверхности системы гидратов, которая позволяет сделать вывод о размерах кристаллов.

2.2.3. Метод искусственной предварительной принудительной карбонизации

Карбонизацию испытуемых образцов проводили в специально сконструированной установке, состоящей из автоклава, соединенного резиновым патрубком с газовым баллоном углекислого газа с одной стороны и к термостату с другой (рисунок 9). Рабочее давление принимали от 1 до 5 атмосфер и регулировали вентилем манометра. Температуру карбонизации регулировали в камере термостатом, подключенным к рубашке автоклава. Для протекания карбонизации по механизму жидкостной диффузии и предотвращению избыточной поверхностной карбонизации в автоклаве поддерживали влажность порядка 80 % [96].

После установки карбонизируемых образцов на подложке с отверстиями в установке-реакторе 5, автоклав герметично закрывали и соединяли с термостатом 6 для

поддержания температуры карбонизации. В камеру подавали газ, путем поворота соответствующего вентиля 2 на баллоне 1 и с помощью манометра 3 и шкалы термостата 6 считывали показатели условий эксперимента, регулируя их по мере необходимости. По окончании эксперимента газовый вентиль закрывали, давление сбрасывали через предохранительный клапан 4 и образцы извлекали из камеры. Далее определяли прочностные показатели образцов.

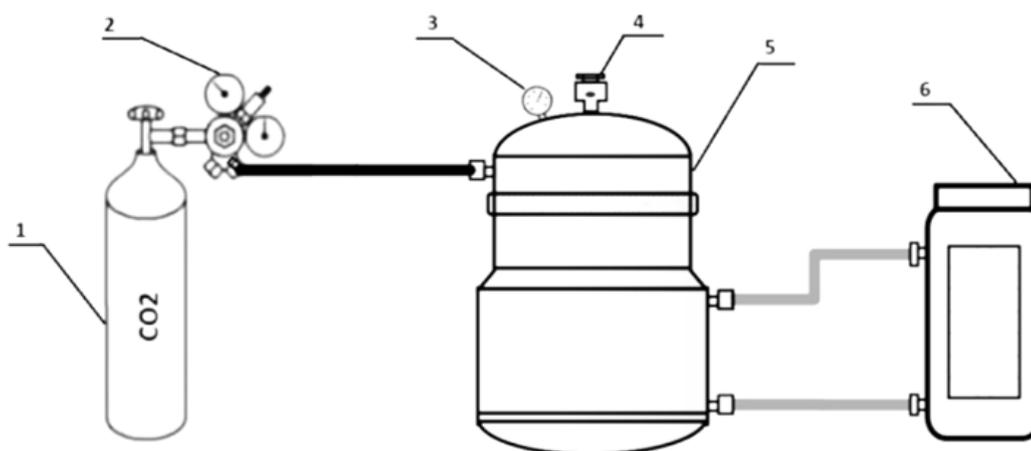


Рисунок 9 – Установка карбонатного твердения: 1 – баллон с углекислым газом; 2 - редуктор баллона с манометром; 3 – манометр автоклава (реактора); 4 – предохранительный клапан; 5 – реактор-автоклав; 6 - термостат жидкостной

2.2.4. Колориметрическое определение ионов Cl^- и CO_3^{2-}

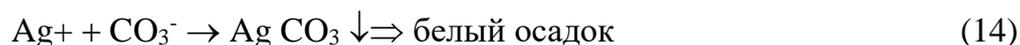
Определение глубины проникновения хлоридов важно для понимания возможности использования арматуры в составе железобетонных конструкций на цементном вяжущем. В научной литературе существует понятие связанного и свободного хлорид-иона [97, 98]. Свободный Cl^- находится в поровом растворе, а связанный – входит в состав галогенпроизводных продуктов взаимодействия гидратных фаз цементного камня.

Для идентификации свободных хлоридов в 1970 г. был предложен колориметрический метод Collepardi [99], который впоследствии был использован в Италии для определения проникновения хлоридов в структуру бетона в качестве стандартного [100]. Этот метод основан на распылении флюоресцеина (1 г/л в растворе 70% этилового спирта в воде) на поверхности скола образца, с последующей обработкой водным раствором нитрата серебра (0,1М AgNO_3). В отсутствии свободных хлоридов

бетонная поверхность принимает темно-серую окраску, в противном случае, в результате химического взаимодействия между ионами серебра Ag^+ и хлорид-ионов Cl^- образуется осадок AgCl белого цвета. Основная область при воздействии естественного света быстро становится темно-окрашенной из-за фотохимического процесса. Анализ производится путем сравнения областей белого AgCl и коричневого Ag_2O осадков [101-103].



Согласно Collepardi [104] перед проведением колориметрического определения свободных хлорид ионов предварительно обрабатывали поверхность (скол) образца 10 % раствором NaOH . Это необходимо для поддержания pH поверхности в районе 12 и исключению неточностей, т.к. в присутствии карбонатов, реакция также приводит к образованию белого осадка, о чем свидетельствует реакция 2.4.



2.2.5. Определение фазового состава цементного камня

Фазовый состав цементного камня в зависимости от условий твердения исследовали с помощью метода рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3 и методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL 1610LV (JEOL, Япония) с разрешающей способностью 3 нм (30 кВ); 8 нм (3 кВ); 15 нм (1 кВ). Увеличение от $\times 5$ до $\times 300000$, для данного исследования наиболее эффективными были увеличения 1000-50000. Также качественный анализ фаз в некоторых случаях устанавливался с помощью дифференциально-термического анализатора по температурным кривым.

Элементный состав исследуемых фаз определяли рентгенофлуоресцентным методом на масс-спектрометре индуктивно-связанной плазмы XSeries^{II} ICP-MS (Thermo Scientific Inc., США) с динамическим диапазоном более 9 порядков и изотопической чувствительностью $10^{-6}(m-1)$, $5 \times 10^{-7}(m+1)$.

Режим сушки и консервации образцов

Для стабилизации фазового состава образцов на определенном этапе твердения, исключив дальнейшее протекание химических взаимодействий/процесса гидратации, вся физически-адсорбированная вода и содержащиеся в ней примесные ионы удалялись из системы.

Используемый метод сушки является сочетанием методов замещения растворителя и вакуумирования [93]. Температурная сушка была исключена с целью сохранения фаз AF_i в системе, которые начинают разлагаться при температурах выше 50 °С. Для увеличения контакта поверхности материала и растворителя образцы предварительно измельчали и просеивали через сито 012 мм. После чего помещали в ацетон и промывали порошок 3 раза в течении 10 мин. Затем оставляли герметично закрытую емкость с ацетоном и порошком на двое сут, для полного вытеснения физически-адсорбированной влаги из системы, далее ацетон удаляется из системы путем вакуумирования в течении трех час. После этого химико-минералогический состав пробы считался стабилизированным во времени, а пробы подготовленными к дальнейшему исследованию.

2.2.6. Расчетный метод минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса

В работе использовали принцип наибольшей термодинамической вероятности образования фаз [105-107], который можно сформулировать следующим образом: в замкнутой системе после достижения равновесия с наибольшей вероятностью будут существовать те фазы, образование которых описывается такой химической реакцией из всей совокупности химических реакций, протекающих в системе, для которой значение изобарно- изотермического потенциала ΔG^0_T - минимально.

Алгоритм поиска минимального значения ΔG^0_T результирующей химической реакции был реализован с помощью стандартного приложения «Поиск решения» электронных таблиц Excel, являющихся составной частью пакета Microsoft Office.

2.3 Выводы

1. Для изучения структуры и свойств модифицированных цементов, содержащих в своем составе добавки органического и минерального происхождения, а также составов мелкозернистых бетонов, в рамках представленного диссертационного исследования использован комплекс как современных нормируемых, так и экспериментальных инновационных методик и оборудования.

2. Для повышения эффективности использования модификаторов в составе цемента и прогнозирования состава фаз в определенных условиях в работе применен расчетный метод моделирования фазового состава цементного камня, основанного на принципе минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса, применительно к двух- и трехкомпонентным системам.

Глава 3. Особенности фазообразования при гидратации цемента в стандартных условиях

Известно, что при твердении цемента в стандартных условиях [91] в течении 28 сут достигаются оптимальные значения его марочной прочности. Степень гидратации материала уже составляет более 85 %, что позволяет обеспечить стабильность свойств на протяжении длительного времени. Однако под действием внешних факторов структура и свойства цементного камня или бетона могут значительно изменяться. Одним из ключевых факторов, определяющих долговечность строительных материалов при их использовании более чем на 70 % территории России (где отсутствует вечная мерзлота) - является их морозостойкость. Чрезвычайно важно в каких условиях цемент или бетон набирал свою марочную прочность. Качество процесса гидратации определяет будущую морозостойкость материала.

Почему так важно добиться оптимального соотношения гидратных фаз в цементном камне и, соответственно, бетоне при прогнозировании его морозостойкости? Все потому, что при быстром охлаждении во всем объеме цементного камня (или бетона), находящегося в насыщенном водой состоянии, происходит образование кристаллов льда. Чем ниже температура замораживания, тем больший объем свободной (химически не связанной) воды перейдет в твердое кристаллическое состояние [110-113]. Образование льда в порах сопровождается возникновением напряженного состояния, оказываемого на стенки пор и капилляров в этом микрообъеме цементного камня, из-за давления растущих кристаллов льда. Но давление растущих кристаллов льда передается и на оставшуюся жидкую фазу, которая может перемещаться в «резервные» поры или деформировать и разрушать стенки пор. Таким образом, попеременное замораживание и оттаивание, может способствовать диффузии раствора насыщения и свободному перемещению ионов порового раствора по материалу. В связи с этим, особое внимание было уделено изучению влияния состава продуктов гидратации основных клинкерных минералов на морозостойкость цементного камня, в том числе с точки зрения равновесной термодинамики.

При анализе разрушения цементного камня при замораживании свободной воды можно использовать аналогию с возникновением в твердеющем цементном камне внутренних напряжений, вызванных кристаллизацией новообразований (перекристаллизацией исходных фаз) из пересыщенной жидкой фазы, наполняющей

поровое пространство цементного камня на стадии формирования его структуры, или аналогию с разрушением цементного камня при химической коррозии. При изменении температур равновесие в системе может смещаться в сторону образования более стабильных в заданных условиях продуктов, в результате чего и могут происходить перекристаллизации, приводящие к разрушению.

В связи с этим в ходе исследования определяли изменение прецизионной истинной плотности цементного камня, в зависимости от условий твердения, связывая изменения плотности с процессом перекристаллизации гидратных фаз и возникновением внутренних напряжений в матрице. Пикнометрический метод определения прецизионной истинной плотности структурно-чувствительный метод с точностью измерения до $\pm 0,00001$. Поэтому последующее исследование структуры материала строилось от значений его истинной плотности в конкретных условиях. Алгоритм настоящего исследования представлен на рисунке 10.



Рисунок 10 - Схематичная матрица исследования

3.1. Твердение бездобавочного цемента

Структура и свойства цементного камня подвержены постоянным изменениям не только под воздействием окружающей среды, но и по причине непрерывного процесса гидратации, обусловленного разной скоростью взаимодействия клинкерных минералов с водой. Известно, что гидратация в цементных системах после 28 сут твердения замедляется, и нужно брать во внимание достаточно большой отрезок времени, исчисляющийся годами или даже десятилетиями, чтобы заметить какие-либо изменения в фазовом составе гидратных фаз, по сравнению с 28 суточным [25]. Поэтому для изучения процесса гидратации был выбран период наиболее интенсивной гидратации, ограничивающийся 28 сут. В течении данного периода фиксировали показатели прочности и плотности через каждые 2-3 сут. Полученные данные представлены на рисунке 11.

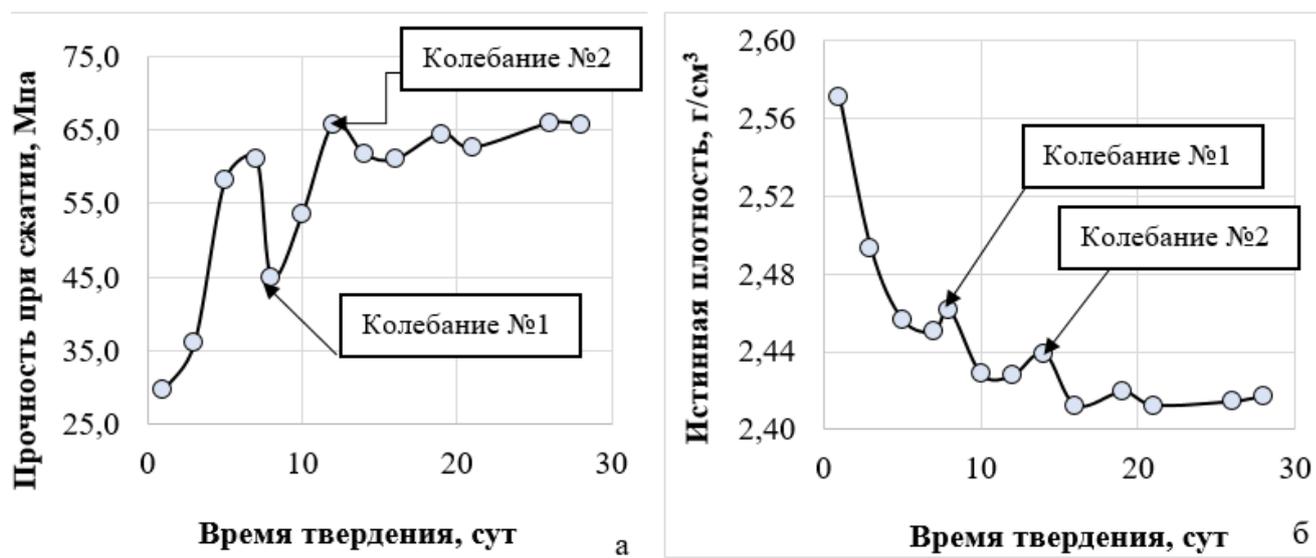
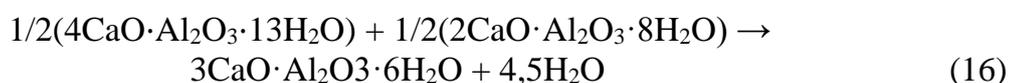
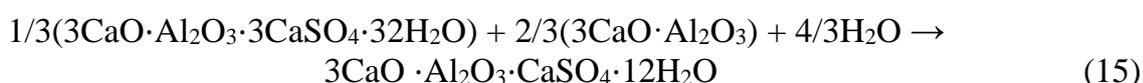


Рисунок 11 - Прочностные характеристики (а) и истинная плотность (б) цементного камня, в зависимости от времени твердения при 20 °С

Установлено, что набор прочности цементного камня происходит с отклонениями от логарифмической кривой, описывающей кинетику твердения цемента в классическом ее представлении. В различные периоды времени наблюдаются временные сбросы/наборы прочностных характеристик различной интенсивности. Данные изменения будем в дальнейшем называть колебаниями. На основании колебаний прочностных характеристик, коррелирующих с колебаниями истинной плотности материала, выдвигалось предположение о возможном возникновении фазовых преобразований в системе согласно матрице исследования (см. рисунок 10). Установлено,

что наиболее резкий сброс прочности в затвердевшей системе протекает, начиная с 7 и заканчивая 12 сут твердения. Причем сброс прочности бездобавочного цемента является существенным и составляет более 30 % по отношению к уже набранной прочности в 7 сут. Фазовый состав цементного камня в указанный период более подробно исследовался методами РФА и ЭМ.

Резкий сброс прочностных характеристик сопровождается увеличением истинной плотности, что, вероятно связано с образованием наиболее плотных фаз C_3AH_6 и низкосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция (МГСАК) по следующим реакциям:



Перекристаллизация происходит в течении двух сут, причем плотность первичных фаз эттрингита $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($d = 9,87; 5,63; 3,89; 2,77 \text{ \AA}$) и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ ($d = 7,38; 2,90; 2,56; 2,32 \text{ \AA}$) меньше, чем у вторичных фаз на 12-25 %. Соответствующие дифракционные отражения вторичных фаз МГСАК ($d = 4,29; 3,88; 2,90; 1,63 \text{ \AA}$) и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ($d = 4,29; 2,78; 2,32 \text{ \AA}$) были обнаружены при РФА структуры в указанный период (рисунки 12-14). Таким образом, перекристаллизация могла спровоцировать образование капиллярных пор вблизи гидратных новообразований, что, в свою очередь, отразилось на прочностных характеристиках цементного камня в целом.

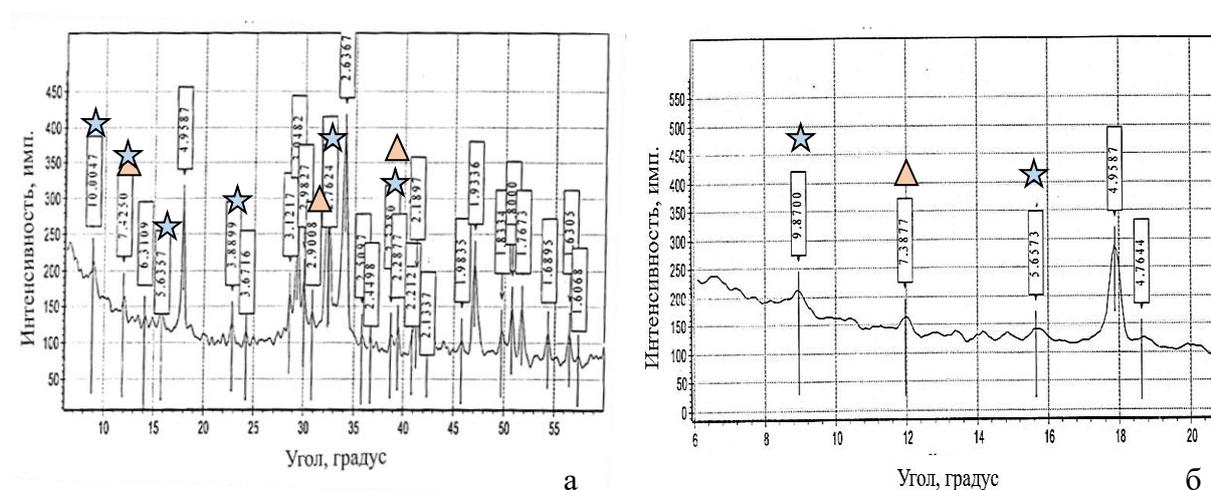


Рисунок 12 – Фазовый состав цементного камня без добавок в возрасте 7 сут;
 $\theta = 0-60^\circ$ (а) и $\theta = 0-20^\circ$ (б)

☆ - эттрингит;

△ - гидроалюминат кальция

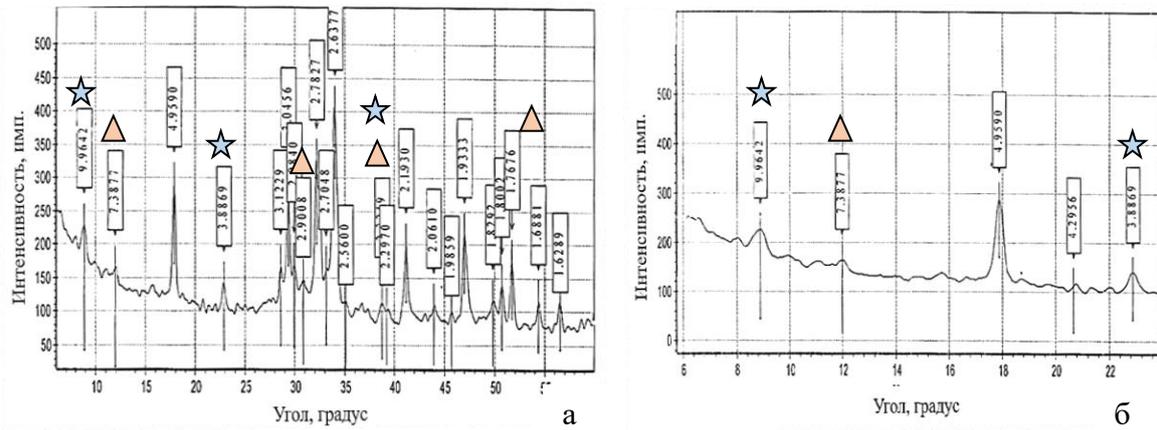


Рисунок 13 – Фазовый состав цементного камня в возрасте 8 сут;
 $\theta = 0-60^\circ$ (а) и $\theta = 0-25^\circ$ (б)

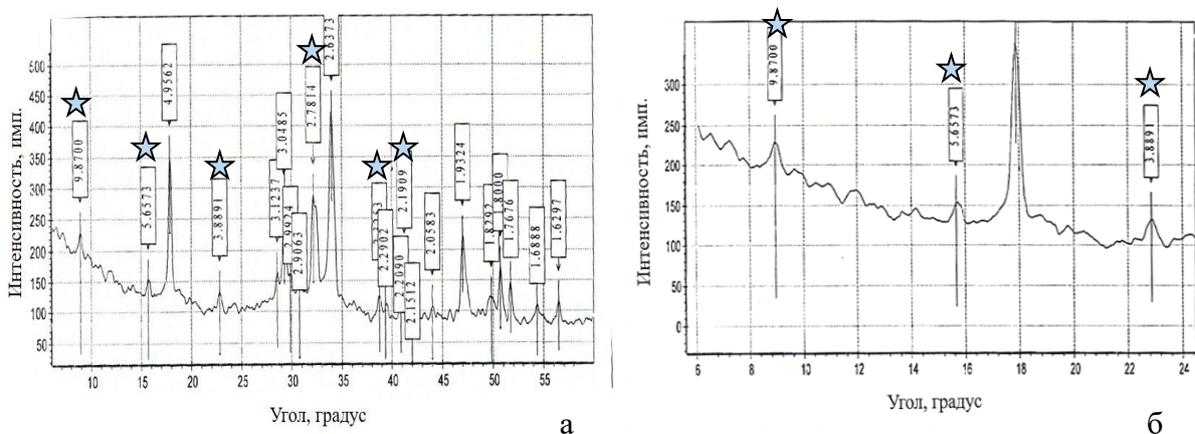
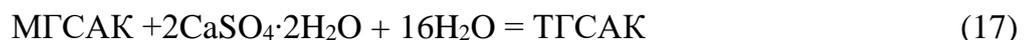


Рисунок 14 - Фазовый состав цементного камня в возрасте 12 сут;
 $\theta = 0-60^\circ$ (а) и $\theta = 0-24^\circ$ (б)

Однако, к 12 сут твердения состав алюминатов вновь меняется. Показатели плотности и прочности стабилизируются, более того, вновь идентифицированы пропавшие к 8-11 сут дифракционные отражения высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция AF_t (ТГСАК) фазы ($d = 5,6357; 2,2121 \text{ \AA}$), однако меньшей интенсивности. В данном случае перекристаллизация идет уже по обратному механизму. При наличии избыточного количества ионов SO_4^{2-} в поровой жидкости цементного камня, кристаллизация из пересыщенного раствора протекает по следующей реакции ($\Delta G_{298}^0 (p-ии) = -30,11 \text{ кДж}$):



Это превращения происходят со значительными изменениями в объеме (объем ТГСАК в 2,5 раза больше, чем у МГСАК). Что также, могло спровоцировать колебания прочности и плотности. Таким образом, активные перекристаллизации фаз типа AF_t (ТГСАК) и AF_m (МГСАК, C_4AH_{19} и др.) в указанный период являются причиной

временного сброса прочности. Данные фазы были обнаружены с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 15).

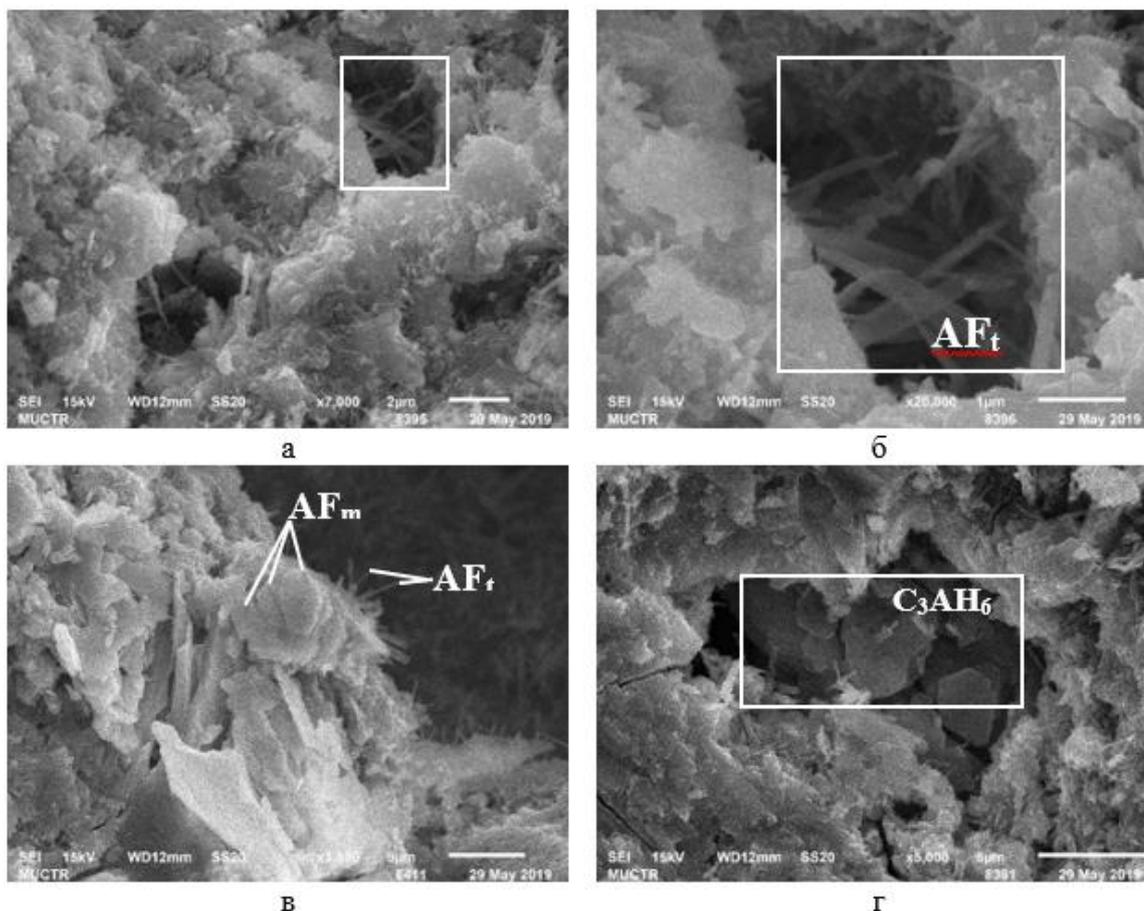


Рисунок 15 - Структура цементного камня без добавок в возрасте 8 (а) и 12 (б) сут.
Увеличение: а – $\times 7\,000$; б – $\times 20\,000$; в – $\times 3\,500$; г – $\times 5\,000$;

На рисунках 15-в,г наглядно продемонстрировано образование гексагональных пластинок фазы МГСАК размером 3-5 мкм (рисунок 15-в) и ромбододекаэдртческие зерна округлой формы характерные для шестиводного гидроалюмината кальция (рисунок 15-г), которые не удалось обнаружить до 8 сут твердения.

Начиная с 10 сут твердения МГСАК и ТГСАК сосуществуют в системе одновременно, в отличие от C_3AH_6 , который вытесняет фазы C_2AH_8 и C_4AH_{13} .

Размер и плотность прилегания кристаллов ТГСАК друг к другу при вторичном образовании, уменьшаются. Структура материала претерпевает временные напряжения в зависимости от накопления/расходования SO_3 из порового раствора. После 12 сут твердения структура приобретает повышенную стабильность, однако на более поздних сроках нормального твердения образцов наблюдается повторный менее значительные колебания прочности в интервале 17–20 сут, что говорит о цикличности данных

превращений, пусть и с затухающей со временем интенсивностью, ввиду исчезновения трёхкальциевого алюмината (для образования 1 моль МГСАК из ТГСАК необходимо наличие $2/3$ моль C_3A свободного для реакции).

Таким образом, установлено, что алюминатные фазы, в зависимости от состава поровой жидкости, способны к перекристаллизациям, вызывающим внутренние расклинивающие напряжения, которые способны вызывать сбросы прочности, а в специфических условиях (допустим в среде сульфатов, когда неограниченное количество сульфат ионов поступает извне) и вовсе к разрушению материала. Ввиду этого, изучение состава алюминатов и их влияние на стойкость структуры материала в различных условиях, в том числе, в среде хлоридов при переменном замораживании и оттаивании, представляет особый интерес.

3.2. Особенности твердения цементного камня в присутствии модификаторов органического происхождения

Разработка бетонов повышенной морозостойкости просто немыслима без использования химических добавок пластификаторов, действие которых направлено на снижение водо/твёрдого отношения на этапе затворения. Для исследования было отобрано три добавки-пластификатора различной природы: лигносульфонатной (ЛСТ, далее СП1), поликарбоксилатной (РСЕ, далее СП2) и комплексную ЛСТ/РСЕ (далее СП3). Эффективность РСЕ-суперпластификаторов определяется целым рядом факторов и в первую очередь их химической структурой. Молекулы пластификаторов всех перечисленных типов, содержащие значительное число функциональных групп разной полярности, перемежающихся с неполярными радикалами, при введении в цементный раствор с водой затворения практически моментально начинают адсорбироваться на поверхности цементных зерен, образуя поверхностный слой. При этом не все полярные группы обращены в сторону твердой фазы (неполярные органические радикалы обращены наружу). Пленка, в зависимости от дозировки пластификатора может быть моно- или бимолекулярной, но за счет ван-дер-ваальсовых сил она удерживает вблизи себя слой воды. По этой причине между твердыми частицами создается гидродинамическая смазка, обеспечивающая снижение коэффициента внутреннего трения. Вместе с этим благодаря физической адсорбции в микротрещинах клинкерной части цемента происходит сглаживание шероховатостей микрорельефа зерен, что также способствует пластификации цементного теста.

Дополнительно к диспергированию вследствие электростатического отталкивания зерен цемента эти зерна удерживаются на расстоянии одно от другого еще и за счет длинных боковых цепей. Этот принцип действия называют «пространственным диспергированием» (стерическим эффектом) и характерен для пластификаторов типа РСЕ. Таким образом, пластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов благодаря особому механизму действия и гибкой химической структуре позволяют более эффективно влиять на водопотребность цементного вяжущего.

Ранее было установлено [113]⁴, что при использовании пластификаторов производства «BASF The Chemical Company» оптимальная дозировка составляет 0,7 % по массе цемента. При этом, в присутствии изученных модификаторов увеличивается прочность как в ранние, так и в более поздние сроки, что связано это с пониженным водоцементным отношением пластифицированных составов и, впоследствии, пониженной капиллярной пористостью цементного камня (рисунок 16).

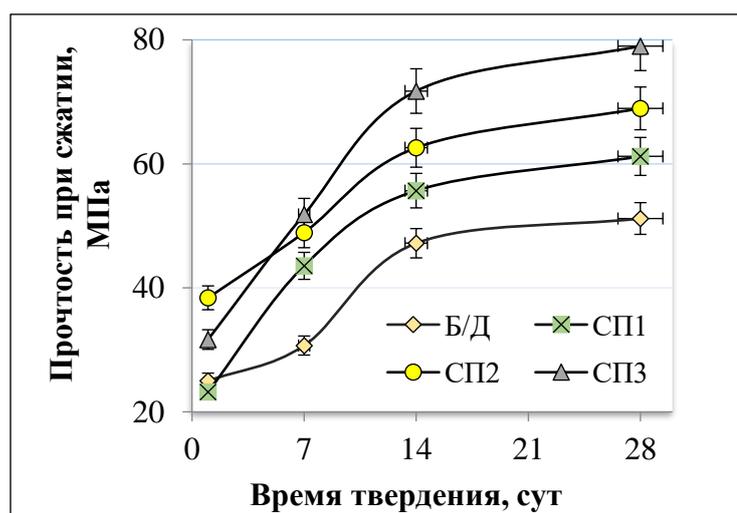


Рисунок 16 - Кинетика набора прочности цементного камня с добавками пластификаторами

Для всех представленных значений проведена статистическая обработка и определен доверительный интервал. Погрешность измерений составляет 7-12 %. Образовавшийся вокруг поверхности цементной частицы адсорбционный слой добавки, водонепроницаем. И таким образом, дефлокулирующее действие пластификаторов обеспечивает больший контакт цементных частиц и воды, ввиду чего процесс гидратации

⁴ Перепелицына, И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова. Исследование влияния пластифицирующих добавок на свойства портландцемента // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. С. 2566-2570.

протекает интенсивнее. Наибольшей эффективностью отличается добавка ЛСТ/РСЕ (СПЗ). С ее помощью возможно добиться повышения марочной прочности на 40 %.

Состав без добавок (ЦЕМ) характеризуется достаточно плотной структурой на 28 сут твердения (рисунок 17-а). Макропор размером от 12 до 30 мкм немного. Преобладающим размером пор является от 1,5 до 5 мкм. На рисунке 17-б видны непрореагировавшие зерна алита, что коррелирует с данными РФА указанного состава $d = 2,77; 2,75; 2,19 \text{ \AA}$ (рисунок 18).

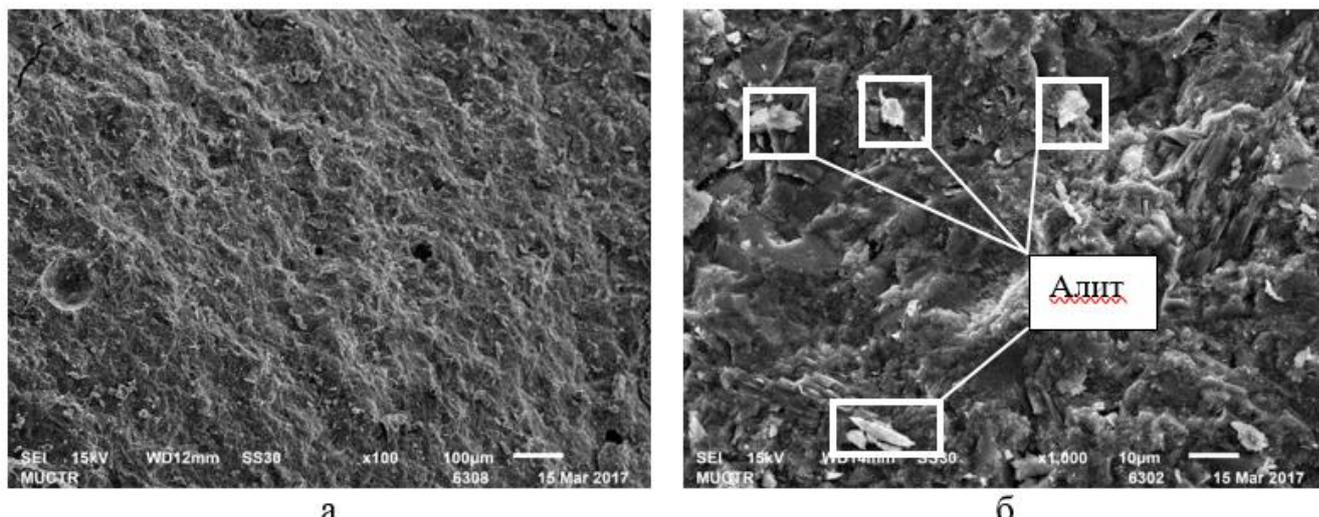


Рисунок 17 - Структура бездобавочного цементного камня на 28 сут твердения.

Увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 1000$;

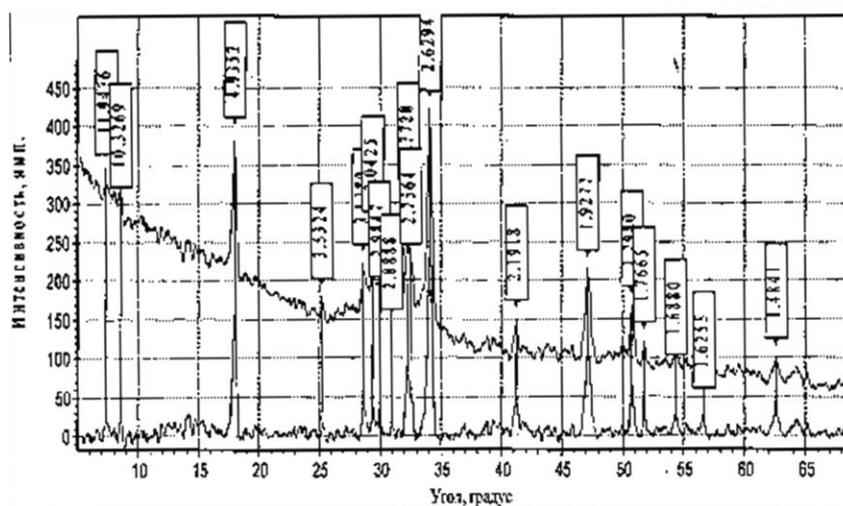


Рисунок 18 - Фазовый состав цементного камня в возрасте 28 сут

Из новообразований гидратных фаз (здесь и далее во всех исследуемых составах) следует отметить присутствие портландита ($d = 4,93; 2,62; 1,92; 1,7980 \text{ \AA}$) (рисунок 19-а). Дифракционное отражение $d=4,93 \text{ \AA}$ (рисунок 18) также можно отнести к алюминатной

фазе C_3AH_6 , но на СЭМ не наблюдается присутствие характерных бесцветных округлых зерен октаэдрической формы.

Основной гидросиликатной фазой цементного камня являются слабо-закристаллизованные кристаллы ГСК ($d = 11,96; 10,32; 3,04; 2,77; 1,78 \text{ \AA}$). Гидросиликаты кальция можно отнести как к типу высокоосновных (C-S-H II) с $Ca/Si = 1,5-2,0$, так и к низкоосновным (C-S-H I) с $Ca/Si < 1,5$. Кристаллизация в виде гофрированных пластин (рисунок 19-б) позволяет отнести их все же к фазе C-S-H (II). Образование продолговатых призматических кристаллов этtringита ($d = 10,32; 3,53; 2,75 \text{ \AA}$) незначительно, кристаллы не превышают 5 мкм. Ввиду этого наблюдается малое количество новообразований в поровом пространстве, что отображено на рисунке 19-б и рисунке 19-б). В большей степени, алюминатная фаза новообразований представлена мелкими кристаллами низкоосновной формы гидросульфалюмината кальция (AF_m-фаза) ($d = 4,46; 3,92; 2,87; 2,45 \text{ \AA}$ – рисунок 19-в,г) размером 0,3-0,5 мкм, которые кристаллизуются в виде гексагональных пластинок (кристаллы «лежат» на ребрах).

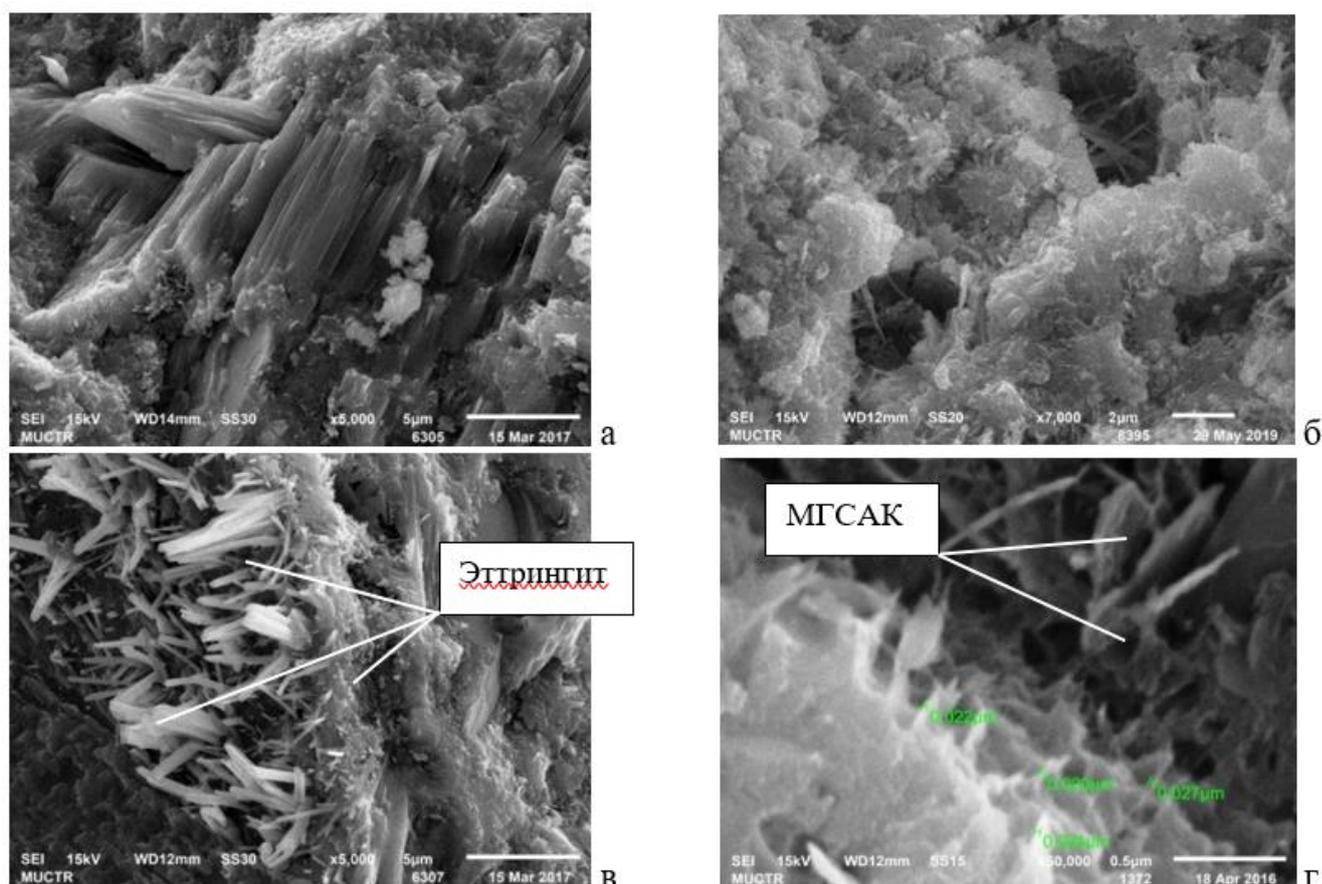


Рисунок 19 - Структура цементного камня на 28 сут твердения. Продукты гидратации алита (а, б) и продукты гидратации трехкальциевого алюмината (в, г).

Увеличение: а – $\times 5\,000$; б – $\times 7\,000$; в – $\times 5\,000$; г – $\times 50\,000$

При добавлении добавки ЛСТ структура цементного камня изменяется (рисунок 20). В сравнении с бездобавочным составом средний размер пор увеличивается до 20-30 мкм. Пор размером от 2 до 6 мкм значительно меньше (рисунок 20-а). Видны непрореагировавшие зерна алита (рисунок 20-б) $d = 3,04; 2,78; 2,75; 2,19; 1,76 \text{ \AA}$. Сама рентгенограмма не приведена из-за своей внешней схожести с бездобавочным составом (отличие лишь в интенсивности самих дифракционных отражений). Это обстоятельство можно отнести к неблагоприятному последствию адсорбции добавки типа ЛСТ на поверхности зерен цемента. Ввиду низкой водопроницаемости адсорбционного слоя степень гидратации клинкерных минералов меньше, чем у бездобавочного. Однако, по-прежнему, среди новообразований гидратных фаз отмечается явное присутствие портландита ($d = 4,94; 3,12; 2,63; 1,93; 1,79; 1,45 \text{ \AA}$, хоть и меньшей интенсивности, чем у бездобавочного.

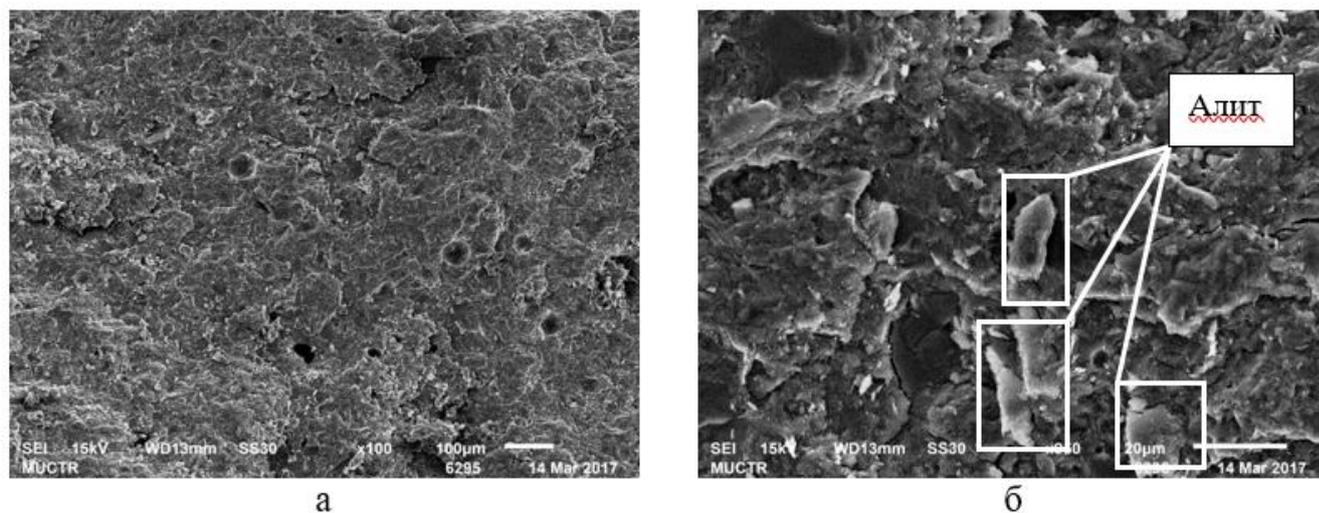


Рисунок 20 - Структура цементного камня с ЛСТ на 28 сут твердения. Продукты гидратации алита. Увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 950$

Образование продолговатых игольчатых кристаллов этtringита незначительно (размер кристаллов еще меньше, чем у бездобавочного состава и не превышает 3 мкм), дифракционные отражения, идентичные бездобавочному. Заращение порового пространства идет не активно (рисунок 21-а, б). Гексагональные AF_m -фазы ($d = 4,45; 1,82; 1,65 \text{ \AA}$) размером до 4,0 мкм, располагаются разрозненно и хаотично (рисунок 21-в кристаллы слева внизу и справа по центру).

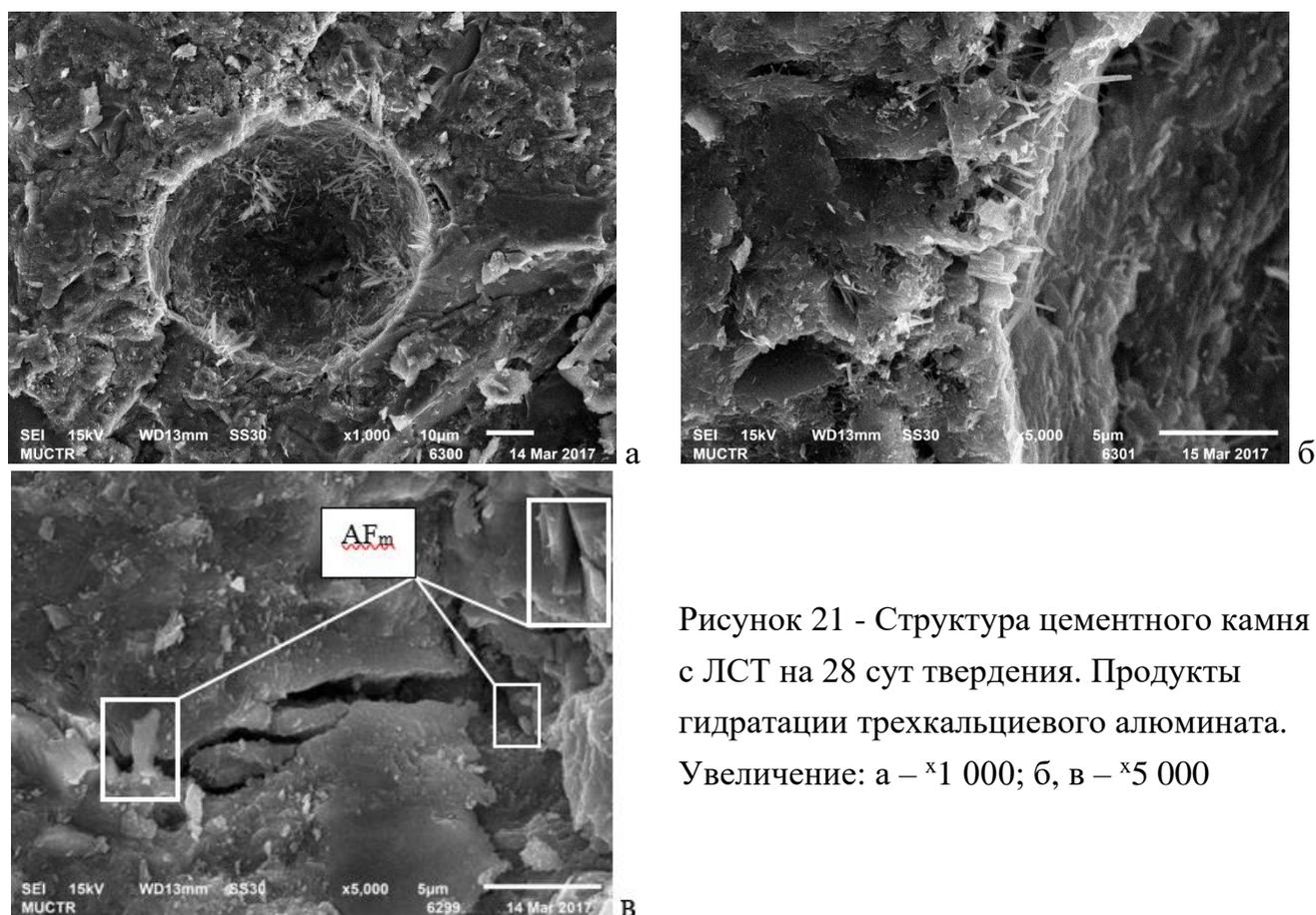


Рисунок 21 - Структура цементного камня с ЛСТ на 28 сут твердения. Продукты гидратации трехкальцевого алюмината. Увеличение: а – $\times 1\ 000$; б, в – $\times 5\ 000$

При добавлении поликарбоксилатных эфиров (PCE) плотность структуры повышается, а размер наблюдаемых пор составляет 14-35 мкм, но их количество незначительно (рисунок 22-а).

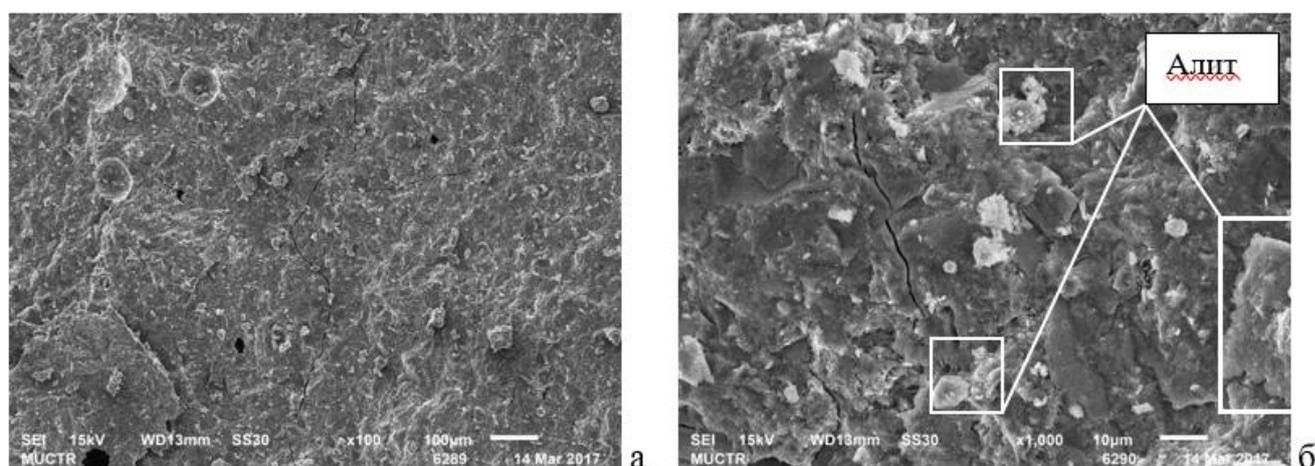


Рисунок 22 - Структура цементного камня с PCE на 28 суток твердения. Увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 1\ 000$

При большем увеличении ($\times 1\ 000$) вновь просматриваются непрореагировавшие частицы алита (рисунок 22-б). В отличие от ранее рассмотренных составов, в данном образце наблюдается интенсивное образование продолговатых игольчатых кристаллов этtringита (AF_1 -фаза), о чем свидетельствует наиболее интенсивное дифракционное

отражение $d = 9,59 \text{ \AA}$. Размер кристаллов 4-5 мкм. Заполнения порового пространства идет намного активнее (рисунок 23-а), что, возможно, объясняет повышенную прочность данного состава. Наблюдается “залечивание” возникающих при перекристаллизации микротрещин и пор (рисунок 23-б).

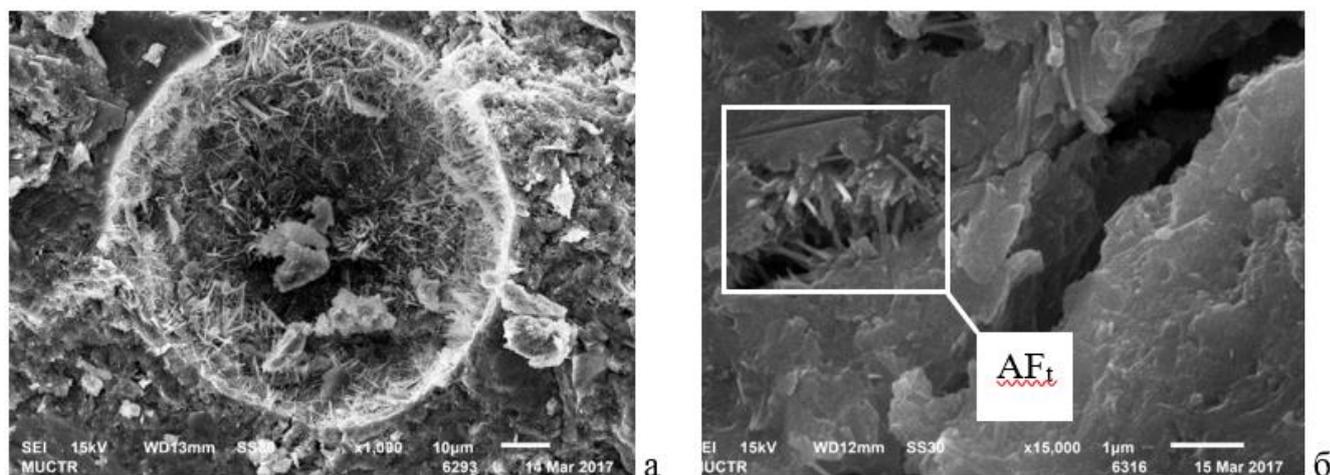


Рисунок 23 - Структура цементного камня с РСЕ на 28 сут твердения.

Увеличение: а – $\times 15\ 000$; б – $\times 1\ 000$

Продуктами гидратации алита и белита являются портландит (рисунок 24-а) и гидросиликаты кальция ($d = 3,11; 2,7; 1,79 \text{ \AA}$) которые кристаллизуются в виде гофрированных пластин (рисунок 24-б) - справа), что позволяет отнести их к фазе С-S-II (II).

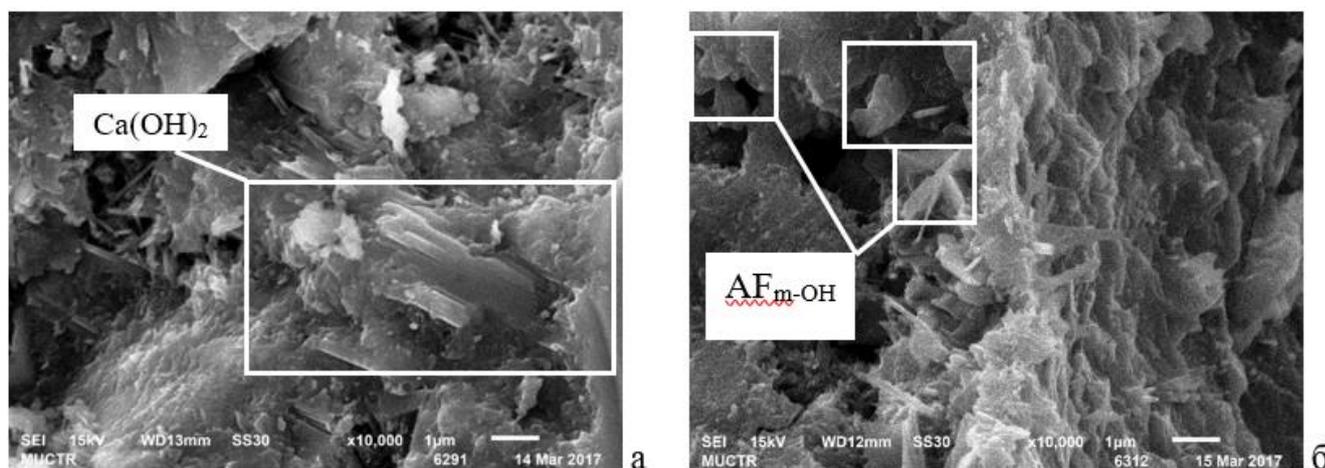


Рисунок 24 - Структура цементного камня с РСЕ на 28 сутки твердения.

Продукты гидратации алита и белита (а) и трехкальцевого алюмината (б).

Увеличение: а – $\times 10\ 000$; б – $\times 5\ 000$

Структура цементного камня с добавкой ЛСТ/РСЕ схожа с составом с добавкой РСЕ. Структура плотная, с минимальным количеством пор (рисунок 25-а), однако зерна непрореагировавшего за 28 сут твердения алита снова присутствуют (рисунок 25-б) и их

больше, чем у предыдущих составов. Наблюдается значительное зародышеобразование кристаллов этtringита (рисунок 25-в,г) размером 4-5 мкм. Вероятно, при введении поверхностно-активных веществ в жидкую фазу увеличивается поверхностное натяжение на границе твердое/жидкость. В случае гиперпластификатора – молекулы обладают большим размером и многочисленными боковыми поликарбоксилатными цепочками. Таким образом, кристаллы этtringита, которые образуются в начале гидратации – стабилизируются и не переходят в форму моногидросульфатоалюминатов кальция.

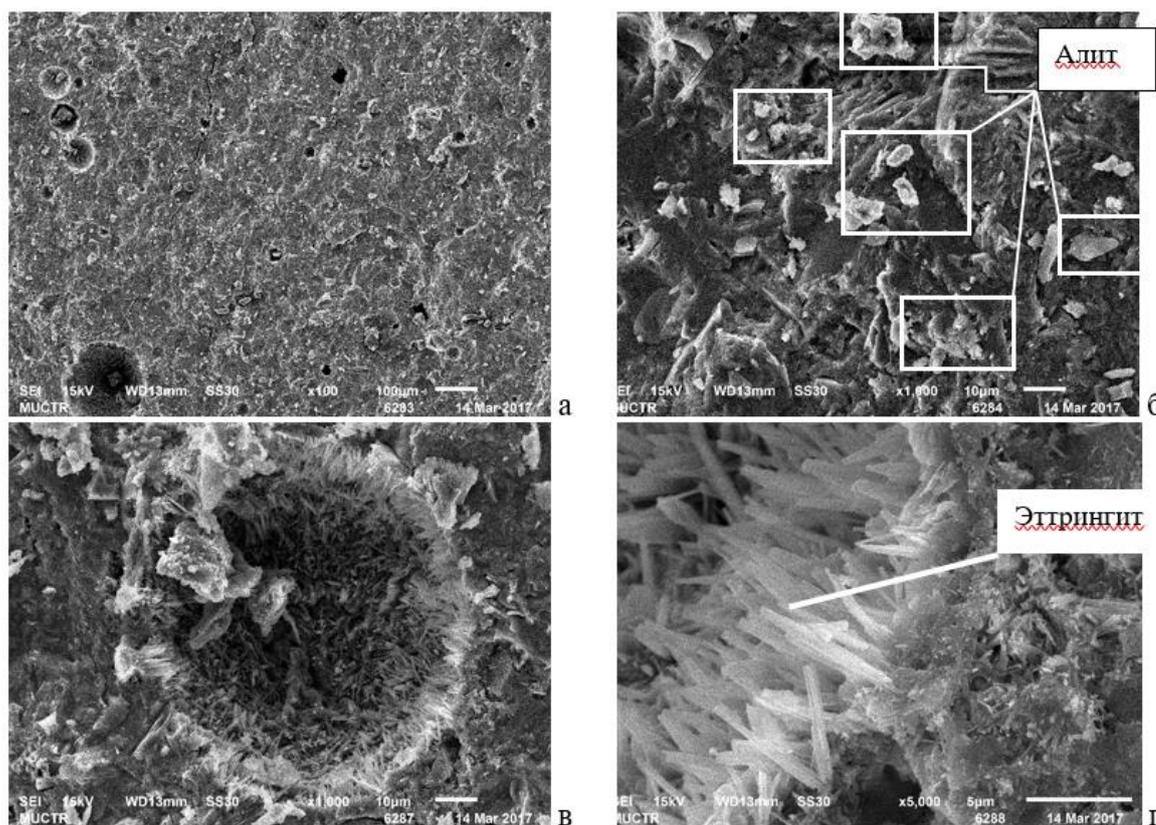


Рисунок 25 - Структура цементного камня с ЛСТ/РСЕ на 28 сутки твердения (а, б).

Продукты гидратации трехкальцевого алюмината (в, г).

Увеличение: а – $\times 1\,000$; б – $\times 5\,000$

Проведенный анализ микроструктуры модифицированных составов позволяет прийти к выводу, что дефлокуляция частиц цемента при адсорбции пластифицирующих добавок на их поверхности приводит к замедлению гидратации основных силикатных клинкерных минералов. Как данные РФА, так и СЭМ подтверждают присутствие не гидратированных зерен алита и белита. Более того, при введении добавок, содержащих в составе РСЕ, наблюдается стабилизация фазы ТГСАК, которая с большой вероятностью может быть обнаружена на 28 сут твердения в отличие от бездобавочного состава. Чтобы приблизительно количественно оценить разницу структуры предложенных составов была

определена удельная поверхность гидратных новообразований цементного камня и изучено распределение пор методом низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при температуре его кипения 77 К.

Структура порового пространства цементного камня анализировалась по [38, 39]. Полученные данные удельной поверхности составов приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Структурные характеристики цементного камня на 28 сут

№ п/п	Состав	Содержание добавки, %	В/Ц	Удельная поверхность, м ² /г		
				S _{уд} , по БЭТ*	S _{уд} по Дубинин-Радушкевич	S _{уд} по Дубинин-Астахову
1	ЦЕМ	-	0,290	6,1848	7,348860	6,4652890
2	ЦЕМ + ЛСТ (СП1)	0,7	0,260	5,1101	6,573009	5,4115471
3	ЦЕМ + РСЕ (СП2)	0,7	0,255	5,6849	6,749401	6,0133080
4	ЦЕМ + ЛСТ/РСЕ (СП3)	0,7	0,265	7,4586	8,989276	7,9444820

* удельная поверхность рассчитана методом БЭТ в интервале P/P_0 от 0,0 до 0,25

При одинаковом содержании в цементе добавок их водоредуцирующий эффект отличался. Удельная поверхность цементного камня составов 2 и 3 по БЭТ - 5,1101 и 5,6849 м²/г соответственно, что гораздо меньше, чем у бездобавочного цементного камня - 6,1848 м²/г. Большое количество воды при затворении в составе 4 приводит к увеличению количества капиллярных пор, что может обуславливать повышение удельной поверхности цементного камня данного состава на 15-45 %. Однако, для состава 4 удельная поверхность все же значительно больше, чем S_{уд} бездобавочного состава 1.

Исследование мезо-капиллярных пор, по изотермам адсорбции цементных образцов по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ), позволило отнести их к изотермам IV типа [38].

Для определения размеров пор по изотермам адсорбции IV типа с помощью уравнения Кельвина используется область изотермы, включающая петлю гистерезиса, поскольку ее наличие доказывает, что в рассматриваемой системе имеет место капиллярная конденсация. Поэтому каждой данной величине адсорбции в этой области соответствуют два значения относительного давления. Образование жидкой фазы из пара

при любом давлении, меньшем давления насыщенного пара, не может происходить в отсутствие поверхности твердого тела, которое инициирует процесс конденсации. Внутри поры адсорбционная пленка играет роль зародышей, на которых происходит конденсация, когда относительное давление достигает величины, определяемой уравнением Кельвина. В обратном процессе - процессе испарения - проблемы зародышеобразования не возникает: жидкая фаза уже существует и испарение из мениска может происходить, как только давление оказывается достаточно низким. Гистерезис возможен именно потому, что процессы конденсации и испарения не являются в точности обратимыми друг другу [38].

Существует точка зрения, что возможной причиной гистерезиса является присутствие на стенках пор молекул воздуха, затрудняющих смачивание стенок пор адсорбатом в прямом процессе – адсорбции. Воздух постепенно вытесняется из пор адсорбируемой жидкостью, и при $P/P_0 = 1$ он практически полностью вытеснен. Поэтому обратный процесс – десорбция – уже не осложнен присутствием воздуха. Различие в смачивании поверхности пор жидким адсорбатом приводит к сорбционному гистерезису, т. е. отставанию изотерм адсорбции от изотерм десорбции и, следовательно, приводит к различному радиусу кривизны мениска сконденсированной жидкости в одних и тех же порах в процессе адсорбции и десорбции. Обе эти причины появления гистерезиса свидетельствуют о том, что изотермы десорбции являются более равновесными по сравнению с изотермами адсорбции, и именно их следует использовать для расчета величины радиусов пор (рисунок 26).

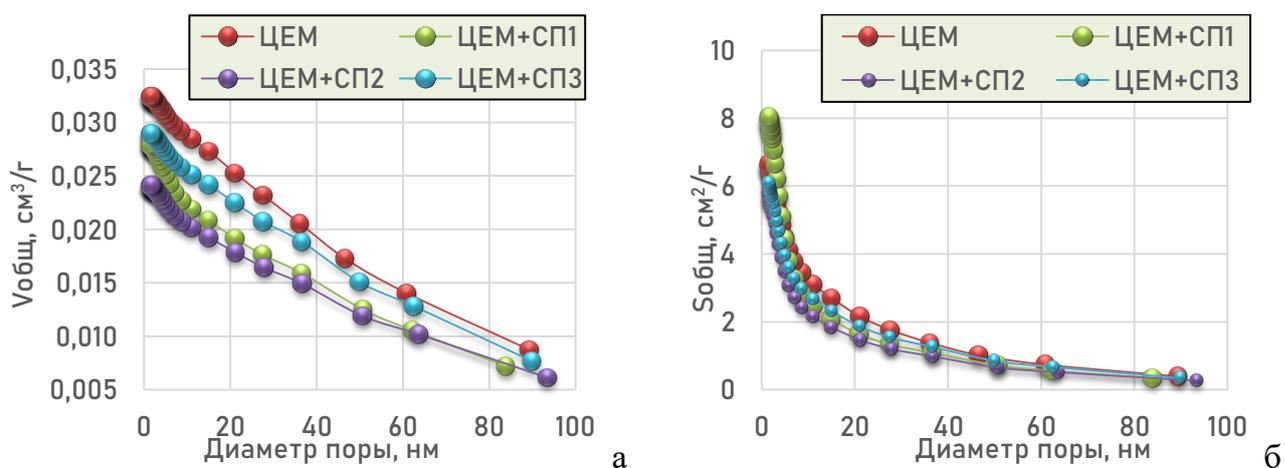


Рисунок 26 - Распределения пор по размерам по методу В-И-Н:

а) - по объему; б) - по площади

Для бездобавочного цемента (ЦЕМ) общий объем пор составил 0,033641 см³/г.

Преобладающим размером пор для состава являются поры размером от 33,3 до 57,8 нм (24,5 %). В основном, для всех составов процентное распределение пор по объему схоже, различен лишь общий объем этих пор. Таким образом, тип добавки не влияет на распределение пор по объему, а сказывается лишь на общем объеме пористости. Наименьшим объемом пор обладал состав с добавкой РСЕ или СП2 (0,2469 см³/г).

В свою очередь, было обнаружено, что при небольшом объеме пор цементного камня с добавкой РСЕ (0,0293 см³/г) состав имеет вторую по величине площадь поверхности (8,029 м²/г). Это можно считать подтверждением интенсивного образования мелких кристаллов этtringита в структуре, приводящее к увеличению значения удельной поверхности гидратов. Разумеется, не только этtringит, но и ГСК состава С-S-H-I и С-S-H-II влияют на удельную поверхность. Уплотнение структуры и уменьшение общего объема пор могло быть спровоцировано комплексообразованием ионов COO⁻ поликарбоксилатных групп суперпластификаторов с Ca²⁺ портландцемента в начальный момент гидратации, что способствовало увеличению содержания низкоосновных гидросиликатов и снижению содержания портландита (обладающего низкой удельной поверхностью).

Анализ нанопористого пространства цементной матрицы производилась методом Дубинина-Астахова при P/P₀ до 0,25 (рисунок 27). В таких порах благодаря близости стенок потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении (особенно в области малых значений P/P₀) соответственно также больше.

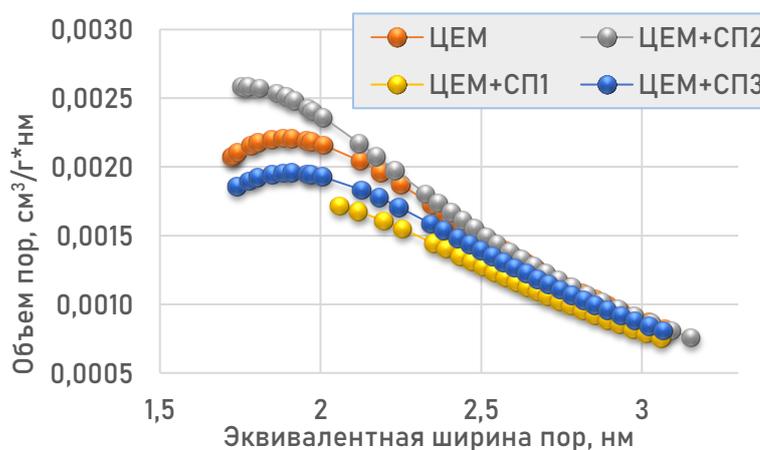


Рисунок 27 - Расчетные данные объемного распределение нанопор по размерам, полученные методом Дубинина-Астахова

Лучшей добавкой, согласно представленным данным, является РСЕ (ЦЕМ+СП2) с наибольшим $V_{\text{(нанопор)}} = 0,002653 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{м}$. и с самым широким распределением их по размеру от 1,6624 нм до 3,1931 нм. Для сравнения, у бездобавочного состава ЦЕМ $V_{\text{(нанопор)}} = 0,002069 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{м}$. В то же время две другие пластифицирующие добавки имеют объем нанопор меньший, чем в случае бездобавочного состава - $0,001714 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{м}$ и $0,001853 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{м}$. Наиболее узким распределением пор по размерам обладает состав с добавкой ЛСТ или ЦЕМ+СП1 (от 2,2132 до 3,1263 нм). Это говорит о меньшей эффективности добавок на лигносульфонатной основе для получения структуры цементного камня повышенной морозостойкости. Поскольку нанопоры цементного геля оказывают минимальное влияние на прочность цементного камня и не происходит замерзание поровой жидкости до $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ то, следовательно, не возникает давление кристаллизации льда при замерзании. Поэтому, чем большая доля от общего объема пор в цементном камне будет представлена именно нанопорами, тем более прочным и стойким будет материал в условиях переменного замораживания и оттаивания.

Таким образом, на представленном этапе исследования было установлено, что оптимальной добавкой для дальнейшего использования будет пластификатор поликарбоксилатной природы РСЕ, ввиду эффективного снижения В/Ц отношения, а также влияния на поровую структуру. Частичная стабилизация исходных фаз ТГСАК позволяет избежать временного сброса прочности, свойственного бездобавочному составу. Состав с добавкой ЛСТ/РСЕ хоть и обладал повышенной прочностью, не был выбран ввиду неоднозначного влияния на распределение пор по размерам и сильного влияния на гидратацию цементного камня, выражающуюся в большом количестве непрореагировавшего к 28 сут алита. Эти факторы могут неблагоприятно отразиться на испытаниях в условиях попеременного замораживания и оттаивания.

Влияние воздухововлекающих добавок на гидратацию цемента

Введение данного типа добавок в цементы и бетоны обусловлено необходимостью создания особой поровой структуры материала, способной успешно противостоять внутренним перекристаллизациям (например, при замерзании воды в порах), без ущерба для прочности. Цементный камень с воздухововлекающей добавкой (далее ВВ) обладает повышенной пористостью (рисунок 28-а). Кинетика набора прочности идентична бездобавочному составу, как и значение В/Ц. Оптимальным содержанием добавки

является 0,5% по массе вяжущего [114]⁵. С данным составом были проведены дальнейшие исследование.

К 28 сут в цементном камне преобладают поры размером от 1,5 до 5 мкм (рисунок 28-а), их примерное содержание на данном участке равно 50 % от общего числа пор. Достаточно крупные поры размером от 30 до 35 мкм составляют около 20 % и оставшиеся 30 % это поры размером от 10 до 15 мкм. На рисунке 28-б вновь видны непрореагировавшие частицы алита, $d = 3,03; 2,75; 2,21 \text{ \AA}$.

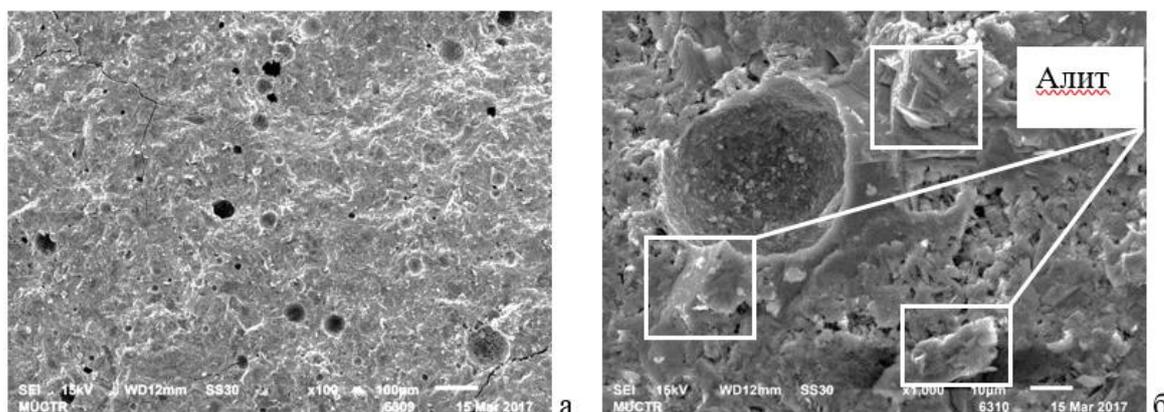


Рисунок 28 - Структура цементного камня с ВВ на 28 сут твердения.

Увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 5\,000$

Состав гидросиликатов кальция прежний - C-S-H (II) ($d = 10,41; 3,03; 2,74; 1,82 \text{ \AA}$). Гидросиликаты кальция кристаллизуются в виде скрученных пластинок, их размер составляет 0,5-1,2 мкм (рисунок 28-а). Образование продолговатых призматических кристаллов этtringита незначительно. Как и у бездобавочного состава размеры кристаллов колеблются от 1 до 5 мкм ($d = 5,63; 3,86; 3,037; 2,75 \text{ \AA}$).

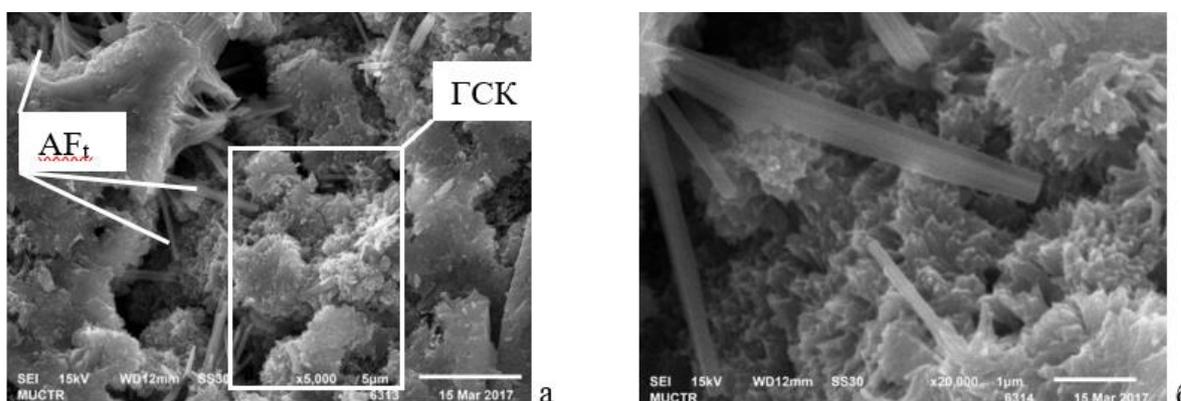


Рисунок 28 - Структура цементного камня с ВВ на 28 суток твердения (а, б). Продукты гидратации трехкальцевого алюмината (в). Ув.: а – $\times 10\,000$; б – $\times 5\,000$; в – $\times 20\,000$

⁵ Корчунов, И. В., Торшин А.О., Курдюмова С.Е., Дмитриева Е.А. и др. Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента // Сухие строительные смеси. 2019. №5. С. 30-34

Таким образом, структура состава с добавкой ВВ выглядит похожей на структуру бездобавочного состава. Основным отличием является повышенное воздухововлечение. Полученные данные представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние воздухововлекающей добавки на характеристики цементного камня (28 сут)

№ п/п	Состав	Содержание добавки, %	В/Ц	Удельная поверхность, м ² /г		
				S _{уд} , по БЭТ*	S _{уд} по Дубинин-Радушкевич	S _{уд} по Дубинин-Астахову
1	ЦЕМ	-	0,290	6,1848	7,348860	6,4652890
2	ЦЕМ + ВВ	0,5	0,285	8,3029	8,853484	7,6966360

* удельная поверхность рассчитана методом БЭТ в интервале P/P₀ от 0,0 до 0,25

Воздухововлекающая добавка, также, как и ранее рассмотренные пластификаторы, является добавкой на основе поверхностно-активных веществ. Повышение удельной поверхности цементного камня по БЭТ - 8,3029 м²/г говорит в первую очередь, о большом содержании пор в цементном камне, но для исследования принципиальное значение имеет размер и объем этих пор.

При анализе представленных данных, полученных методом ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda) для десорбции (рисунок 29) было установлено, что для бездобавочного цемента (состав 1) общий объем пор составил 0,033641 см³/г (рисунок 29-а). При использовании воздухововлекающей добавки (состав 2) данный показатель повысился на 14 % (до 0,038191 см³/г). Распределение пор идентично для обоих составов. Происходит увеличение общей площади гидратов (на снимках СЭМ ранее были обнаружены участки мелкокристаллических ГСК пластинчатой формы) (рисунок 28-а).

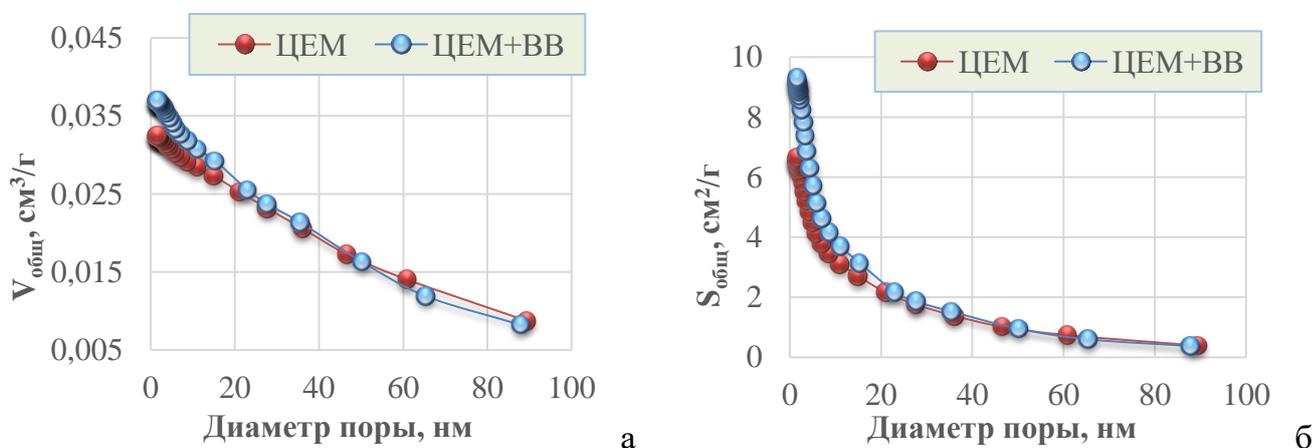


Рисунок 29 - Распределения пор цементного камня по размерам по методу В-Ж-Н, рассчитанные по объему (а) и по площади (б)

Расчетные данные объемного распределение нанопор по размерам, полученные методом Дубинина-Астахова представлены на рисунке 30. Чем большая доля от общего объема пор будет представлена нанопорами, в которых замерзание воды в реальных условиях эксплуатации практически невозможно, тем меньше будет содержание мезокапилляров, в которых замерзание воды происходит уже при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

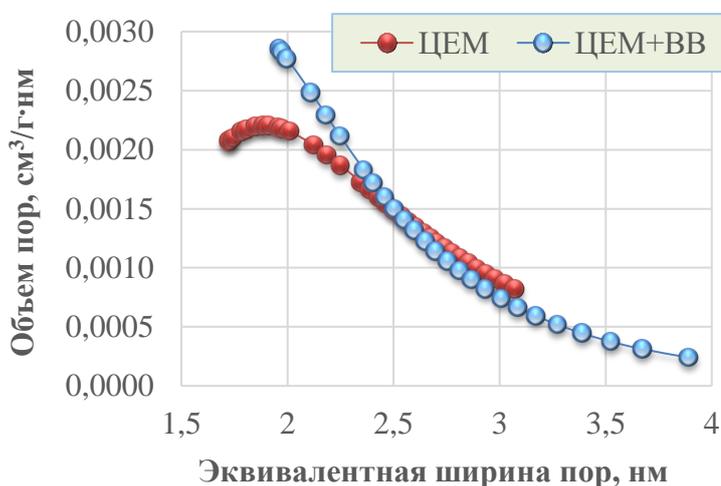


Рисунок 30 - Расчетные данные объемного распределение нанопор цементного камня по размерам, полученные методом Дубинина-Астахова

Таким образом, полученные результаты показывают, что общий объем нанопор состава *ЦЕМ+ВВ* на 37,9 % больше, чем у бездобавочного состава. Более того, состав с ВВ обладает самым широким распределением пор по размеру от 1,9624 нм до 3,8931 нм среди всех изученных добавок. Данное обстоятельство, безусловно, свидетельствует о необходимости использования указанного типа добавок при разработке составов цементных бетонов повышенной морозостойкости.

3.3. Роль минеральных добавок в структурообразовании цементного камня

В работе исследовались модификаторы минерального происхождения, которые наиболее широко представлены на рынке цементной продукции России. Это, соответственно, известняк (22 % рынка добавочных цементов), доменный гранулированный шлак (58 % рынка добавочных цементов) и пуццолановая добавка (15 % рынка добавочных цементов).

Преимущество структуры цементной матрицы с минеральными добавками состоит в том, что в частицах наполнителя локализуются внутренние дефекты (таким образом, снижая концентрацию напряжений), преобразуется система пор, изменяется процесс гидратации и др. Проведенные автором исследования показали [114]⁶, что при разработке

⁶ Колмогоров А.Ю., Жаворонков Д.С., Корчунов И.В., Потапова Е.Н. Влияние содержания трехкальциевого алюмината в клинкере на свойства карбонатсодержащих цементов // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т.35. № 4(239). С. 47-49

составов добавочных цементов необходимо учитывать содержание C_3A в клинкере. Установлено, что алюминатные фазы проявляют активность к взаимодействию с карбонатами, а также фазами шлаков. Это подтверждается и проведенными термодинамическими расчетами. Среднее содержание трехкальцевого алюмината в цементах РФ составляет порядка 8,0 % [40]. При увеличении содержания C_3A в клинкере могут наблюдаться неблагоприятные эффекты уменьшения марочной прочности и увеличение склонности к сульфатной коррозии, а при его снижении уменьшается активность фаз цементного камня относительно минеральных модификаторов. Поэтому, здесь и далее при разговоре о бездобавочном цементе речь будет идти о цементе производства Филиал ООО «ХайдельбергЦементРус» в п. Новогуровский (ЦЕМ) с содержанием $C_3A = 7,6$ масс.%, как и у большей части выпускаемой цементной продукции в РФ.

На рисунке 31 приведено распределение частиц используемых микронаполнителей – доменного гранулированного шлака, известняка (И), метаксаолина (МКл) (а-в) по размерам в сравнении с цементом (г).

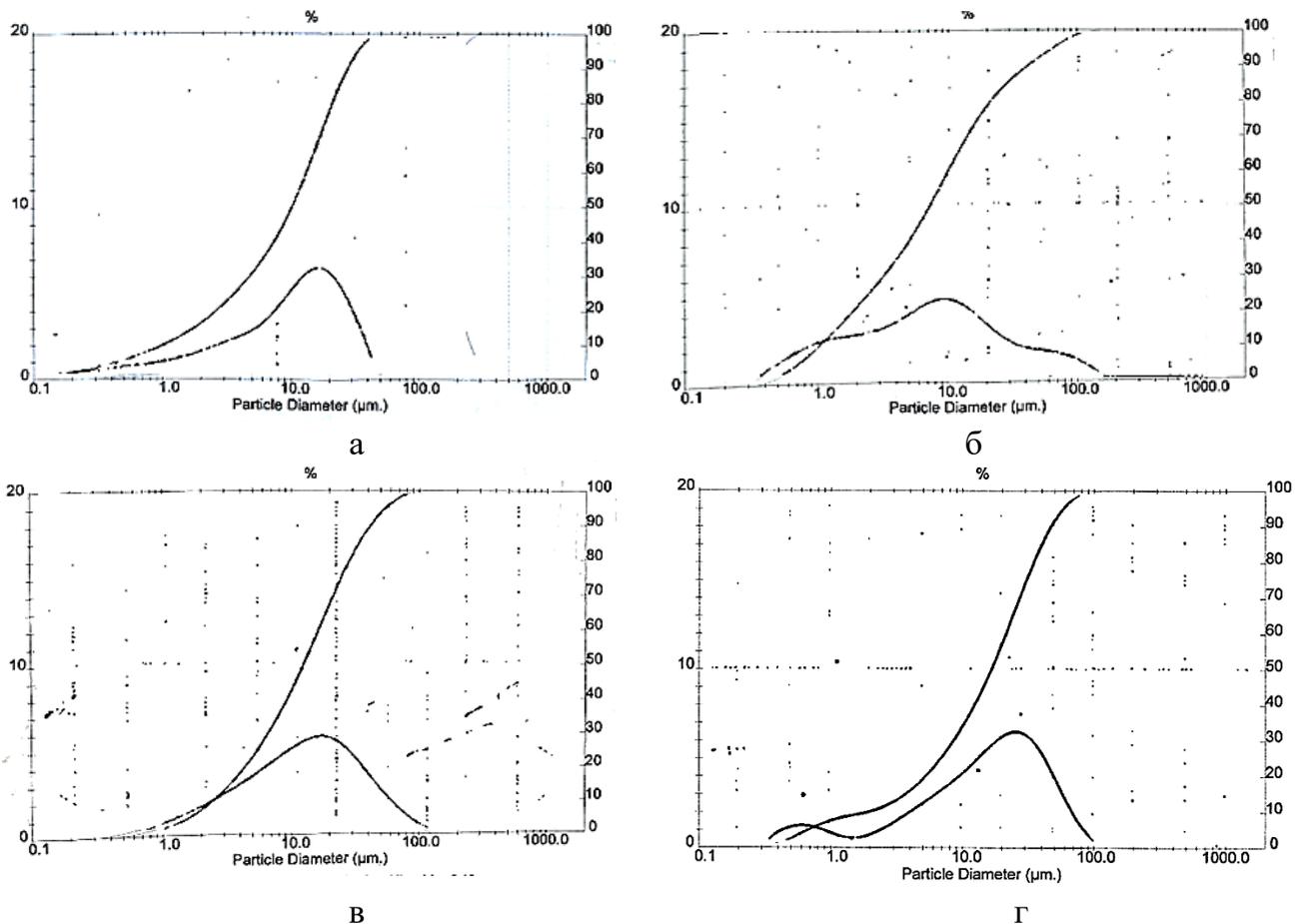


Рисунок 31 - Распределение частиц по размерам минеральных добавок:

а - ДГШ; б - И; в - МКл и г - портландцемента

Преобладающий размер частиц *ДГШ* после измельчения составил от 8,0 до 37,0 мкм (на данный диапазон приходится 47,7 %). Известняк и метакаолин более мелкодисперсные (преобладающий размер частиц от 3,03 мкм до 28,53 мкм и от 3,6 мкм до 25,56 мкм, соответственно). Данные частицы составляют 52,4 и 58,8 % от общего количества соответственно. Для цемента частицы размером от 6,63 мкм до 65,74 мкм составляют порядка 65 %. Это говорит о том, что предварительное измельчение модификаторов минерального происхождения способствовало образованию более развитой удельной поверхности, чем у портландцемента, что увеличивает вероятность их участия в процессе гидратации и позволяет отнести данные добавки к классу микронаполнителей. Оптимальной $S_{уд}$ для модификаторов минерального происхождения являются значения порядка 4000-5000 м²/кг⁷.

В ходе исследований автора было установлено, что оптимальным содержанием минеральных добавок к указанному цементу является 15 % [115, 119] ⁸. При введении добавок сверх оптимума, наблюдается сильное снижение прочности, в особенности, в условиях испытаний составов на морозостойкость. Поэтому, дальнейшие исследования велись с составами, содержащие добавку не более 15 % от массы цемента.

Структура и фазовый состав цементного камня с минеральными добавками также подвержены постоянным изменениям, аналогично бездобавочному составу, но осложнено возможностью взаимодействия самой добавки с гидратными фазами цементного камня.

Для изучения процесса твердения добавочных цементов был выбран период наиболее интенсивной гидратации, ограничивающийся 28 сут. В течении данного периода фиксировали показатели прочности и истинной плотности через каждые 2-5 суток (рисунок 32).

Аналогично бездобавочному составу – сбросы прочности в возрасте 7-12 суток, коррелирующие с временным подъемом истинной плотности, свидетельствуют о возможности протекания реакций перекристаллизации ТГСАК и $C_4AH_{(13-19)}$ в более плотные модификации в форме МГСАК и C_3AH_6 , соответственно (см. п. 3.1.1), но эти колебания менее значительны. В целом, наблюдается динамика набора прочности, схожая

⁷ Колмогоров А.Ю., Корчунов И.В., Потапова Е.Н. Влияние минеральных добавок на морозостойкость цементного камня // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 3(252). С. 83-85

⁸ Жаворонков, Д.С., Корчунов И.В. Изучение свойств цемента с различными минеральными добавками в присутствии гиперпластификатора // Химия и химическая технология в XXI веке. 2021. С. 56-57.

с бездобавочным составом. Наличие минеральной добавки понижает марочную прочность, за исключением добавки метакаолина *МКл* и в то же время наиболее существенным скачком истинной плотности (с 2,4324 г/см³ до 2,3729 г/см³ на 7 сут).

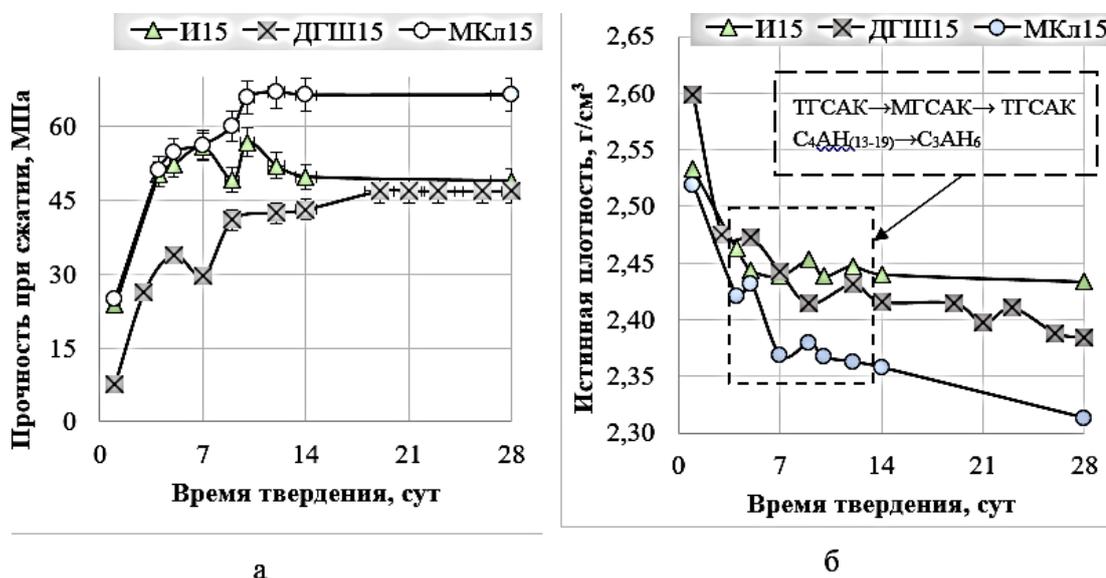


Рисунок 32 - Прочностные характеристики (а) и истинная плотность (б) цементного камня с добавками, в зависимости от времени твердения при 20 °С

В жидкой фазе при гидратации цемента в присутствии минеральных добавок изменяется растворимость исходных фаз, и равновесие смещается в сторону образования новых продуктов гидратации. Этот факт объясняет необходимость изучения влияния каждой минеральной добавки на свойства цементного камня отдельно.

Гидратация цемента в присутствии известняка

Для изучения влияния карбонатных компонентов на свойства цементного камня использовали высококачественные известняки с высоким содержанием кальцита и минимальным содержанием пылевидной фракции и органических соединений. Содержание кальцита и магнезита определяли ступенчатым обжигом при температурах их разложения (650 и 950 °С, соответственно) (см. таблицу 5).

Известняк ООО «Холсим(Рус) СМ» Приокского месторождения помимо максимального содержания кальцита и минимального содержанием магнезита положительно сказывался на реологии и удобоукладываемости, а также умеренно влиял на прочностные характеристики при соблюдении дозировки не более 15 масс. %.

При использовании добавки известняка, влияние на продукты гидратации цемента во многом будут определяться содержанием трехкальцевого алюмината (С₃А). Как известно, при гидратации С₃А традиционно рассматривают процесс в присутствии гипса

с образованием этtringита (ТГСАК) и, впоследствии, моногидросульфоалюмината кальция (МГСАК) и в его отсутствии с образованием гидроалюминатов (AF_{m-OH} и др.). Структурные особенности фаз МГСАК и ТГСАК описаны в работе [117]. Предполагается, что изменения в химии анионов фаз происходят в результате ионного обмена в слоистой структуре. С этой точки зрения $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ слои относительно неподвижны, в то время как анионы, уравнивающие заряд в межслойных пространствах (OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- и SO_4^{2-}), считаются более подвижными и, следовательно, взаимозаменяемыми. Вследствие этого химический состав межслойных ионов всегда приспособляется к химическому составу поровой жидкости.

В системе $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaCO_3$ достоверно обнаружено образование моногидрокарбоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ (AF_{m-CO_3}). Однако, не исключается возможность образования непрерывного ряда твердых растворов гидрополукарбоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 0,5Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ [41,42].

Изучение фазового состава цементного камня без добавок и с добавкой известняка в возрасте 28 сут дифференциально-термическим анализом (ДТА) показало, что на температурной кривой состава с известняком, помимо трех основных эндотермических эффектов, характеризующих удаление воды, разложению $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ соответственно, также можно заметить еще один эндотермический пик в интервале температур от 580 до 620 °С (рисунок 33), который, наиболее вероятно, соответствует дегидратации МГКАК или AF_{m-CO_3} [117]⁹.

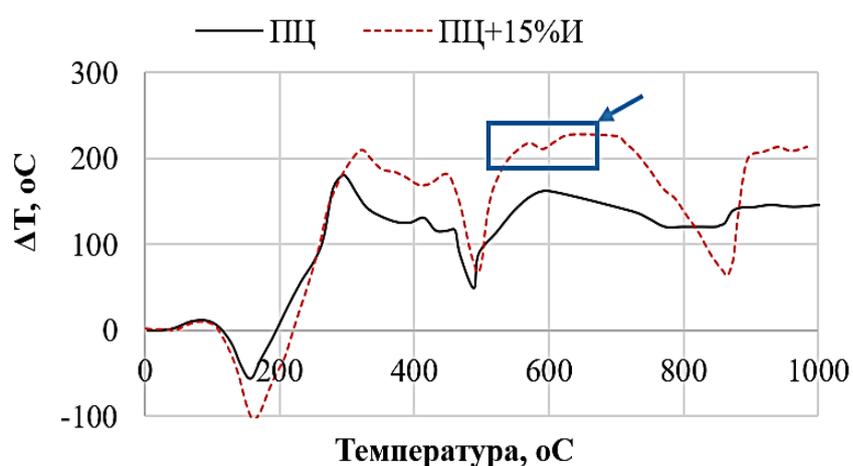


Рисунок 33 - Дифференциально-термический анализ составов цементного камня

⁹ Корчунов И.В., Потапова Е.Н., Сивков С.П., Волошин Е.А. и др. Использование известняка при разработке составов добавочных цементов повышенной морозостойкости // Цемент и его применение. 2022. № 2. С. 44-49.

Данные ДТА были подтверждены теоретически, проведенными термодинамическими расчетами. Основываясь на принципе минимизации потенциала Гиббса были рассчитаны теоретические поля кристаллизации фаз в системе $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ в избытке $Ca(OH)_2$ и воды при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Расчет был выполнен в пересчете на мольные соотношения для всей возможной совокупности реакций с помощью программы «Система поиска решений» (Excel) (рисунок 34). В основе расчета лежат справочные термодинамические величины (энтальпия образования, энергия Гиббса, температурные коэффициенты и др.).

Система $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$				
Фаза	Доля о.е.	Моли	М, г/моль	
С3А	0,6	2,2222222	270	
Гипс	0,1	0,5813953	172	
CaCO ₃	0,3	3	100	
Ca(OH) ₂	5	67,567568	74	
H ₂ O	90	5000	18	
		Итого:		

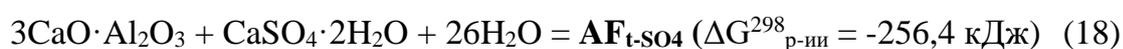
Фаза	Доля о.е.	Моли
САН10		0,00
С2АН8		0,00
С4АН13		0,00
С4АН19		1,01
С3АН6		0,00
ТГСАК		0,19
МГСАК		0,00
Ca(OH) ₂		68,54
Al(OH) ₃		0,00
МГКАК		1,00
ТГКАК		0,00
0,5Ca(OH) ₂ *0,5CaCO ₃ *12H		0,02
С3А		0,00
Гипс		0,00
H ₂ O		4942,55

Мольное соотношение компонентов системы (варьируемый показатель)

Расчетное значение молей продукта реакции при заданном соотношении исходных компонентов

Рисунок 34 - Принцип расчета фазового состава трёхкомпонентной системы с помощью программы «Система поиска решений» (Excel)

На полученной тройной диаграмме (рисунок 35) заметна обширная область кристаллизации фазы типа AF_{m-CO_3} в качестве основного продукта. Гидрополукарбоалюминат кальция образуется в этой же области, но содержание его в десятки раз меньше и, считалось, незначительным по отношению к остальным продуктам. Среди продуктов гидратации C_3A присутствуют и гидроалюминаты состава C_4AH_{19} ($AF_{m-он}$), преимущественно образующиеся при содержании C_3A в смеси не менее 35 %. В конкурирующей реакции гипса и кальцита с C_3A самопроизвольность процесса направлена в сторону образования этtringита, следовательно, его содержание будет больше, чем моногидрокарбоалюмината, в случае недостатка $CaCO_3$ в системе. Это обусловлено и меньшим потенциалом Гиббса этой реакции:



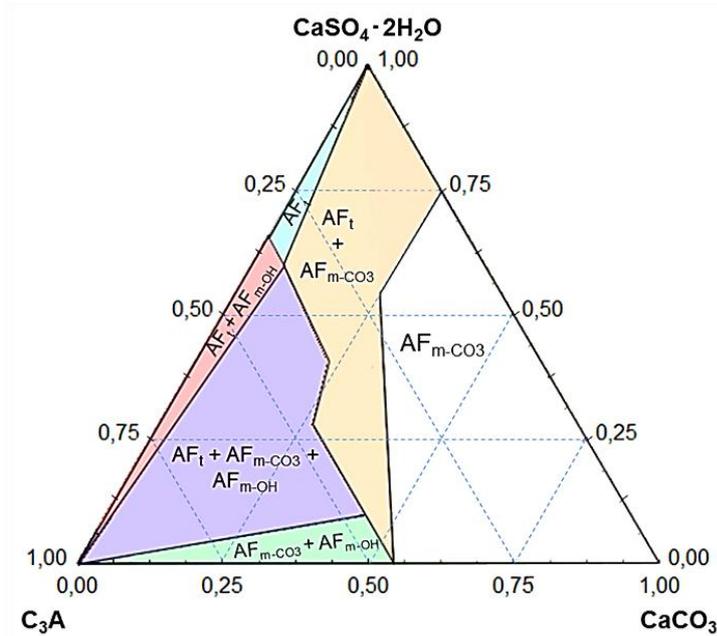


Рисунок 35 - Поля кристаллизации гидратных фаз в системе $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ в избытке $\text{Ca}(\text{OH})_2$

К 28 сут твердения большая часть ТГСАК перекристаллизовывается в МГСАК, морфология кристалла которого представлена утолщенными гексагональными пластинками, плотно прилегающими друг к другу. В присутствии известняка состав фаз может меняться. Различные модификации фаз типа AF_m можно отличить между собой по форме кристалла. Кристаллы $\text{AF}_{m-\text{CO}_3}$ (или МГКАК) обладают более вытянутой формой (рисунок 36-б), чем у $\text{AF}_{m-\text{SO}_4}$ (рисунок 36-а). В случае состава с известняком в данный период твердения перекристаллизация наблюдается, но в меньшей степени (см. рисунок 32) что говорит о большей стабильности данной структуры. Это обусловлено тем, что фаза $\text{AF}_{m-\text{CO}_3}$ может быть образована в начальный момент гидратации.

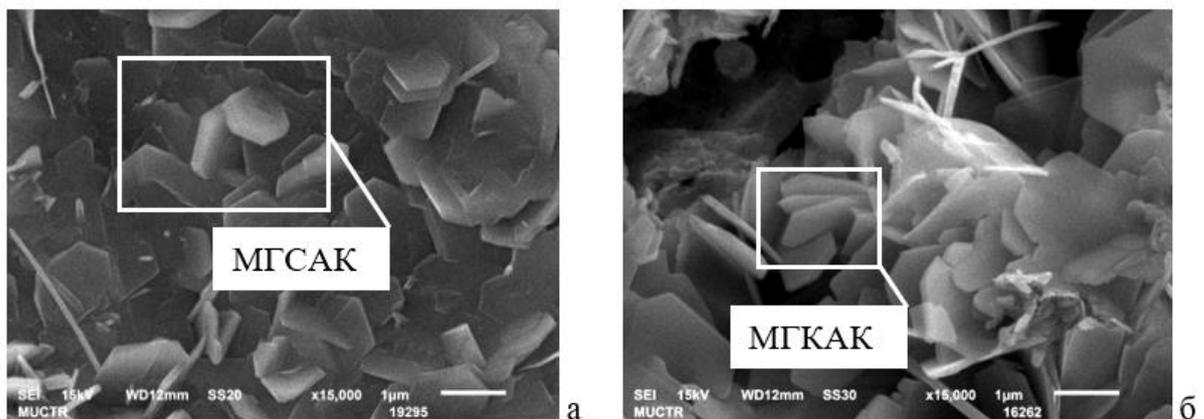


Рисунок 36 - Кристаллизация гидратных фаз в системе $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{C}_3\text{A} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (б). Увеличение: $\times 15\,000$

Ранее (см. раздел 3.1.1), посредством рентгенофазового анализа были установлены основные фазы бездобавочного цементного камня: портландит, высокоосновные

гидросиликаты кальция CSH-II и в меньшей степени CSH-I, гидросульфоалюминаты кальция, не гидратированные частицы алита, а также фазы состава C_4AH_{19} . Фазовый состав цементного камня с известняком к 28 сут отличен от бездобавочного (рисунок 37). Ожидаемо, встречаются сильные пики хорошо закристаллизованного – кальцита ($d = 3,04; 2,10; 1,93; 1,87 \text{ \AA}$). Встречаются пики, вероятно, характеризующие присутствие новой фазы МГКАК ($d = 8,16; 3,88; 2,90 \text{ \AA}$), отсутствующие на у состава ПЦ.

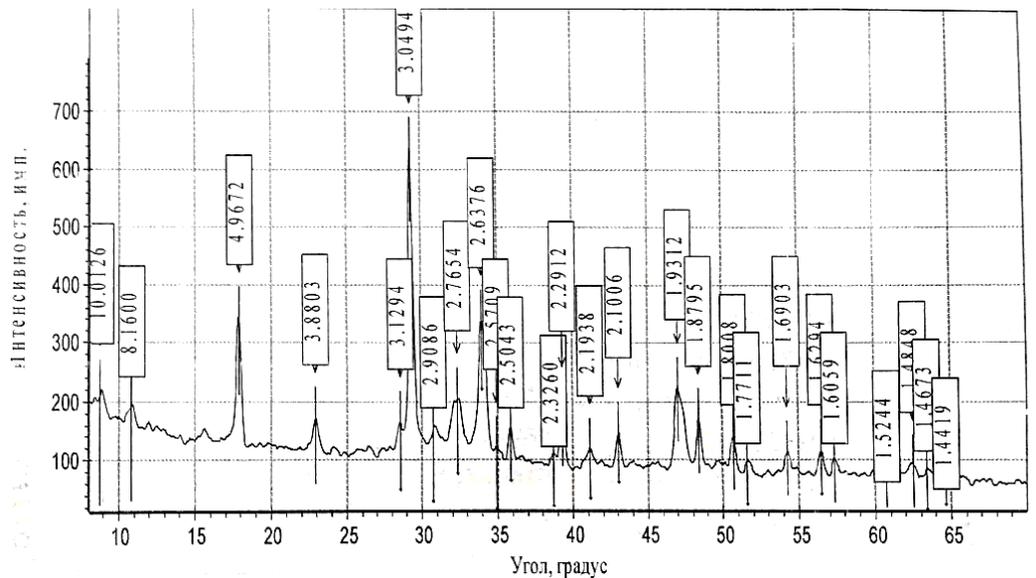


Рисунок 37 - Фазовый состав цементного камня с известняком (10 масс.%) в возрасте 28 сут

Алюминатная фаза представлена кристаллами этtringита ($d = 10,016; 3,88; 2,76; 2,50; 2,21 \text{ \AA}$). Отсутствует основополагающий пик, характеризующий низкоосновные ГСК ($d_{max} = 12,0660 \text{ \AA}$). Структуру и состав ГСК довольно затруднительно классифицировать на основе данных РФА из-за наложения определяющих пиков друг на друга или на дифракционные отражения других соединений. Однако данный пик несопоставим ни с одним другим и поэтому, по его отсутствию делался вывод о составе образующихся ГСК - высокоосновных С-S-II. Структура цементного камня с известняком более плотная, чем у бездобавочного состава. Однако при не большом увеличении ($\times 100$) видно, что воздухововлечение в смеси присутствует (рисунок 38-а). Видны непрореагировавшие зерна исходных фаз, в том числе алита (рисунок 38-б). Поры заполнены продуктами гидратации. Кристаллы призматической и пластинчатой формы можно отнести к фазам ГАК и ТГСАК соответственно. Гексагональные пластинчатые кристаллы МГКАК плотно прилегают друг к другу, образуя прочный каркас (рисунок 38-в,г).

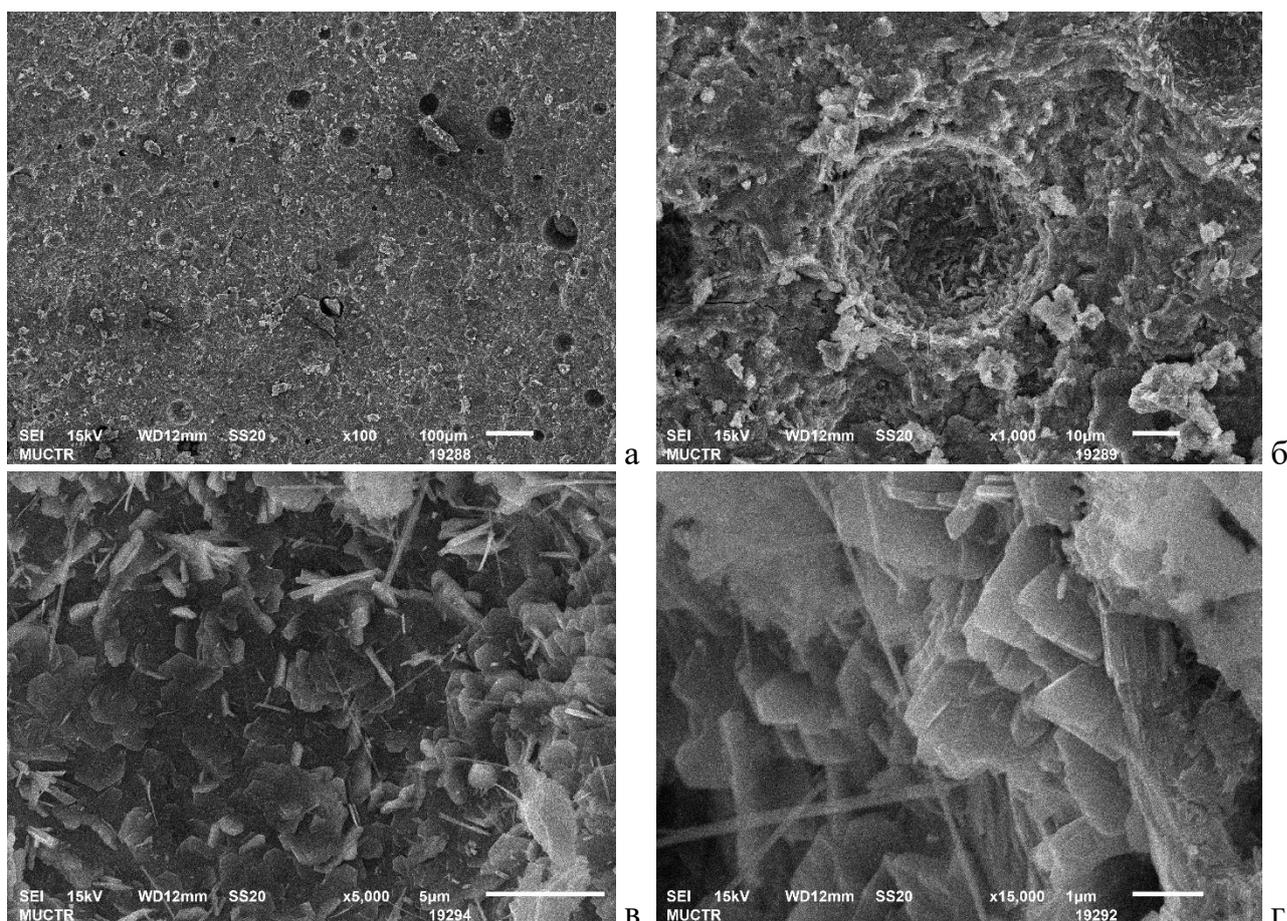


Рисунок 37 - Структура цементного камня с известняком на 28 сут твердения.

Увеличение: а – $\times 100$; б – $\times 1\,000$; в – $\times 5\,000$; г – $\times 15\,000$

Согласно данным пикнометрического определения - истинная плотность для состава с известняком больше, чем у бездобавочного (на 2 %). Преимущество выглядит незначительным, однако, учитывая замещенную долю клинкера (15 %) рассматривается как весомое. По данным низкотемпературной адсорбции азота установлено, что общий объем пор состава с известняком меньше на 15 % чем у бездобавочного состава ($0,032461\text{ см}^3/\text{г}$ и $0,037331\text{ см}^3/\text{г}$, соответственно). Однако средний размер пор бездобавочного состава меньше ($20,2955\text{ нм}$ против $24,4572\text{ нм}$). Таким образом, цементный камень с известняком обладает более широким распределением пор по объему (рисунок 39).

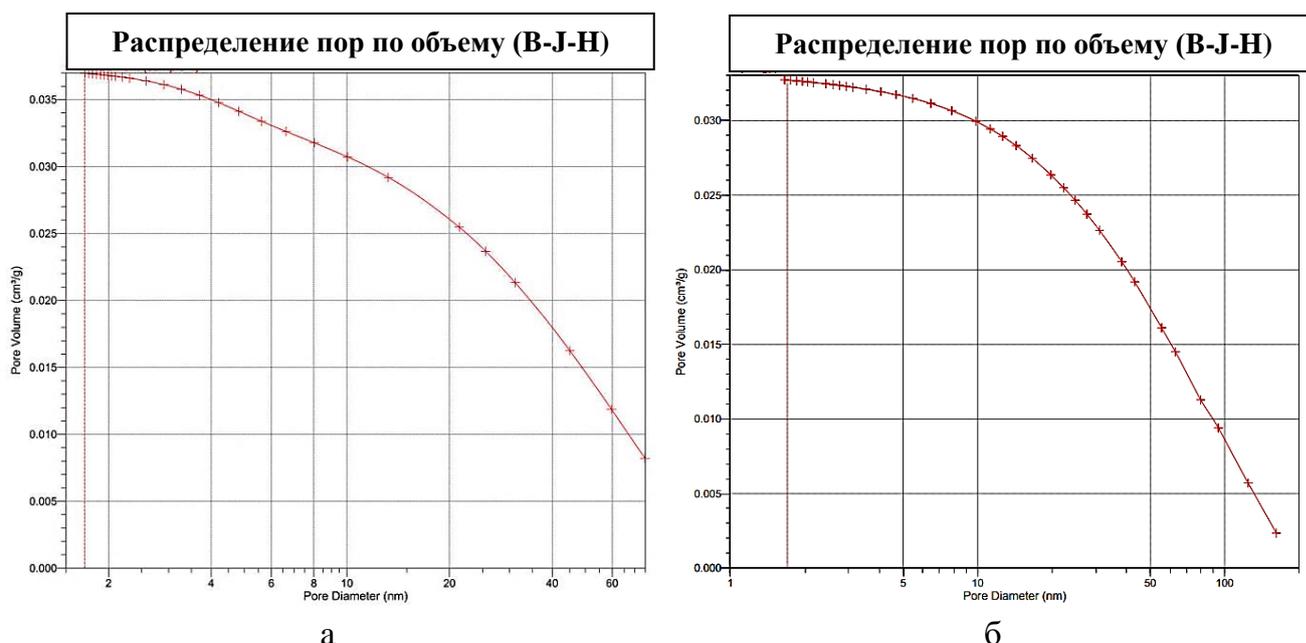


Рисунок 39 - Распределение пор по объему, посчитанное методом В-Ж-Н для адсорбции на 28 сут твердения: а – ПЦ, б – ПЦ+15% И

Полученные данные коррелируют с соответствующими значениями удельной поверхности гидратов цементного камня. Для бездобавочного состава данный показатель составил $6,3924 \text{ м}^2/\text{г}$, для состава с известняком $4,9481 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, структура цементного камня с известняком преобразуется. Изменяется как распределение пор по объему, так и сами продукты гидратации, а также размер самих кристаллов. Размер кристаллов фаз бездобавочного состава мельче, образуется больше гелевидной составляющей типов С-S-Н I и С-S-Н II ввиду большей доли клинкера и, соответственно, C_3S . Однако, в бездобавочном составе больше и дефектов (о чем свидетельствует значение $S_{\text{уд(гидратов)}}$). Большая доля пор может быть отнесена к капиллярным, негативно влияющим на морозостойкость цементного камня. Этот вывод можно сделать исходя из значений общего объема пустотности бездобавочного состава при меньшем среднем размере пор. Ввиду этого, известняк может быть рассмотрен в качестве добавки к цементу для повышения его морозостойкости.

Гидратация цемента в присутствии доменного гранулированного шлака

Исследовали несколько видов доменных гранулированных шлаков. Анализ расчетных показателей качества ДГШ (таблица 6) в соответствии с [48] и [89] позволил остановиться на шлаке НЛМК ввиду его повышенной гидравлической активности и высокого сорта.

Таблица 6 - Расчетные показатели качества шлаков

№п.п	Шлаки	Коэфф. (гидравл.свойства)	Сорт	Основность	C ₃ A (расчет)
1	ПАО «КМЗ»	1,30	3	1,02	14,45
2	ПАО «НЛМК»	1,56	2	1,11	9,25
3	АО «РУСАЛ Ачинск»	1,99	3	1,69	2,60

Ачинский шлак не был выбран ввиду повышенного содержания γ -C₂S, что негативно отражается на свойствах материала в композиции с цементным камнем.

Помимо максимального содержания стеклообразного геленита в ДГШ НЛМК ($d=3,04; 2,87; 2,48; 1,92; 1,56 \text{ \AA}$) (рисунок 40), коэффициента гидравлических свойств и основности, данный шлак улучшал удобоукладываемость смеси и не увеличивал В/Ц [120]¹⁰. Также шлак содержит в составе C₃A ($d = 2,76; 2,69; 1,92 \text{ \AA}$), что было ранее подтверждено расчетным методом (рисунок 40).

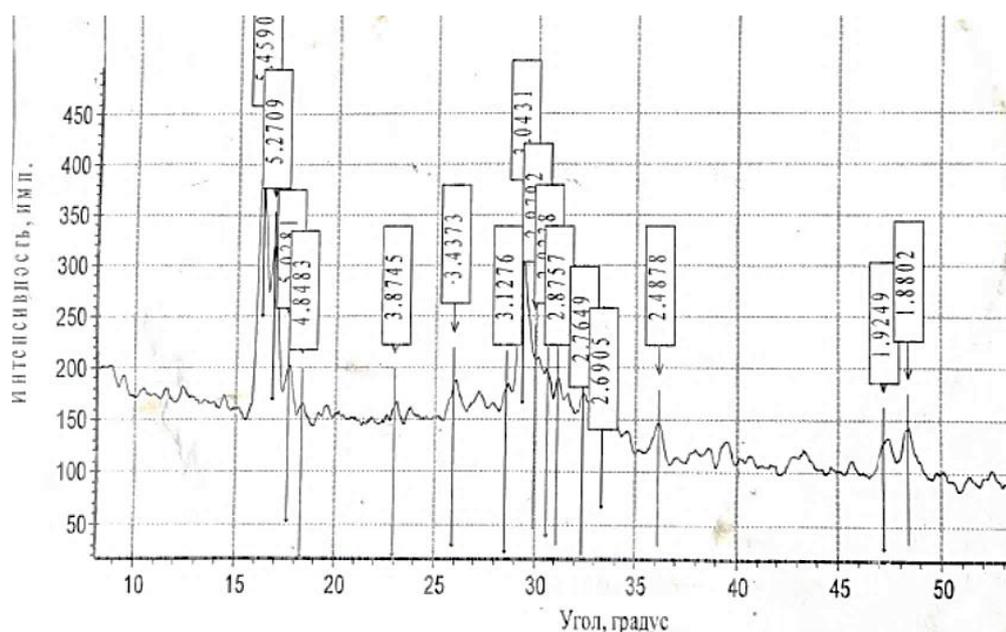


Рисунок 40 – Фазовый состав доменного гранулированного шлака НЛМК

Цементный камень с добавкой шлака после 28 сут твердения содержит исходные фазы алита ($d = 2,76; 2,73; 2,62 \text{ \AA}$), геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ($d = 3,71; 2,86; 1,76 \text{ \AA}$), окерманита $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d = 3,72; 3,09; 2,87; 2,48; 1,76 \text{ \AA}$), монтичеллита $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d = 3,19; 2,66; 2,59 \text{ \AA}$) (рисунок 41). Интенсивность фазы портландита ($d = 4,87; 2,61; 1,92; 1,79; 1,68; 1,48; 1,44 \text{ \AA}$) ниже, по сравнению с бездобавочным составом. Присутствуют фазы этtringита ($d = 4,69; 3,86; 2,77; 2,56; 2,209 \text{ \AA}$). Гидросиликаты

¹⁰ Жаворонков Д.С., Корчунов Прочностные характеристики цементов И. В., Потапова Е.Н. с пластификаторами и минеральными добавками // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т.35. № 4(239). С. 37-39

кальция ($d = 3,094; 2,86; 2,80; 1,181 \text{ \AA}$), могут быть отнесены как к низкоосновным, так и к высокоосновным C-S-H (II).

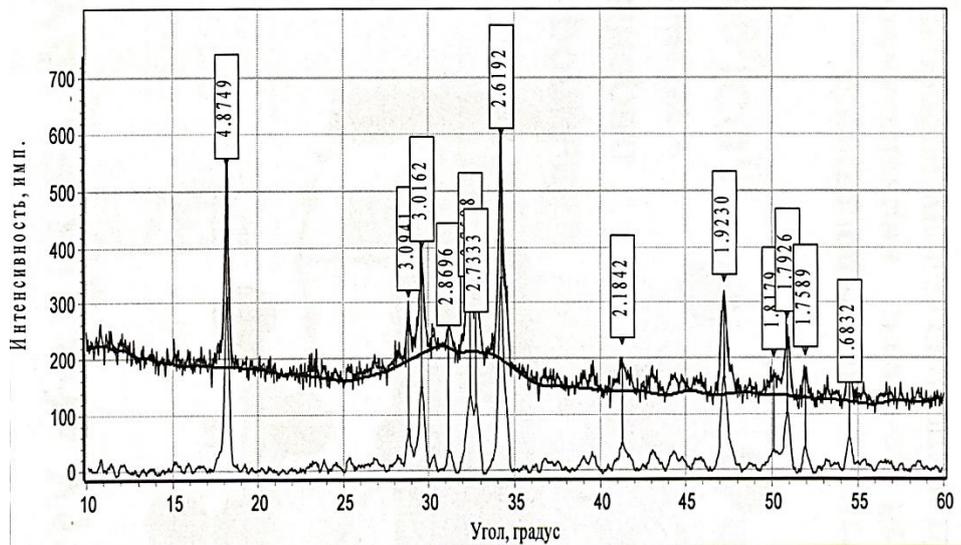


Рисунок 41 - Фазовый состав цементного камня со шлаком на 28 сут

Структура цементного камня после 28 сут твердения выглядит весьма плотной (рисунок 42-а). Однако, при увеличении $\times 10\ 000$ можно увидеть, что портландит, при твердении в стандартных условиях по каким-то причинам претерпел поверхностное разрушение (рисунок 42-б). Рядом с разрушенными участками начинают образовываться гидросиликаты кальция (рисунок 43-д, е). Морфология кристаллов позволяет отнести их к C-S-H (II). Наряду с образованием гофрированных кристаллов гидросиликатов (рисунок 43-б-г) в порах видны кристаллы этtringита размером 1-1,5 мкм (рисунок 43-д) и пластинчатые кристаллы размером $\approx 0,5$ мкм, которые можно отнести к гелениту, монтичеллиту или окерманиту, а также кубы-октаэдры размером до 0,5 мкм (гидрогранаты кальция, далее ГГК) (рисунок 43-е).

Минералогический состав стеклофазы доменного гранулированного шлака соответствует фазе *мелелита* — твердого раствора промежуточной фазы между геленитом C_2AS и окерманитом C_2MS_2 . Ни геленит, ни окерманит не реакционноспособны в кристаллической форме. Однако в стеклообразном состоянии реакционная способность шлака, как правило, возрастает с увеличением отношения геленита к окерманиту в составе стекла. Таким образом, содержание геленита будет определять потенциальную гидравлическую активность ДГШ.

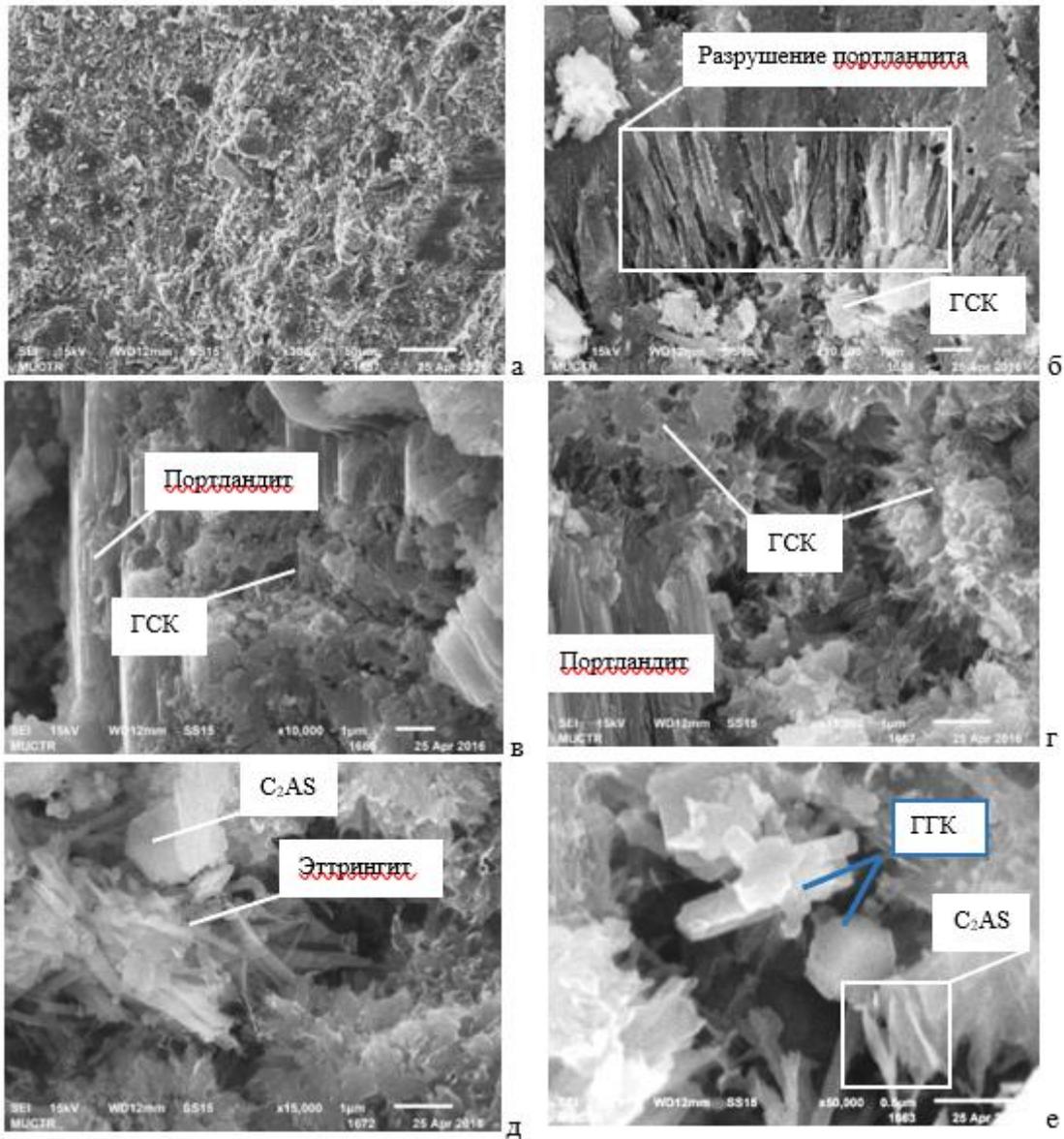


Рисунок 43 - Структура цементного камня со шлаком на 28 сут твердения.

Увеличение: а – $\times 100$; б, в – $\times 10\,000$; г, д – $\times 15\,000$; е – $\times 50\,000$

На состав продуктов гидратации ДГШ в цементном камне главным образом оказывает влияние сульфатная составляющая (гипс) и щелочная составляющая (портландит). Ввиду этого, основываясь на принципе минимизации потенциала Гиббса были (аналогично предыдущим термодинамическим расчетам, только теперь для двухкомпонентной системы) рассчитаны поля кристаллизации в системе $C_2AS - CaSO_4 \cdot H_2O$ в избытке воды и $Ca(OH)_2$ (рисунок 44).

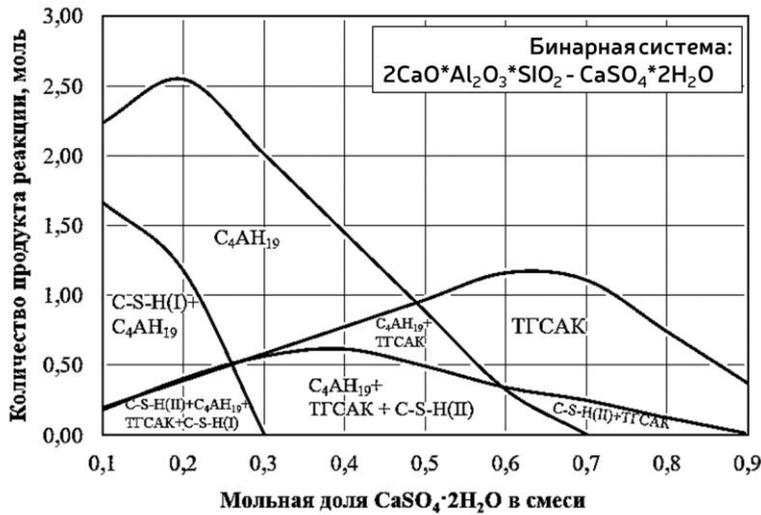


Рисунок 44 - Бинарная система геленит–гипс.

Рассчитано в условиях избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и воды при $t=25^\circ\text{C}$ в пересчете на моль

Шлаковые минералы, в частности геленит, уступают в скорости гидратации клинкерным минералам. Это значит, что продукты гидратации цемента могут участвовать в процессе взаимодействия шлака с водой. В присутствии гипса в системе, в зависимости от типа шлака может наблюдаться как щелочная, так и кислотная активации ДГШ. На рисунке 44 видно, что основными продуктами гидратации геленита в заданных условиях являются C_4AH_{19} и гидросиликаты кальция различной основности. С увеличением содержания гипса выделяется значительное количество ТГСАК и параллельно увеличивается содержание высокоосновных модификаций ГСК (что связано с увеличением доли Si и более активным участием портландита в процессе гидратации). Это может объяснить наличие изъеденных кристаллов портландита (рисунок 43-б), т. к. данная фаза принимает участие в процессе гидратации шлака. Ни одним из методов анализа не было обнаружено содержания фазы гидрогеленита. Теоретически, небольшое количество фазы может образоваться лишь при большом мольном избытке гипса (90 %). Вероятно, гидрогеленит будет образовываться в иных условиях.

Ввиду дополнительного образования фаз при гидратации ДГШ в составе цементного камня наблюдается преобразование гидратов и порового пространства в целом. Однако, согласно данным пикнометрического определения - истинная плотность бездобавочного состава превышает плотность состава с ДГШ ($2,4198 \text{ г/см}^3$ против $2,3954 \text{ г/см}^3$, соответственно). В целом, преимущество незначительное, однако учитывая замещенную долю клинкера (15 %), можно говорить о существенном вкладе шлака в плотность цементного камня. По данным низкотемпературной адсорбции азота установлено, что общий объем пор состава с ДГШ немного ниже, чем у бездобавочного

(0,035308 см³/г и 0,037461 см³/г, соответственно). Средний размер пор бездобавочного состава также меньше (20,2955 нм против 24,9898 нм).

В присутствии ДГШ цементный камень обладает более широким интервалом распределения пор по объему в отличие от бездобавочного, но меньшим по сравнению с составом с известняком. Это, безусловно, повлияло на значения среднего объема пустотности материала (рисунок 45).

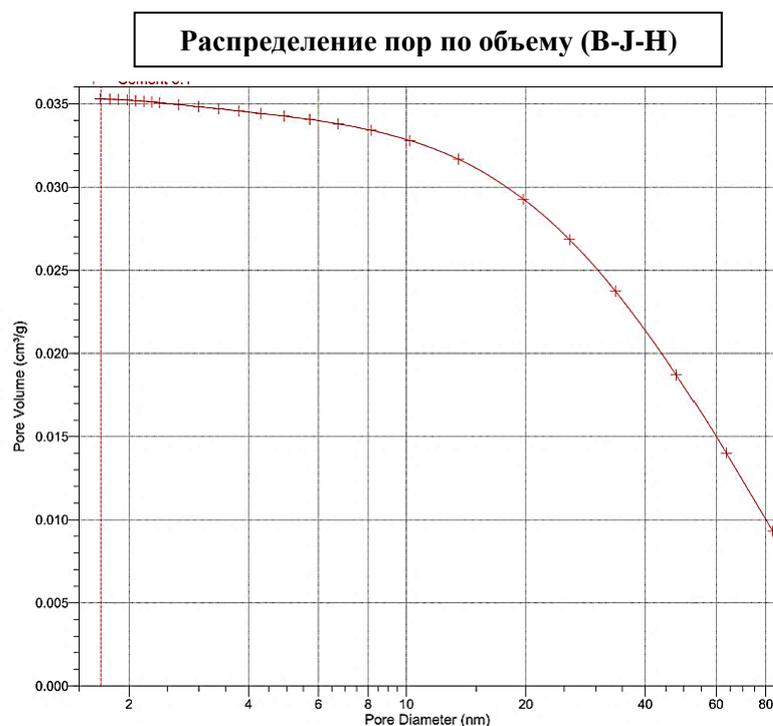


Рисунок 45 - Распределение пор по объему, посчитанное методом В-Ј-Н (для адсорбции) состава с 15% ДГШ на 28 сут твердения

Полученные данные коррелируют с соответствующими значениями удельной поверхности системы гидратов цементного камня. Для бездобавочного состава данный показатель составил 6,3924 м²/г, для состава со шлаком 5,9744 м²/г.

Таким образом, при введении ДГШ, изменяется распределение пор по объему, однако общий объем пор изменяется незначительно. Кристаллы гидратных фаз бездобавочного цементного камня мельче, больше образуется гелевидной составляющей типов С-S-Н I и С-S-Н II ввиду большей доли клинкера и, соответственно, С₃S. Однако, ДГШ склонен к гидратации в среде цементного камня с развитием собственной системы гидратных новообразований. За счет этого структура преобразуется, незначительно снижается объем пор, однако и расширяется диапазон распределения пор по размерам. Поэтому, ДГШ может быть рассмотрен в качестве добавки к цементу с целью повышения его морозостойкости.

Влияние пуццолановой добавки на гидратацию цемента

Добавку пуццоланового действия – метакеолин ВМК-45 с пуццолановой активностью 1210 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{г}$ метакеолина выбрали на основании ее повышенной активности с целью установления соответствующих закономерностей для добавок данного типа.

Аморфизированный алюмосиликат состава – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (МКЛ) активно взаимодействует с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который является продуктом гидратации алита. В результате образуются гидросиликаты (ГСК), гидроалюминаты (ГАК) различного состава, а также $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рисунок 46). Причем если сначала, при минимальной мольной доли метакеолина в двойной системе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии избытка воды, можно наблюдать ГАК повышенной основности ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$) и высокоосновные ГСК ($4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), то в избытке метакеолина основность образующихся ГСК снижается ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), а вместо ГАК начинает образовываться $\text{Al}(\text{OH})_3$, что положительно скажется на прочности цемента и приведет к дальнейшему образованию ГАК различного состава и уплотнению структуры.

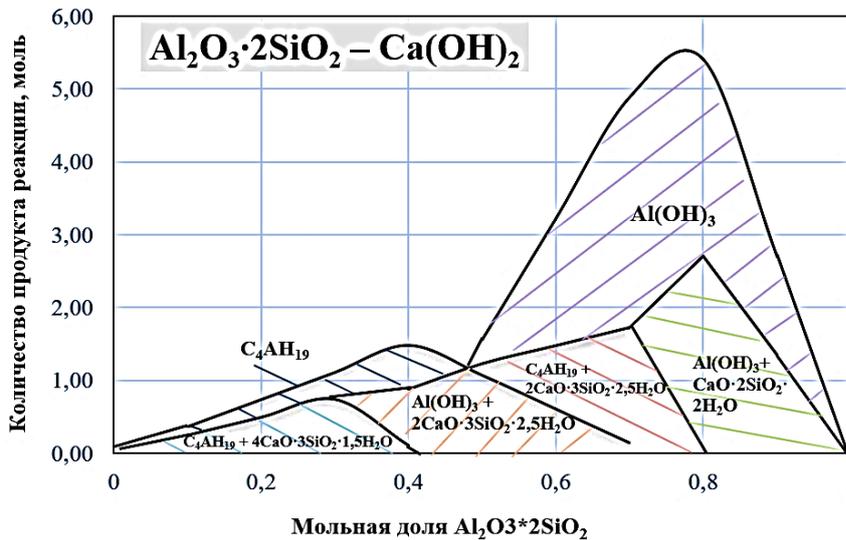


Рисунок 46 - Бинарная система взаимодействия гидроксида кальция с метакеолином

С помощью РФА установлено, что при замещении портландцементного клинкера пуццолановой добавкой в количестве 15 %, содержание гидроксида кальция, являющегося уязвимой к различным видам коррозии фазой цементного камня, значительно

уменьшается более чем в два раза (рисунок 47), что может обуславливать повышение прочности.

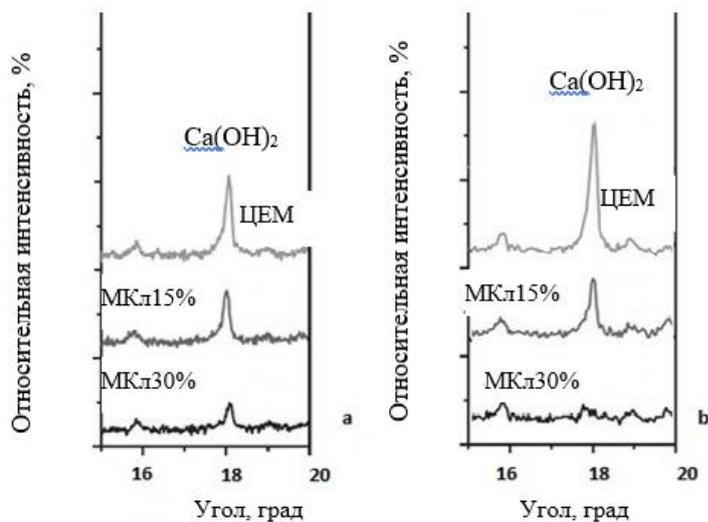


Рисунок 47 - Фазовый состав цементного камня в присутствии МКл на 7 (а) и 28 (б) сут твердения [120]¹¹.

При увеличении содержания добавки удастся еще сильнее уменьшить содержание портландита, однако такое содержание добавки приводит к существенному повышению водопотребности и снижению прочности. Поэтому содержание добавки 15 % считали оптимальным.

Структура цементного камня с метакаолином содержит повышенное, в сравнении с остальными составами, количество пор размером от 10 по 50 мкм, что коррелирует с невысокими значениями истинной плотности на 28 сут твердения по сравнению с другими составами (рисунок 48-а). Пуццоланизация системы идет с образованием непрерывного ряда гидросиликатов кальция (рисунок 48-б). Портландит также присутствует, но на нем формируются новообразования ГСК как на подложке.

Структура цементного камня с метакаолином не отличается повышенной плотностью, однако микроструктура представлена плотным гидросиликатным гелем переменного состава (рисунок 48-в, г). Гель выполняет роль, своего рода, обволакивающей защитной оболочки гидратных фаз цементного камня. Волокнисто-кристаллическая структура ГСК позволяет их отнести к типу С-S-H I. Такая структура может эффективно противостоять агрессивному воздействию из окружающей среды, поэтому добавка метакаолина была выбрана для изучения возможности ее использования для повышения морозостойкости цементного камня и бетона.

¹¹ Korchunov I.V., Dmitrieva E.A., Potapova E.N. Structural features of a cement matrix modified with additives of sedimentary origin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. № 1083. P. 1-8.

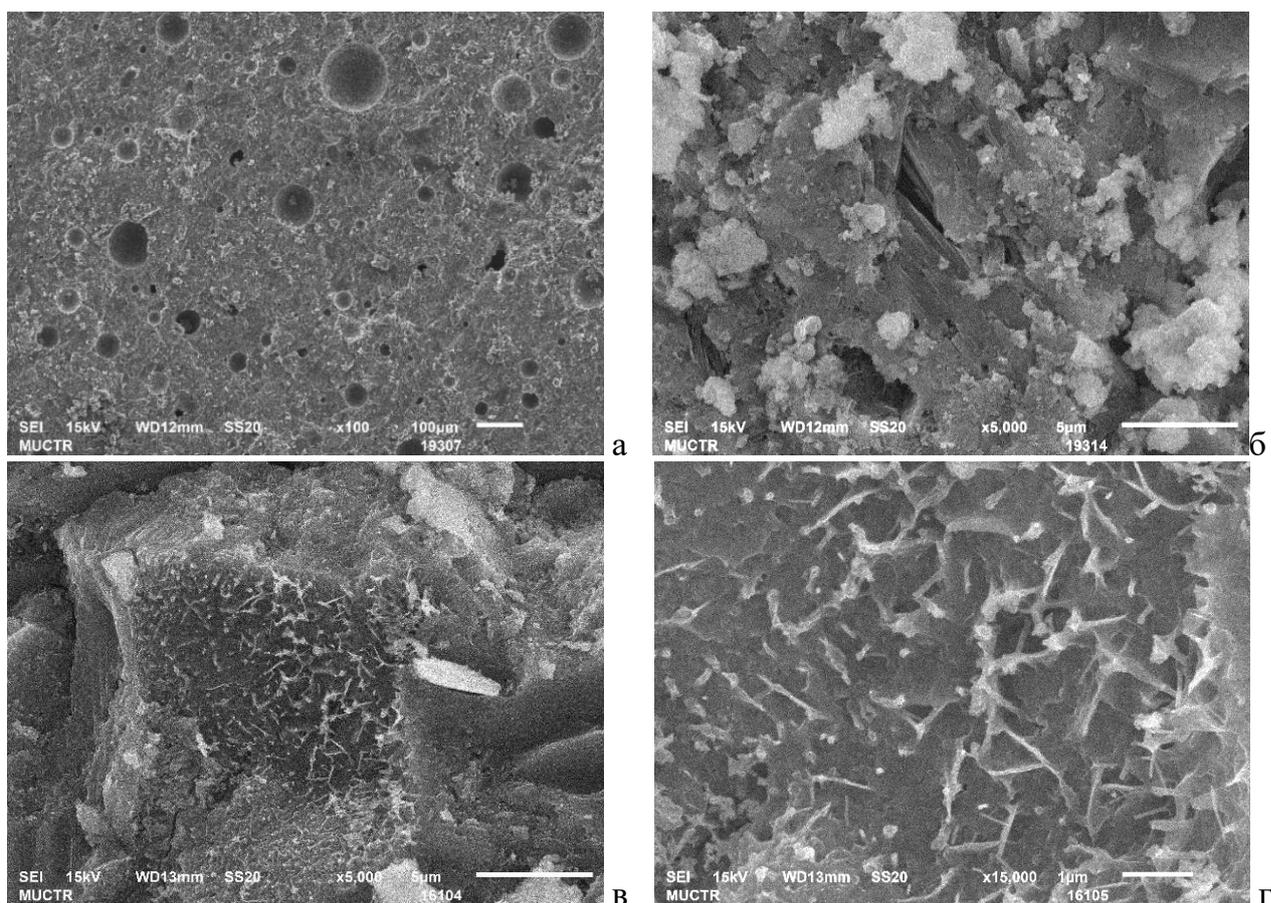


Рисунок 48 - Структура цементного камня с МКл на 28 сут твердения.

Увеличение: а – $\times 100$; б, в – $\times 5\,000$; г – $\times 15\,000$

Несмотря на заполнения внутренних пустот плотным гелем наблюдается существенное падение истинной плотности при добавлении метаксаолина по сравнению с бездобавочным составом ($2,3174 \text{ г/см}^3$ против $2,4198 \text{ г/см}^3$ соответственно). Это может быть объяснено образованием более крупных пор в системе, нивелирующих уплотнение структуры гидратов. Однако, общий объем пор состава с МКл значительно ниже чем у бездобавочного ($0,029613 \text{ см}^3/\text{г}$ и $0,03669 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно), в то время как средний размер пор бездобавочного состава меньше ($20,2955 \text{ нм}$ против $26,1899 \text{ нм}$) (рисунок 49).

Малых пор намного меньше, однако увеличивается количество более крупных пор, полученных, вероятно, ввиду повышенной водопотребности смеси с мелкодисперсной добавкой МКл.

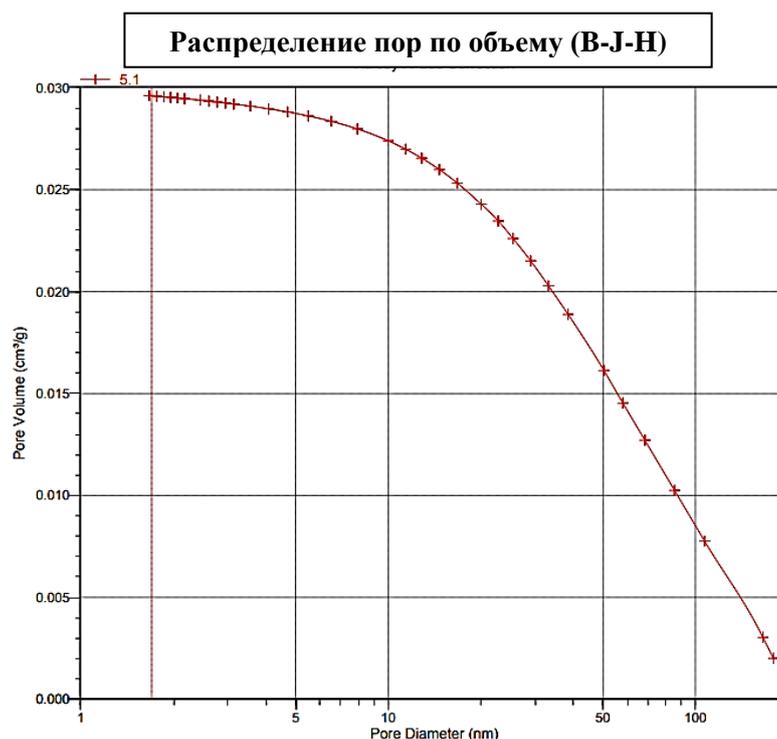


Рисунок 49 - Распределение пор по объему, посчитанное методом В-Ж-Н для адсорбции цементного камня с 15% МКЛ на 28 сут твердения

Влияние метакаолина на гидратацию неоднозначно. Позитивное влияние на структуру цементного камня за счет сокращения количества портландита при пуццолановой реакции нивелируется пониженной плотностью материала. Однако образующиеся фазы ГСК способны к уменьшению количества дефектов структуры и в целом выполняют роль защитной пленки для фаз цементного камня, что безусловно, должно способствовать повышению стойкости материала в агрессивных средах. Поэтому данную добавку стоит рассмотреть в контексте ее влияния на морозостойкость цементного камня в сочетании с модификаторами органического происхождения, регулирующими водопотребность цементного теста.

3.4. Выводы

1. При введении модификаторов органического происхождения, обладающих пластифицирующим действием, эффективность воздействия на систему пор и состав фаз цементного камня будет зависеть от природы самой добавки. При добавлении гиперпластификатора на поликарбоксилатной основе наблюдается стабилизация этtringита, который образовался в начальный момент гидратации цемента, вплоть до 28 сут твердения. Это может быть объяснено тем, что при введении ПАВ в жидкую фазу увеличивается поверхностное натяжение на границе твердое/жидкость, а молекулы

поликарбонатов обладают большим размером и многочисленными боковыми поликарбоксилатными цепочками, по сравнению с пластификаторами на лигносульфонатной основе, что и вызывает изменение в составе продуктов гидратации цемента. Добавки на лигносульфонатной основе замедляют гидратацию и увеличивают долю негидратированных частиц клинкерных минералов.

2. В результате гидратации геленита (реакционно-активного минерала, содержащегося в доменном гранулированном шлаке) при наличии избытка сульфат-ионов в щелочной среде цементного камня может наблюдаться образование этtringита, о чем свидетельствуют как проведенные термодинамические расчеты, так и данные электронной сканирующей микроскопии.

3. В присутствии известняка может изменяться состав гидратных фаз цементного камня. Различные модификации фаз типа AF_m можно отличить между собой по форме кристалла, что обусловлено их составом. Четырехкальциевый монокарбонатный гидроалюминат можно обнаружить как экспериментально на снимках электронной сканирующей микроскопии, так и расчётным методом.

4. Структура цементного камня с метакаолином не отличается повышенной плотностью, однако микроструктура представлена плотным гидросиликатным гелем переменного состава. Гель выполняет роль, своего рода, обволакивающей оболочки гидратных фаз цементного камня. Состав продуктов пуццолановой реакции представляет из себя смесь гидросиликатов, гидроалюминатов различной основности, а также гидроксид алюминия.

5. В зависимости от типа и содержания модификаторов в цементном камне формируются структуры различного габитуса. Поэтому и морозостойкость представленных составов цементов будет отличаться. Изучению факторов, влияющих на способность представленных материалов противостоять переменному замораживанию и оттаиванию в агрессивных растворах хлоридов будет посвящено дальнейшее исследование.

Глава 4. Морозостойкость цементного камня и бетона в присутствии водных растворов хлоридов

В данном исследовании здесь и далее бетоном будет называться затвердевший цементный раствор, состоящий из цемента и полифракционного песка в соотношении 1:3. Безусловно, качество и количество крупного заполнителя может оказывать влияние на морозостойкость конструкции, однако в данном исследовании, изучалась стойкость цементной матрицы при переменном замораживании и оттаивании, и ее влияние на морозостойкость бетона. Все испытания проводились параллельно на двух сериях образцов:

- Первая серия – стандартные образцы по ГОСТ 30744, используемые для определения прочностных характеристик и потерь массы при испытании на морозостойкость.
- Вторая серия – малые образцы, состоящие из чистого цементного теста, используемые для определения фазовых и структурных изменений в материале.

Сделано такое разделение было с целью исключить влияние песка на показания указанных выше методов анализа, в то же время получив сопоставимые результаты по прочности образцов с указанными добавками.

Морозостойкость цементов с минеральными добавками повышается при совместном использовании их с модификаторами органического происхождения. Все изученные ранее минеральные модификаторы обладают высокой удельной поверхностью, что в большинстве случаев приводит к повышению водопотребности цементной смеси и снижению прочности и морозостойкости материала при замещении доли клинкера сверх 5 %. Поэтому, в данном случае, целесообразно использовать добавку-пластификатор водоредуцирующего действия, а также воздухововлекающую добавку для обеспечения морозостойкости за счет формирования соответствующей структуры пор.

На основе данных, представленных в главе 3 в качестве органических добавок были выбраны гиперпластификатор на поликарбоксилатной основе (MasterGlenium ACE 430) в количестве 0,7% (СП) и воздухововлекающая добавка на основе ПАВ (Glenium Air 125) в количестве 0,5% (ВВ). Добавки вводились совместно, с водой затворения в виде комплексной добавки (далее X). Минеральные добавки, после предварительного измельчения в шаровой мельнице, домалывали совместно с цементом в течении получаса

для равномерного распределения частиц микронаполнителя относительно цементных зерен. Таблица исследуемых составов и их условных обозначений представлена в таблице 7.

Таблица 7 - Условные обозначения исследуемых составов

№ п/п	Наименование состава	Минеральная добавка, содержание	Химические добавки
1	<i>ПЦ</i>	-	-
2	<i>ПЦ + X</i>	-	0,7 % пластификатор; 0,5 % воздухововлекающая добавка
3	<i>ПЦ + 15И + X</i>	Известняк, 15 %	
4	<i>ПЦ + 15Ш + X</i>	ДГШ, 15 %	
5	<i>ПЦ + 15МК_л + X</i>	Метакаолин, 15 %	

Далее, образцы серии 1 набирали свою прочность в воде в течении 28 сут, после чего высушивались в «мягких» условиях (с целью сохранить сульфоалюминатную составляющую в первоначальном виде) при $t = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Затем образцы насыщались в 5 % растворе NaCl. После этого контрольные образцы подвергались измерению прочностных характеристик, истинной плотности и массы, а основные помещались в морозильную камеру. Через каждые 10 циклов 3 образца извлекались из морозильной камеры и испытывались по тем же показателям для сравнения с контрольными. Всего было проведено 50 циклов замораживания и оттаивания по второму ускоренному методу [95]. Полученные результаты представлены далее и систематизированы отдельно для каждого типа добавки.

В проведенных ранее исследованиях [120-121]^{12,13} было показано, что наиболее чувствительными к изменениям химического состава порового раствора цементного камня являются продукты гидратации трехкальциевого алюмината и алита (в основном портландит). И если механизм протекания обменной реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с ионами порового раствора объясняется правилами общей химии, то поведение гидроалюминатов в условиях изменения ионного состава поровой жидкости является недостаточно описанным.

Считается, что в растворе хлорида натрия разрушение материала при переменном замораживании и оттаивании происходит в несколько раз быстрее. На этом основан

¹² Korchunov, I.V. Dmitrieva E.A., Potapova E.N., Sivkov S.P. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays / I.V. Korchunov, E.A., A.N. Morozov // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. 2022. V.19. Is. 4. P. 1-9.

¹³ Potapova, E.N., Korchunov I.V., Perepelitsyna S.E. Phase transformations in the cement matrix at low temperatures // Materials Science Forum. 2020. V. 992. P. 86-91.

ускоренный метод определения морозостойкости бетонов [95], в результате чего отпадает необходимость проведения полноценных 100, 200, 300 и более циклов. Ионы легкорастворимых солей (в частности солей хлоридов) при попадании в поровый раствор цементного камня могут смещать равновесие и увеличивать растворимость исходных гидратных фаз, способствуя отшелушиванию и растрескиванию поверхностных и внутренних слоев материала. В реальных условиях источниками хлоридов являются противогололедные соли, морская вода, техногенные грунты. На рисунке 50 представлена динамика изменения прочности цементного камня при наложении циклов замораживания и оттаивания.

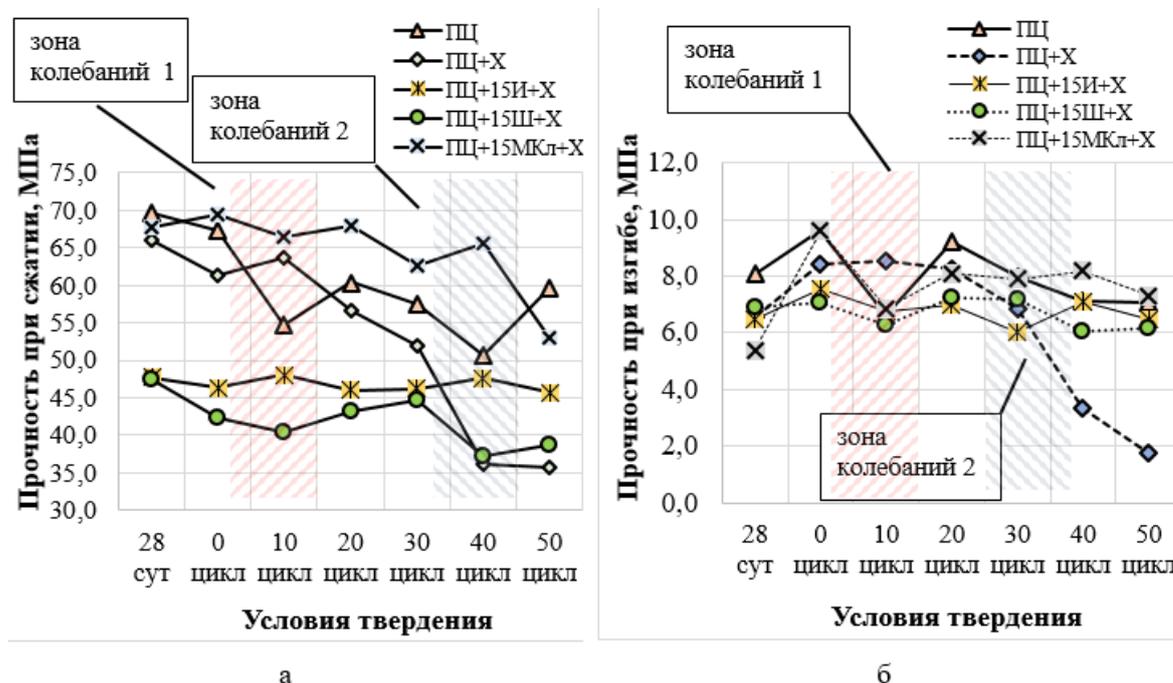


Рисунок 50 - Влияние количества циклов замораживания и оттаивания на прочность цементного камня при сжатии (а) и изгибе (б)

Спустя 10 циклов замораживания и оттаивания (зона колебаний 1) наблюдается стремительное падение прочностных характеристик, в особенности у состава ПЦ. Однако, при дальнейшем наложении циклов можно наблюдать набор прочности. Затем, между 40 и 50 циклами для большинства составов наблюдается менее значительный скачок прочности (зона колебания 2). Исключением является цемент с известняком, характеристики которого выглядят абсолютно стабильными вне зависимости от циклов замораживания и оттаивания.

Прочность при изгибе - наиболее структурно-чувствительный метод контроля, по сравнению с прочностью при сжатии. При испытании трехточечная нагрузка на образцы

позволяет с повышенной точностью отследить структурные преобразования, происходящие в материале. Колебания прочности не обязательно связаны с перекристаллизацией гидратов, а могут быть следствием кристаллизации жидкой фазы порового раствора. Однако, к 10 циклу испытаний сброс прочности для бездобавочного состава составил -19,7 % при сжатии и -30,1 % при изгибе. Для состава с известняком +5,3 % при сжатии и -9,3 % при изгибе. Для состава со шлаком, метаксаолином, и химическими добавками наблюдается, наоборот, незначительный прирост прочности при сжатии, что, требует дополнительного изучения.

Данные по прочности хорошо коррелируют со значениями истинной плотности цементного камня (рисунок 51-а). Потерь массы при испытании образцов (за исключением состава ПЦ+Х) практически не происходит (рисунок 51-б), поэтому некоторые физические процессы (шелушение, осмос, давление кристаллизации льда) могут быть рассмотрены во вторую очередь, а происходящие колебания истинной плотности и, соответственно, прочности - можно связывать с фазовыми превращениями цементного камня.

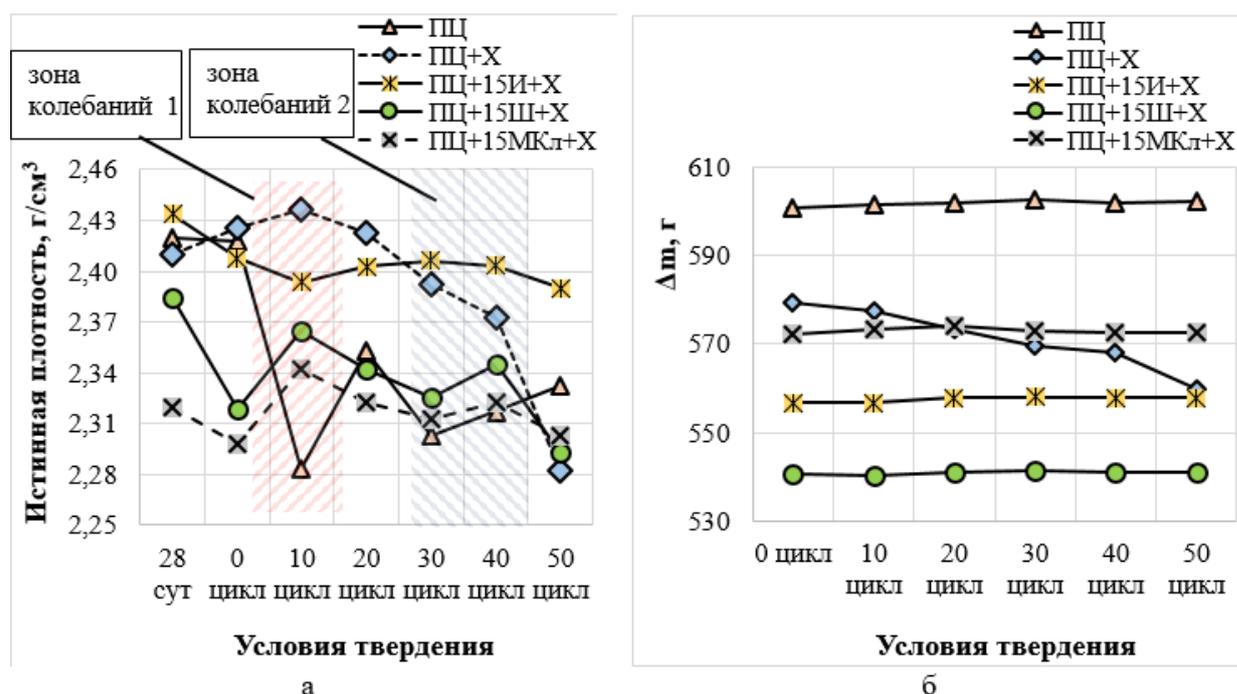


Рисунок 51 - Влияние количества циклов переменного замораживания и оттаивания на истинную плотность (а) и потери массы (б) цементного камня

В присутствии добавок органического происхождения высокая удельная поверхность минеральных модификаторов позитивно повлияла на плотность структуры. В отличие от бездобавочного состава к 10 циклам плотность состава с известняком

уменьшается незначительно с $2,4328 \text{ г/см}^3$ до $2,3874 \text{ г/см}^3$ (менее 2 %), а для бездобавочного состава с $2,4198 \text{ г/см}^3$ до $2,2844 \text{ г/см}^3$ (более 5 %) Далее происходит уплотнение структуры, но с меньшей интенсивностью, чем у состава без известняка. Стремительное падение плотности состава ПЦ может быть вызвано как перекристаллизацией, так и возникновением иных внутренних напряжений. Увеличение плотности для состава ПЦ+Х происходит с $2,4255 \text{ г/см}^3$ до $2,4369 \text{ г/см}^3$ (менее 1 %), однако затем наблюдается стремительное разуплотнение. Это может быть связано с тем, что на стадии формирования всех составов для испытания было выбрано единое В/Ц отношение. Сильный водоредуцирующий эффект химических добавок, не компенсированный увеличением содержания дисперсного микронаполнителя (как в случае составов ПЦ+ДГШ+Х, ПЦ+И+Х и ПЦ+МКл+Х) отрицательно сказался на консистенции цементного раствора, придав ему избыточную текучесть. Таким образом, избыточная вода в последствии приводит лишь к ухудшению свойств материала. При добавлении мелкодисперсных добавок шлака и метаксаолина произошло незначительное увеличение плотности с $2,3188 \text{ г/см}^3$ до $2,3645 \text{ г/см}^3$ (2 %) и с $2,2976 \text{ г/см}^3$ до $2,3418 \text{ г/см}^3$ (менее 2 %). Далее, однако, происходит постепенное разуплотнение структуры, но с меньшей интенсивностью, чем у состава с химическими добавками.

Следует отметить, что состав и метаксаолином (МКл+Х), обладая наименьшей истинной плотностью ($2,2976 \text{ г/см}^3$), в свою очередь, имеет массу образцов, выше, чем у остальных составов с минеральными добавками. Открытая пористость указанного состава также наименьшая, что подтверждается полученными данными водопоглощения образцов при двухсуточном насыщении (рисунок 52).

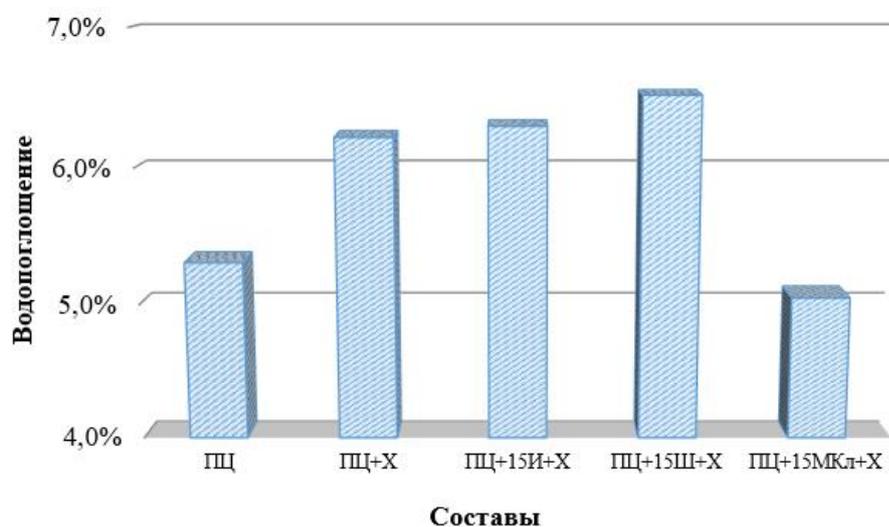


Рисунок 52 -
Влияние вида
используемой
добавки на
водопоглоще-
ние разных
составов

Вероятно, пуццолановый механизм действия добавки метакаолина, приводящий к уменьшению содержания портландита в системе, посредством химической реакции способствует формированию гелевидной фазы, эквивалентной по объему, но не по плотности. В результате этого масса образцов с метакаолином растет.

В данной работе особый интерес представлял вопрос влияния переменного замораживания и оттаивания на фазовый состав и свойства материала. Показатель марочной прочности для добавочных цементов будет ниже, чем у бездобавочного, однако, это не будет являться определяющим фактором ввиду отсутствия корреляции между марочной прочностью и долговечностью материала.

На данном этапе исследования зафиксировано, что состав *ПЦ* испытывает значительные внутренние напряжения, которые не связаны с физическим разрушением образцов (оценено визуально). Возможно протекание иных процессов, связанных с химическими превращениями, которые необходимо идентифицировать с помощью более чувствительных методов анализа. Добавки, в особенности известняк, положительно влияют на морозостойкость материала. Колебания прочности данных составов менее значительны, однако составы с *ДГШ* и *МКл* при наложении более 40 циклов уже значительно теряют в прочности. На основе полученных данных было установлено, что наибольшим сбросом прочности и плотности многие составы обладают при наложении 10 циклов (зона колебаний 1) и с 40 по 50 цикл (зона колебаний 2). Для данных интервалов далее будет проведен анализ фазового состава и структуру гидратных новообразований с применением методов РФА, СЭМ, РФЛА и др.

4.1. Состав цементного камня после насыщении в растворе NaCl

Согласно ускоренной методике испытания бетонов на морозостойкость [95] в качестве среды насыщения перед испытаниями, а также для оттаивания образцов используется 5% водный раствор NaCl. Считается, что при диссоциации в воде, хлорид-ионы проникает вглубь бетона в результате капиллярного подсоса. В итоге изменяется рН среды жидкой фазы цементного камня, а, следовательно, может смещаться равновесие в сторону образования других фаз.

Изменений в системе пор при насыщении раствором хлорида не происходит (рисунок 53), вероятно для возникновения каких-то видимых структурных перестановок должно пройти более длительное взаимодействие с соответствующим раствором (больше чем двое сут). Однако площадь взаимодействия цементного камня с раствором NaCl уже

на этом этапе - существенна (рисунок 53-а₁-д₁). С помощью колориметрического метода возможно оценить границу глубины диффузии Cl^- вглубь образцов, обусловленную капиллярным подсосом. Повышенное поглощение раствора модифицированных составов скорее всего вызвано увеличением пористости структуры, за счет использования воздухововлекающей добавки ($X_D =$ от 35,6 % до 72,3 %).

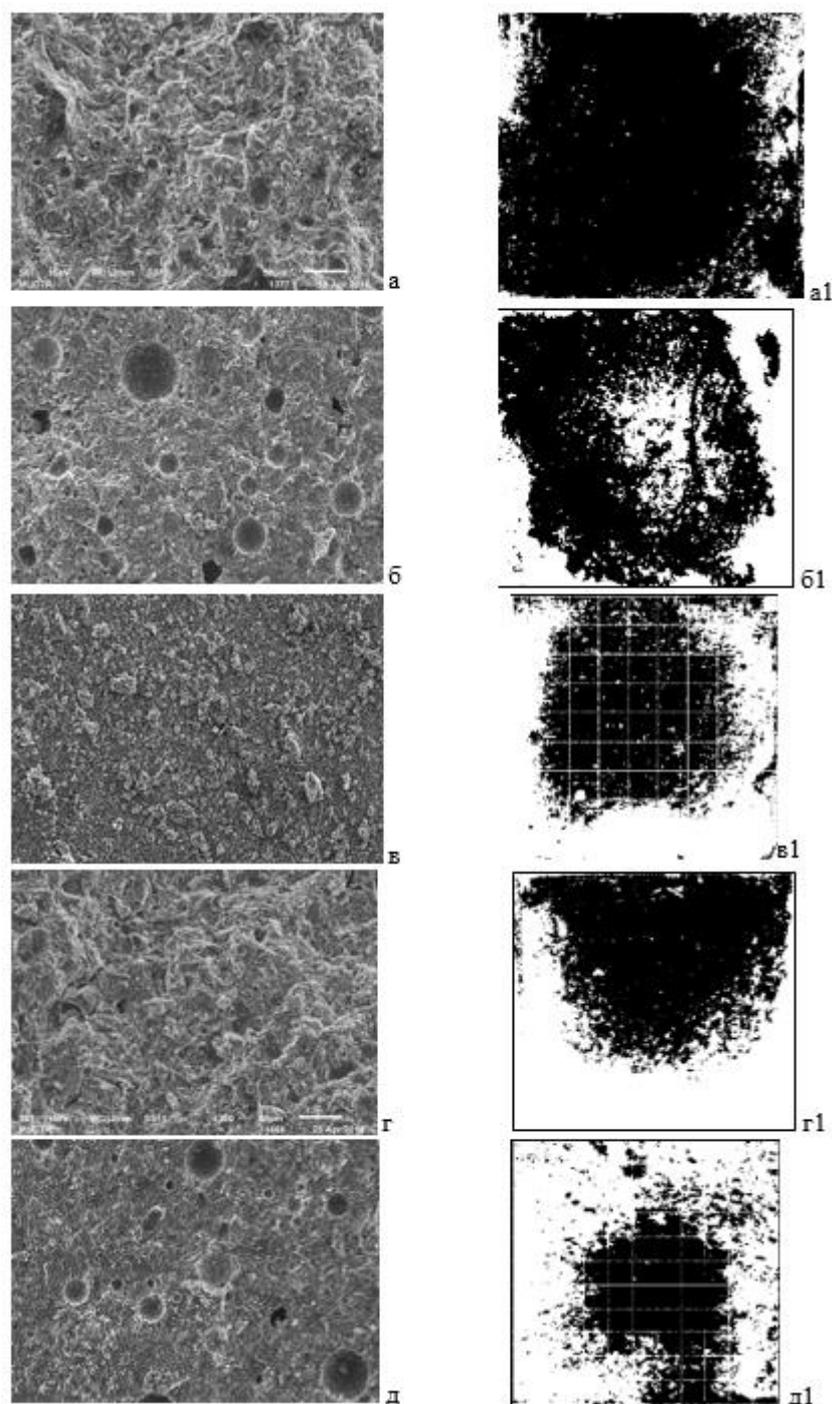


Рисунок 53 - Структура цементного камня после насыщения в растворе NaCl: а – ПЦ; б – ПЦ+X; в – ПЦ+15И+X; г – ПЦ+15Ш+X; д - ПЦ+15МКл+X. Увеличение $\times 300$

В свою очередь, структура составов *ПЦ*, *ПЦ+15И+Х* и *ПЦ+15Ш+Х* выглядит очень плотной (рисунок 53-а,в,г). И, если в случае *ПЦ* можно наблюдать незначительное количество макропор размером от 5 до 25 мкм, то при добавлении шлака и известняка пор совсем не видно (рисунок 53-в, г). Абсолютно противоположный вид имеют структуры составов *ПЦ+Х* и *ПЦ+МКл+Х*. После насыщения образцов в растворе NaCl структура выглядит совсем не плотной (рисунок 53-б, д). Размер пор составляет от 12 до 50 мкм. Безусловно, данные сферические замкнутые поры могли образоваться при введении в состав воздухововлекающего агента и также обусловлены повышенной водопотребностью состава с метакеолином. В целом, это должно благоприятно сказаться на морозостойкости материала ввиду нивелирования вредоносных для камня физических процессов, происходящих при замерзании жидкой фазы.

Все составы цементного камня после насыщения в растворе NaCl характеризуются практически таким же фазовым составом, как и соответствующие составы в возрасте 28 сут. Рентгеноструктурный анализ структуры не показал каких-либо значительных изменений. Для всех составов характерно присутствие кристаллов алита ($d = 2,76; 2,74; 2,62 \text{ \AA}$) и портландита ($d = 4,87; 2,62; 1,92; 1,79; 1,68 \text{ \AA}$). Однако интенсивность дифракционных отражений после насыщения в растворе уменьшается на 5-15 % в зависимости от состава. На рисунке 54 представлен фазовый состав бездобавочного состава (*ПЦ*) после насыщения в растворе NaCl.

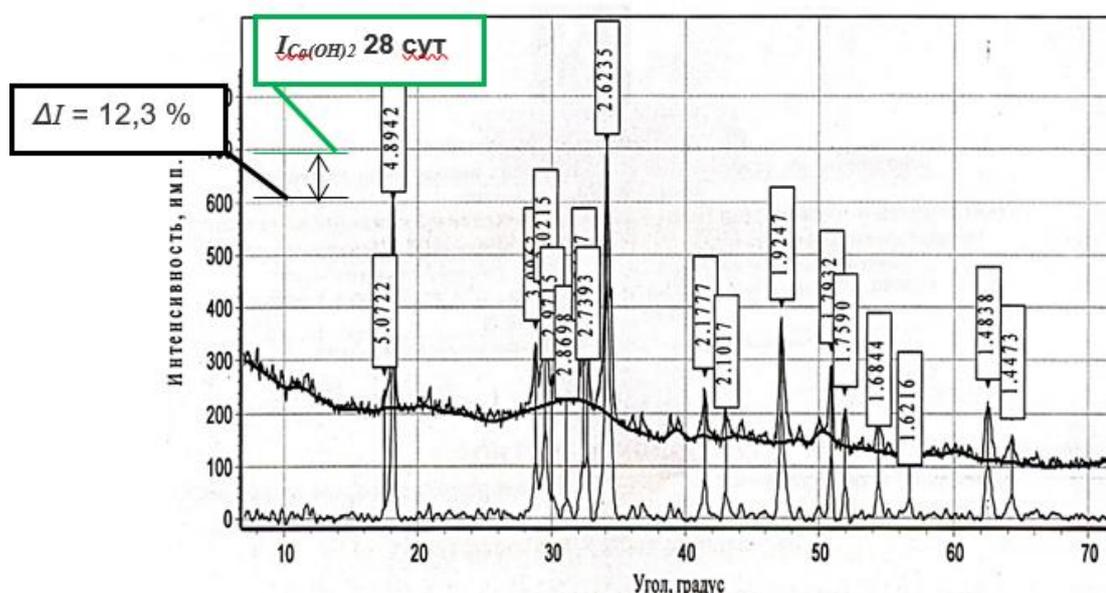


Рисунок 54 - Фазовый состав бездобавочного цементного камня, насыщенного раствором NaCl

Фаза $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеет низкий показатель растворимости в воде в обычных условиях (всего 0,189г/100г H_2O при 20 °С). Однако, термодинамически обосновать взаимодействие портландита с хлоридом натрия в равновесных условиях при 20 °С возможно ($\Delta G_{\text{р-ии}}^{298} = -206,6$ кДж):



При контакте портландита с хлоридами в водном растворе начинает происходить обменная реакция с образованием хлорида кальция, обладающего повышенной растворимостью (74г/100г H_2O при 20 °С). Соединение диссоциирует в воде и происходит переход в раствор ионов Ca^{2+} и (вторично) Cl^- . Это, безусловно неблагоприятно сказывается на целостности структуры и может привести к дальнейшему преобразованию системы гидратов. Изменяется характер пор. Теперь помимо крупных пор образец содержит и мелкие поры размером 0,1-0,5 мкм и меньше (рисунок 55-а). Эти поры, по сути, являются изъеденной хлоридами поверхностью портландита.

В данной работе, снижение интенсивности дифракционных отражений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для изучаемых составов связывалось с тремя причинами:

1. Описанное взаимодействие портландита с хлоридом натрия (рисунок 55-а)
2. Реакция между портландитом и геленитом при добавлении шлака (рисунок 55-б)
3. Пуццолановая реакция с метакаолином (рисунок 55-в)

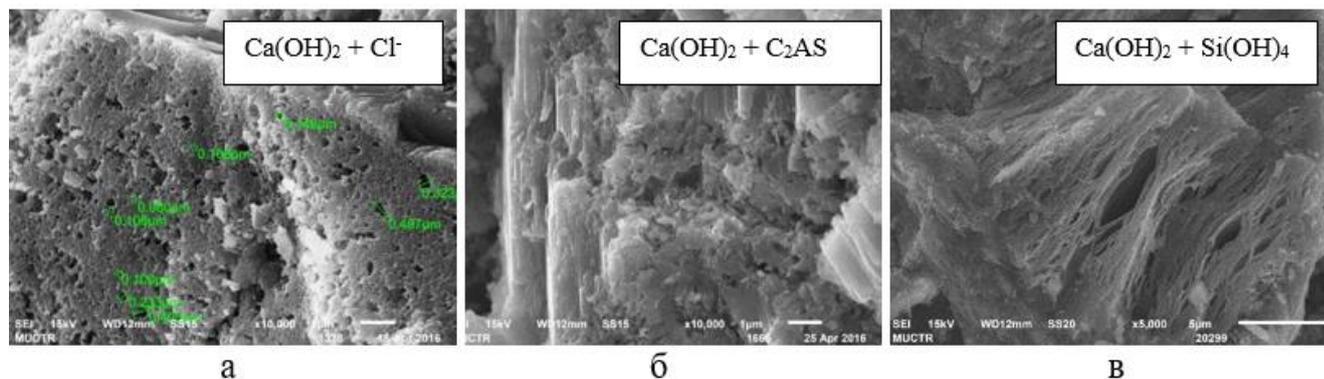


Рисунок 55 - Характер преобразований структуры портландита в различных условиях. Увеличение: а – $\times 10\,000$; б – $\times 20\,000$; в – $\times 5\,000$

Хорошо заметно, что все представленные структуры портландита разные. И если во втором и третьем случае можно говорить о трансформации структуры, то в первом – речь идет именно о разрушении или деградации поверхности портландита. Таким образом, даже в результате недлительного пребывания в растворе хлоридов, можно наблюдать первые следы деградации цементного камня, которые дальше, вероятно, будут

замедляться. Характерный участок – фрагмент большого разъеденного кристалла портландита, рассмотренный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа подтвердил, что часть кристалла портландита разрушается. Хлора не много, вероятно по причине того, что при взаимодействии с хлоридом сразу происходит переход соединения в раствор и удаление из массива. Рядом идет кристаллизация гидросиликатов кальция (рисунок 56).



Элемент	Весовой %	Атомный%
C K	4.41	7.31
O K	59.42	73.95
Al K	0.63	0.46
Si K	1.95	1.08
S K	0.43	0.27
Cl K	0.38	0.21
Ca K	31.73	15.76
Fe K	0.46	0.16
Итого	100.00	

Рисунок 56 - Структура цементного камня, насыщенного раствором NaCl и микрорентгеноспектральный анализ участка [Спектр 1]

Остальные фазы выглядят стабильно в данных условиях. Значительных разрушений структуры и соответствующих изменений на рентгенограммах не наблюдается, а представленные на снимках электронной микроскопии трещины вызваны исключительно механическими воздействиями при пробоподготовке образцов к микроскопическому анализу.

4.2. Состав цементного камня после 10 циклов замораживания и оттаивания

В предыдущем подразделе было отмечено негативное влияние раствора хлорида натрия, используемого в качестве среды насыщения и оттаивания образцов при определении их морозостойкости по ускоренному методу. Помимо циклического замерзания и оттаивания, происходит увлажнение и высыхание образцов. В результате чего наблюдается более глубокая диффузия раствора хлорида натрия вглубь образцов.

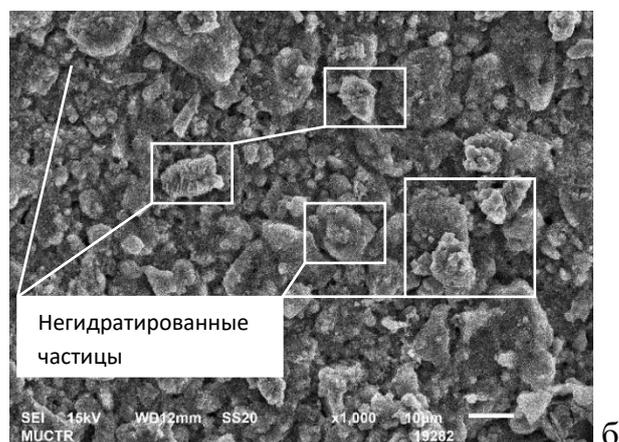
Диффузия протекает по трем механизмам:

1. Капиллярный эффект
2. Осмос, который возникающий при перепаде концентраций растворенных веществ в жидкой фазе, что приводит к диффузии раствора из крупных пор в более мелкие. Происходит усугубление капиллярного эффекта.

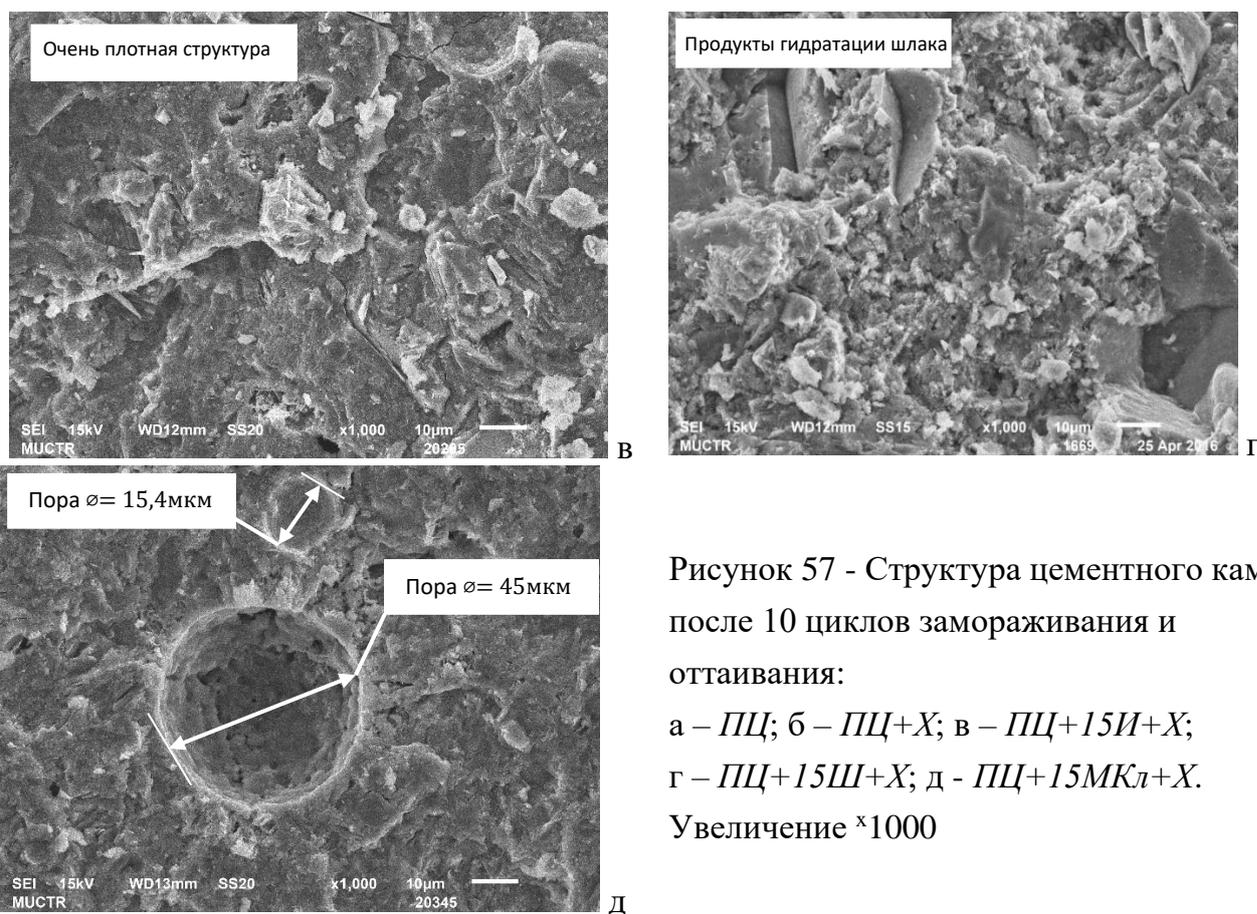
3. Термодинамическая конвекция, обуславливающая перенос теплоты потоком вещества (порового раствора), возникающим в поле сил тяжести при неравномерном нагреве веществ. Движение будет идти от теплого – к холодному. т.е. при замерзании диффузия будет идти в сторону поверхности образца, а при оттаивании – в обратном направлении, вглубь.

Таким образом, учитывая цикличность замораживания, можно говорить о накопительном эффекте последствий испытаний на морозостойкость. А количество фазовых перекристаллизаций, в результате изменения растворимости исходных соединений при изменении ионного состава порового раствора – может происходить бесчисленное количество раз.

Сама структура составов, предрасполагает к поглощению раствора посредством описанных физических процессов. Можно заметить, что поверхность состава ПЦ содержит некоторое количество изъеденных участков (рисунок 57-а). Состав ПЦ+Х – по-прежнему имеет большое количество не гидратированных клинкерных минералов (рисунок 57-б). Структура состава с метакаолином (рисунок 57-д) тоже весьма неплотная (даже на незначительно малом участке наблюдается образование крупных пор до 45 мкм. Однако, плотность матрицы составов ПЦ+15И+Х и ПЦ+15Ш+Х очень большая (рисунок 57-в, г, соответственно).



б



Цементный камень бездобавочного состава (ПЦ) после 10 циклов попеременного замораживания и оттаивания характеризуется появлением вторичного этtringита ($d = 10,7; 3,88; 2,77; 2,18; 1,68 \text{ \AA}$ (рисунок 58-а), присутствие которого, наблюдалось для остальных составов уже к 28 сут твердения (что, вероятно, было обусловлено присутствием пластификатора). Таким образом, в данных условиях уже протекает преобразование гидроалюминатов. На РФА теперь отсутствуют дифракционные отражения, относящиеся к низкоосновной форме сульфoалюмината кальция (рисунок 58-а). Интенсивность основных дифракционных отражений портландита уменьшается еще на 12,9 %, что говорит о продолжении взаимодействия с раствором хлорида натрия.

Сопоставляя полученные данные по прочностным характеристикам и истинной плотности в данный период (см. рисунок 50 и рисунок 51-а) можно сказать, что для состава ПЦ колебание физико-механических характеристик могло быть спровоцировано образованием вторичного этtringита, что повлекло за собой сброс прочности и истинной плотности состава, таким образом, рентгенограмма составов ПЦ и ПЦ+Х стала идентичной.

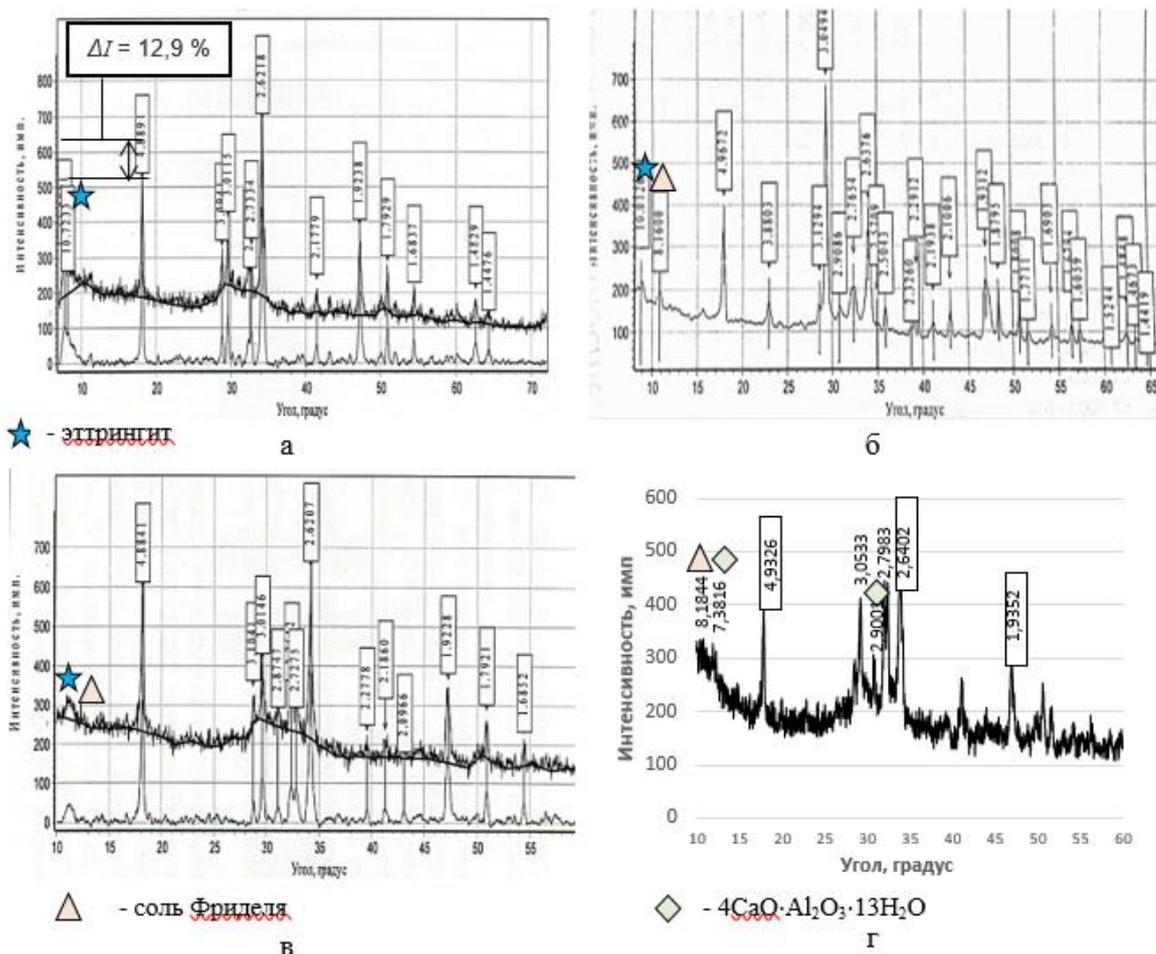


Рисунок 58 – Фазовый состав цементного камня после 10 циклов переменного замораживания-оттаивания: а – ПЦ; б – ПЦ+15И+Х; в – ПЦ+15Ш+Х; г – ПЦ+15МКл+Х

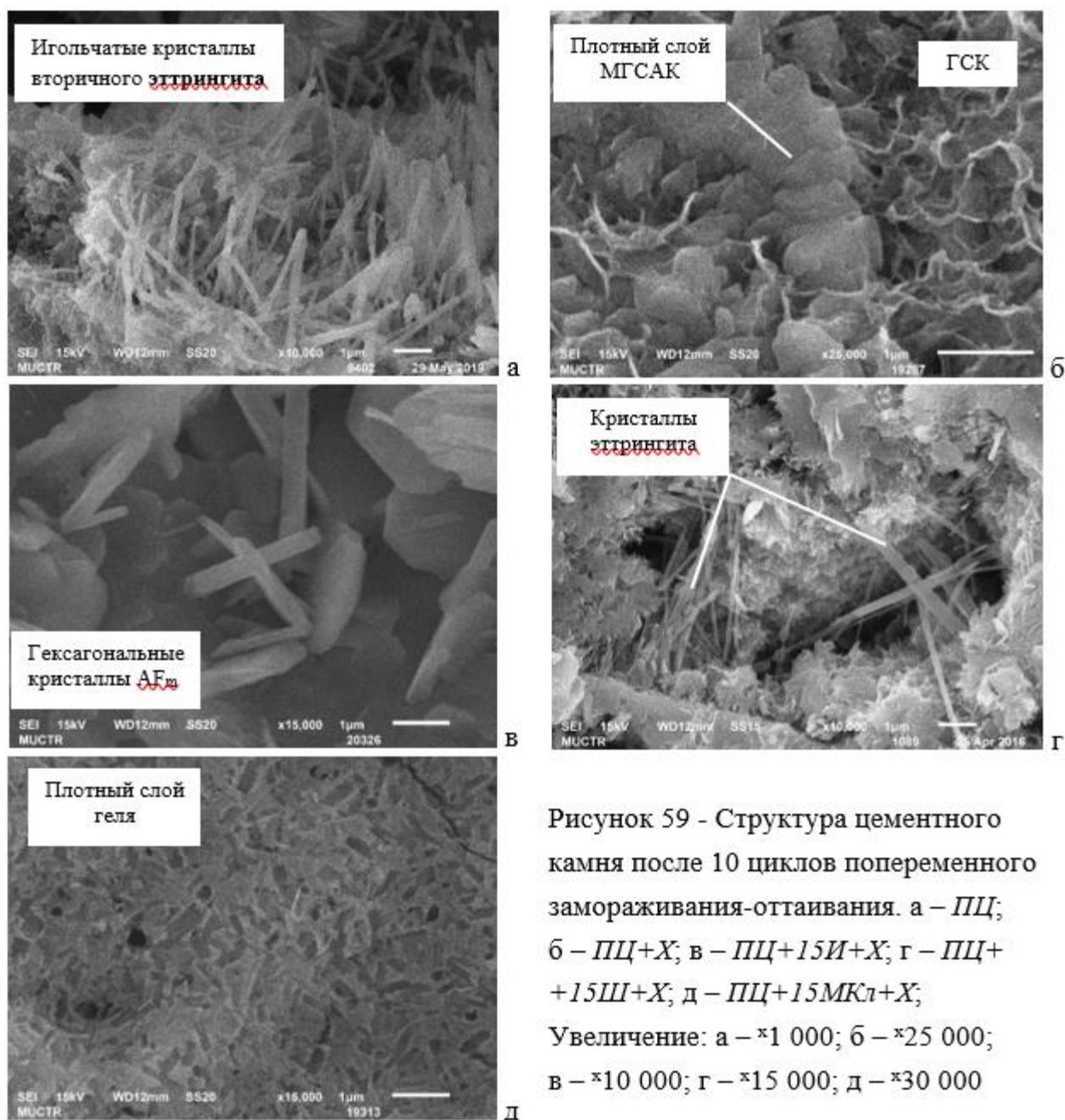
Для всех остальных составов, содержащих минеральные добавки, отмечается появление гидромонохлорида кальция или соли Фриделя ($d = 8,16; 3,89; 3,79; 2,35 \text{ \AA}$). Это хлорид-замещенные от моносульфоалюмината кальция. Однако, присутствие эттрингита сохраняется ($d = 10,31; 5,63; 2,75 \text{ \AA}$). В случае состава с известняком – можно заметить исчезновение основных дифракционных отражений монокарбоалюмината, участвующего в реакции с CaCl_2 с образованием соли Фриделя. Состав ПЦ+МКл+Х содержит значительное количество $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,38; 2,90; 2,56; 2,32 \text{ \AA}$). Данная фаза является продуктом пуццолановой реакции (эттрингит здесь также присутствует, рисунок 58-г).

Данные РФА подтверждены результатами СЭМ. В случае состава ПЦ к 10 циклу наблюдается кристаллизация вторичного эттрингита, образующегося в результате регулярных циклических обменных реакций компенсирующих анионов слоистой структуры моногидросульфалюмината кальция в среде NaCl (рисунок 59-а), а также

изменением равновесного состояния в системе при изменении температуры и рН жидкой фазы. Таким образом, расклинивающее внутреннее давление кристаллов этtringита (чей объем в 2,5 раза превосходит объем исходных фаз) могло вызвать сброс прочности к 10 циклу испытаний. Состав $ПЦ+Х$, как и состав с известняком, напротив, содержит кристаллы гексагонального строения, напоминающие строением AF_m фазы (рисунок 59-б,в). Несмотря на наличие соответствующих дифракционных отражений AF_t фазы для данных составов на рентгенограмме – микроскопический анализ не показал их присутствия. В составе $ПЦ+15Ш+Х$ присутствуют кристаллы этtringита и, одновременно, соли Фриделя (рисунок 59-в). В составе $ПЦ+МКл+Х$ идентификация фаз все также затруднена ввиду обширного слоя геля (продукта пуццолановой реакции), который подвергся «атаке» раствора хлорида (изъеденные участки, рисунок 59-д).

Таким образом, в цементном камне после 10 циклов замораживания и оттаивания происходят фазовые преобразования. Вследствие уменьшения плотности с $1,95 \text{ г/см}^3$ (МГСАК) до $1,75 \text{ г/см}^3$ (ТГСАК) происходит увеличение объема фаз (в 2,5 раза), что может приводить к колебанию прочности¹⁴ [122]. Однако в большей степени, это касается бездобавочного состава. У составов с добавками, присутствие этtringита отмечалось и к 28 сут твердения. Это значит, что часть этtringита в этих составах, поучаствовало в образовании МГСАК и солей Фриделя к 10 циклу испытаний на морозостойкость при взаимодействии с $CaCl_2$. Ввиду чего внутренних расклинивающих напряжений не наблюдалось, и, соответственно, сильного разрушения не происходило, а плотность и (в некоторых случаях) прочность данных составов может даже увеличиваться.

¹⁴ Potapova E., Sivkov S., Korchunov I. Effect of hardening conditions on the structure of cement //Durability and Sustainability of Concrete Structures. 2018. P. 82.1-82.9.



Как отмечалось ранее, интенсивность дифракционных отражений портландита для ПЦ и других составов снижается, что говорит о продолжении разрушения фазы (рисунок 60-а).

Следов видимого разрушения портландита составов ПЦ+Х и ПЦ+15И+Х (рисунок 60-б и рисунок 60-в соответственно) не наблюдается, однако у цемента со шлаком ПЦ+15Ш+Х (рисунок 60-г) происходит коррозии поверхности портландита, что может быть обусловлено как поздней реакцией с геленитом, так и с раствором NaCl.

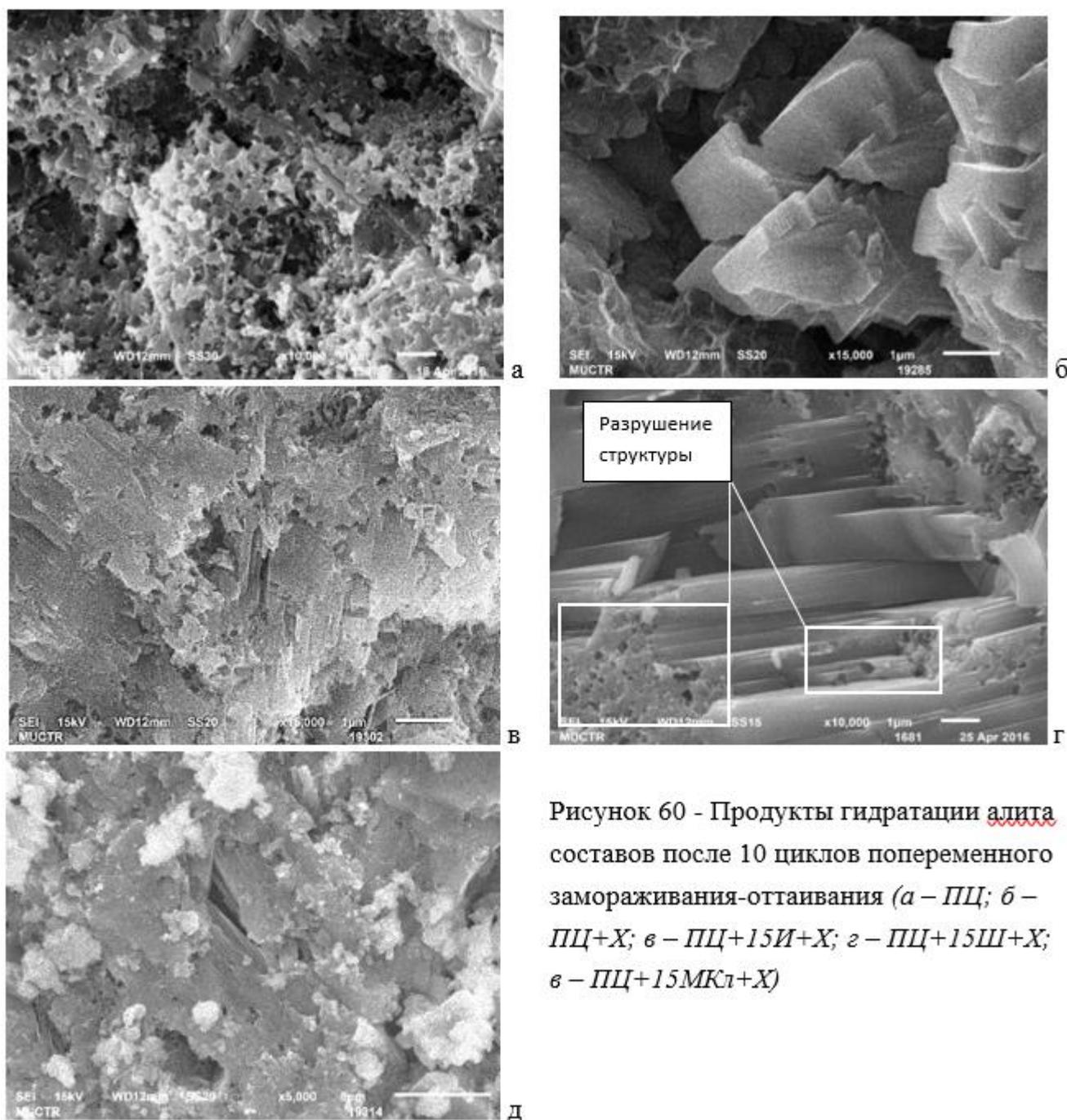


Рисунок 60 - Продукты гидратации алита составов после 10 циклов попеременного замораживания-оттаивания (а – ПЦ; б – ПЦ+X; в – ПЦ+15И+X; г – ПЦ+15Ш+X; е – ПЦ+15МКл+X)

Проведенный ДТА анализ состава ПЦ до испытаний на морозостойкость и после 10 циклов замораживания и оттаивания подтвердил уменьшение эндотермического эффекта в интервале температур от 420 до 560 °С, указывающих на разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рисунок 61). Таким образом, тремя методами анализа, было подтверждено, что повышенное содержание портландита в цементном камне отрицательно сказывается на его морозостойкости.

компенсирующих ионов из межплоскостного пространства данных слоистых структур. Однако, с помощью современных методов анализа, возможно идентифицировать элементное строение гексагональных пластинок типа AF_m . В зависимости от содержащихся добавок и условий эксперимента в ходе исследования было обнаружено несколько фаз схожего строения, но с различными компенсирующими ионами:

1) AF_{m-SO_4} (низкосульфатная форма, моногидросульфоалюминат кальция или МГСАК). Компенсирующий ион $[SO_4]^{2-}$ – имеет строение гексагональной пластинки (рисунок 63-а);

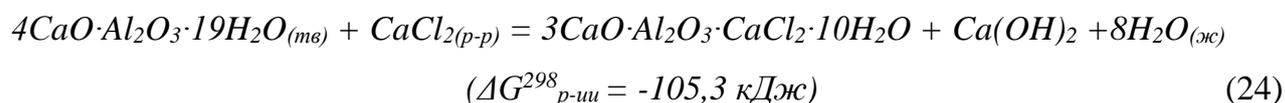
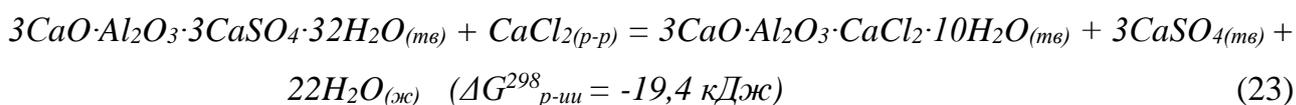
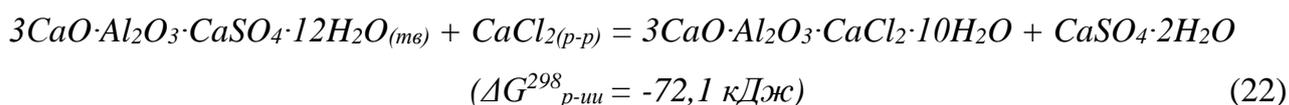
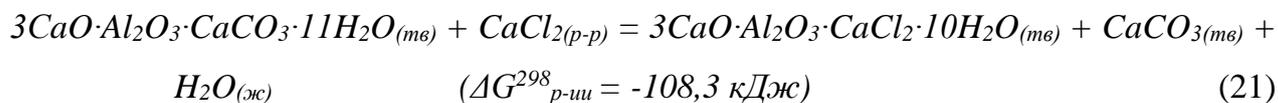
2) AF_{m-OH} (низкосульфатная форма, гидроалюминат кальция или ГАК). Компенсирующий ион $[OH]^-$ – имеет строение правильной гексагональной пластинки с гладкой поверхностью (рисунок 63-б);

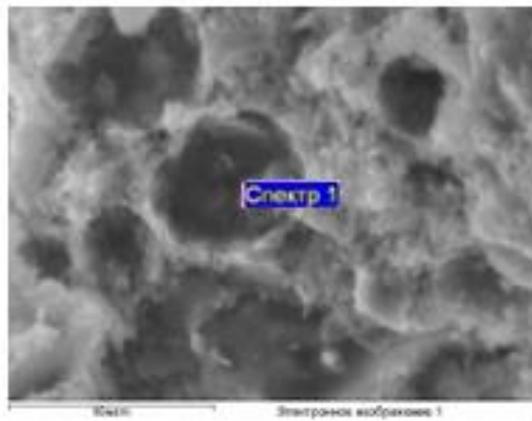
3) AF_{m-CO_3} (карбонатная форма, моногидрокарбоалюминат кальция или МГКАК). Компенсирующий ион $[CO_3]^{2-}$ – имеет строение гексагональной пластинки неправильной формы (рисунок 63-в);

4) AF_{m-Cl} (хлоридная форма, моногидрохлоридалюминат кальция или МГХАК). Компенсирующий ион $[Cl]^-$ – имеет строение гексагональной пластинки (рисунок 63-г);

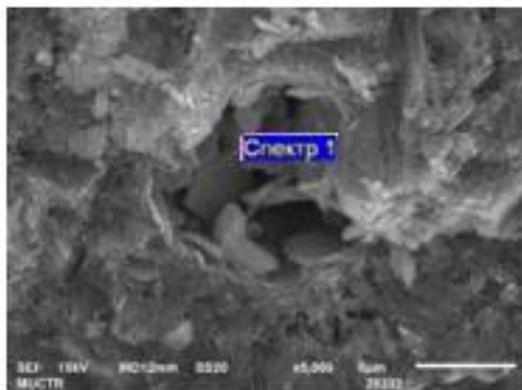
Таким образом, было установлено наличие кристаллов МГСАК после 20 циклов замораживания и оттаивания как для бездобавочного цемента, так и для составов с добавками.

По мере накопления необходимого для реакции количества $CaCl_2$, реакция образования соли Фриделя (МГХАК) из низкоосновной формы сульфоалюмината кальция может протекать по нескольким сценариям:

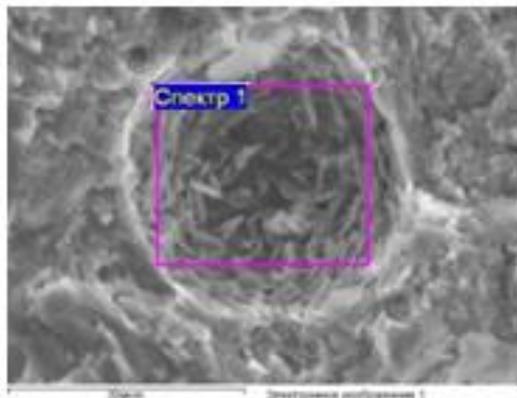




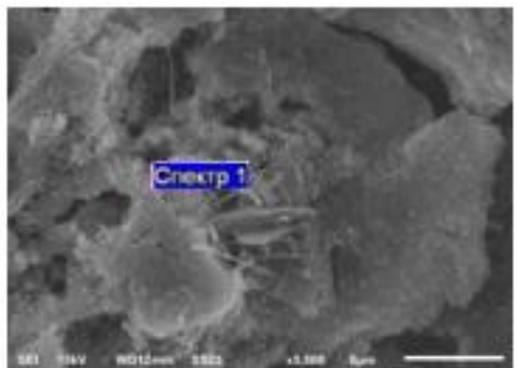
Элемент	Весовой %	Атомный%
O K	45.37	65.82
Mg K	0.44	0.42
Al K	2.83	2.44
Si K	4.09	3.38
S K	1.13	0.82
Cl K	5.30	3.47
Ca K	40.83	23.65
Итого	100.00	



Элемент	Весовой %	Атомный%
O K	48.89	69.17
Al K	3.58	3.00
Si K	0.72	0.58
Ca K	41.04	23.17
Итого	100.00	



Элемент	Весовой %	Атомный%
C K	4.57	7.97
O K	59.37	78.29
Al K	0.28	0.22
Si K	1.13	0.85
Cl K	1.82	1.08
Ca K	27.53	14.39
Fe K	1.43	0.54
Итого	100.00	



Элемент	Весовой %	Атомный%
O K	59.37	78.29
Al K	0.28	0.22
Si K	1.13	0.85
Ca K	39.22	20.64
Итого	100.00	

Рисунок 63 - Состав гексагональных кристаллов AF_m : а – соль Фриделя; б – МГКАК; в – МСАК; г - ГАК

Электроотрицательность ионов Cl^- ($\chi = 3,16$) выше, чем у SO_4^{2-} ($\chi = 2,55$) и CO_3^{2-} ($\chi = 2,55$), но ниже, чем у OH^- ($\chi = 3,55$). Таким образом, хлорид-ион может участвовать в ионно-обменной реакции с сульфат- и карбонат- ионами с образованием соли Фриделя. Однако, по мере накопления сильных катионов в жидкой фазе (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.) реакция может повернуть в обратном направлении, таким образом, компенсирующий анионный заряд в фазах типа AF_m будет компенсирован другими доступными анионами.

Для наглядного представления процесса диффузии Cl^- в цементном камне использовался фотоколориметрический анализ, который до сих пор применяется для измерения глубины проникновения хлоридов в структуру капиллярно пористых тел.

Глубина поглощения раствора NaCl на данном этапе уже значительна. Последовательной обработкой сколов образцов после 20 циклов замораживания и оттаивания растворами нитрата серебра и флуоресцеина, была установлена глубина поглощения раствора в указанный период (рисунок 64). Для обработки изображений в цветовом редакторе Adobe Photoshop, были выбраны следующие параметры: насыщенность +100 %, оттенок цвета (температура = 4700 К), режим черно/белый - 25 %. Разбитием площади скола на сектора (квадраты) удалось посчитать область поглощения в процентах.

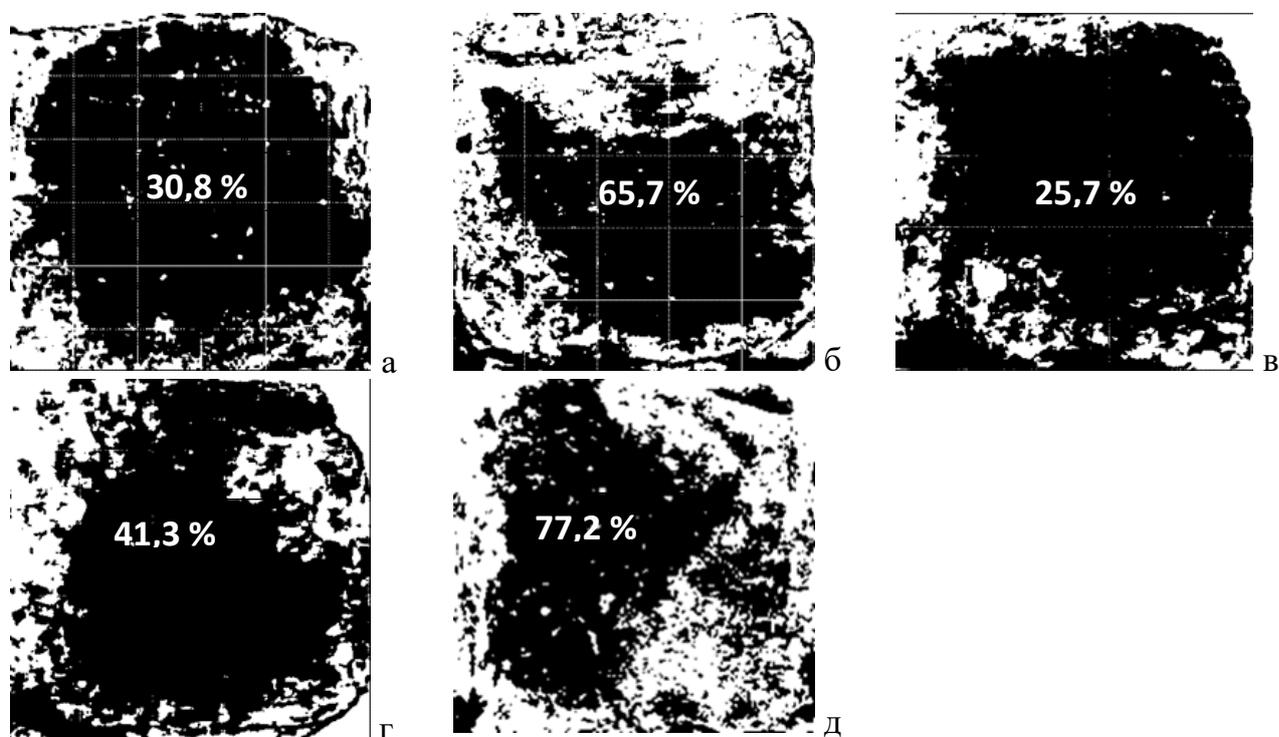


Рисунок 64 – Глубина проникновения ионов Cl^- в цементном камне (светлая зона) после замораживания/оттаивания в растворе NaCl (метод COLLEPARDI):

а – ПЦ; б – ПЦ+Х; в – ПЦ+15И+Х; г – ПЦ+15Ш+Х; д – ПЦ+15МКл

Для состава $ПЦ+МКл+Х$, отличающегося повышенной пористостью, характерна и ускоренная миграция хлорид-ионов ($X_D = 77,2\%$). Для состава $ПЦ+15И+Х$, напротив, глубина миграции ионов была минимальной ($X_D = 25,7\%$), ввиду особенностей структуры, рассмотренной ранее.

4.4 Состав цементного камня после 30 циклов замораживания и оттаивания

Физико-механические характеристики исследуемых составов отличаются стабильностью. Кажется, что никаких изменений в материале не происходит вне зависимости от используемых добавок, однако структура материала при увеличении $\times 5000$ говорит об обратном (рисунок 65).

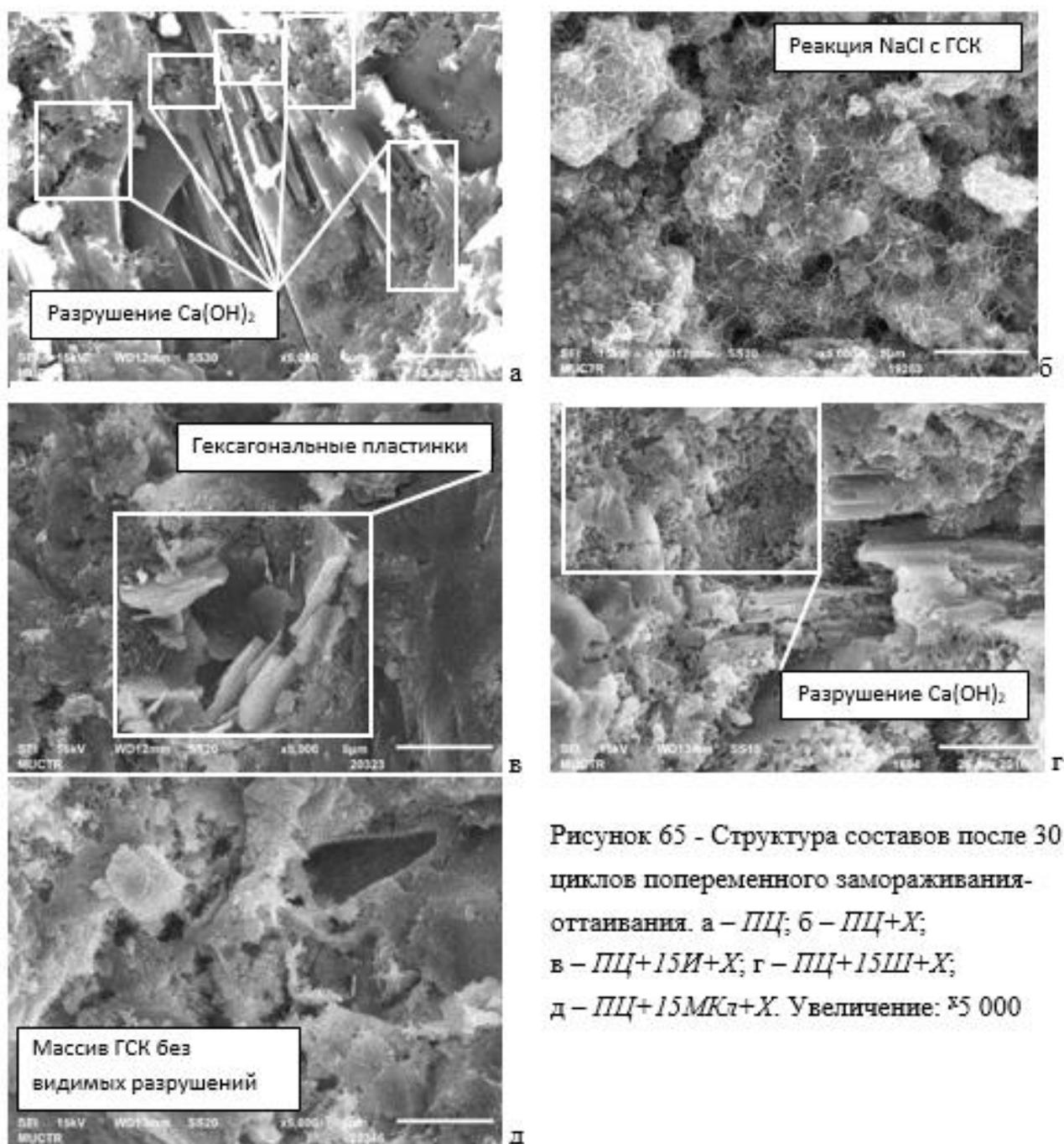


Рисунок 65 - Структура составов после 30 циклов попеременного замораживания-оттаивания. а – $ПЦ$; б – $ПЦ+Х$; в – $ПЦ+15И+Х$; г – $ПЦ+15Ш+Х$; д – $ПЦ+15МКл+Х$. Увеличение: $\times 5000$

Продолжается разрушение портландита (рисунок 65-а, г), в отличие от состава $ПЦ+15МКл+Х$ (рисунок 65-д). Соответствующие пострадавшие участки фазы видны на снимках. Гидросиликаты, по-видимому, тоже участвуют в обменной реакции с $NaCl$, в результате чего, поверхность ГСК увеличивается при увеличении количества дефектов поверхности (рисунок 65-б). Принадлежность пластинчатых кристаллов гексагональной формы состава $ПЦ+15И+Х$ можно установить только дополнительными методами анализа.

Методом РФА для состава с известняком было установлено одновременное присутствие дифракционных отражений, характеризующих присутствие моногидрокарбоалюмината кальция (МГКАК, $d = 7,45; 3,79; 2,79; 1,63 \text{ \AA}$), соли Фриделя ($d = 8,11; 3,89; 3,79; 2,79 \text{ \AA}$) и этtringита ($d = 9,93; 5,64; 4,73; 2,79; 2,51; 2,10 \text{ \AA}$) (рисунок 66). Таким образом, в системе наблюдается присутствие сразу нескольких схожих по строению соединений, что было подтверждено данными СЭМ (рисунок 67): соответствующие гексагональные кристаллы неправильной формы (МГКАК) и правильные гладкие гексагональные пластины соли Фриделя (рисунок 67-а), а также призматические кристаллы этtringита (рисунок 67-б).

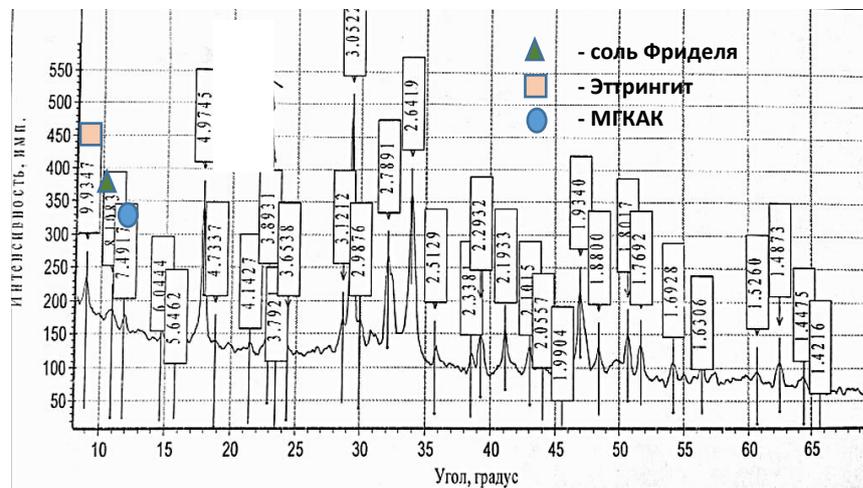


Рисунок 66 – Фазовый состав цементного камня с известняком и химическими добавками после 30 циклов попеременного замораживания-оттаивания

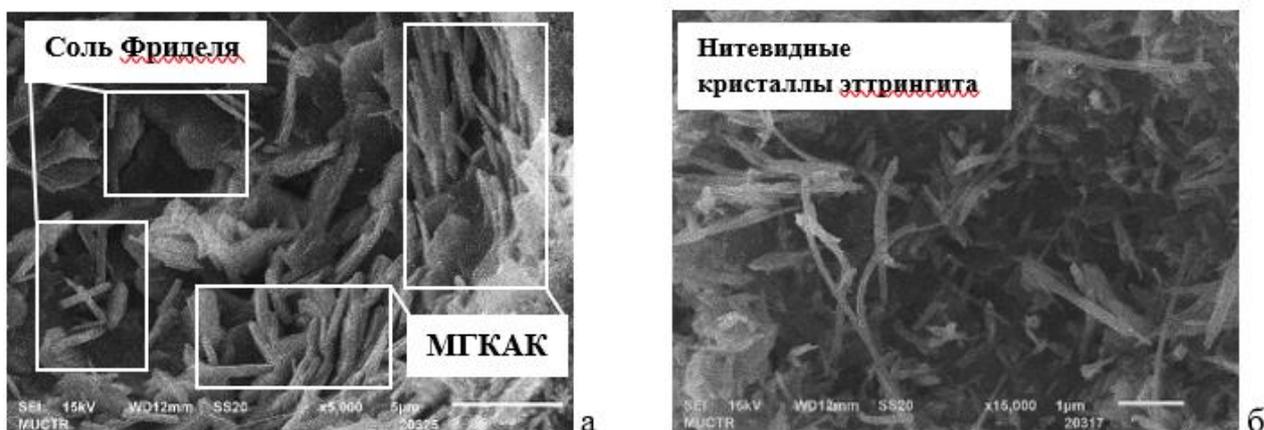


Рисунок 67 - Структура цементного камня с известняком после 30 циклов попеременного замораживания-оттаивания. Увеличение: а – $\times 5000$; б – $\times 15000$

Одновременное нахождение в системе всех этих соединений, по-видимому, обуславливает стабильность структуры, отсутствие колебаний прочности и плотности в указанный период. Состав алюминатов остальных составов после 20 и 30 циклов выглядит идентично.

4.5 Состав цементного камня после 40 циклов замораживания и оттаивания

В данных условиях уже начинается значительное разрушение материала. Согласно данным рисунка 50 падение прочности составов *ПЦ*, *ПЦ+15Ш+Х* и *ПЦ+15МКл+Х* составляет от 15 % до 20 %, а для состава *ПЦ+Х* разрушения принимают уже необратимый характер. Исключение составляет состав с известняком, где прочность при сжатии, наоборот увеличивается, пусть и на незначительные 3,3 %. Истинная плотность тут также, неизменна, что свидетельствует о том, что фазовый состав стабилен в данных условиях.

Однако структура состава *ПЦ* все же изменяется, как меняется и состав фаз (о чем также может свидетельствовать изменение его истинной плотности (см. рисунок 51-а), что характерно для вновь образованных игольчатых кристаллов этtringита (рисунок 68-а). В данном случае речь уже идет о третичном этtringите, что вновь приводит к существенному сбросу прочностных характеристик. Портландит постепенно разрушается. Области разрушения уже значительны и превышают 8,3 мкм (рисунок 68-б). Однако, на рентгенограмме данного состава основных дифракционных отражений этtringита не обнаружено, но можно наблюдать снижение интенсивности основных отражений Ca(OH)_2 более чем на 20 %, по сравнению с контрольными (рисунок 69).

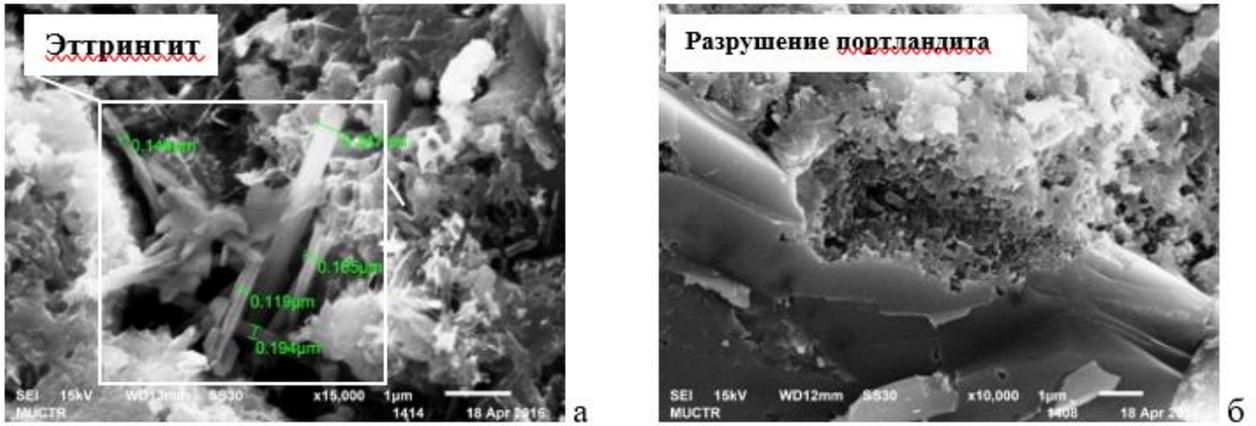


Рисунок 68 - Структура цементного камня ПЦ после 40 циклов попеременного замораживания-оттаивания: а – $\times 15\,000$; б – $\times 10\,000$

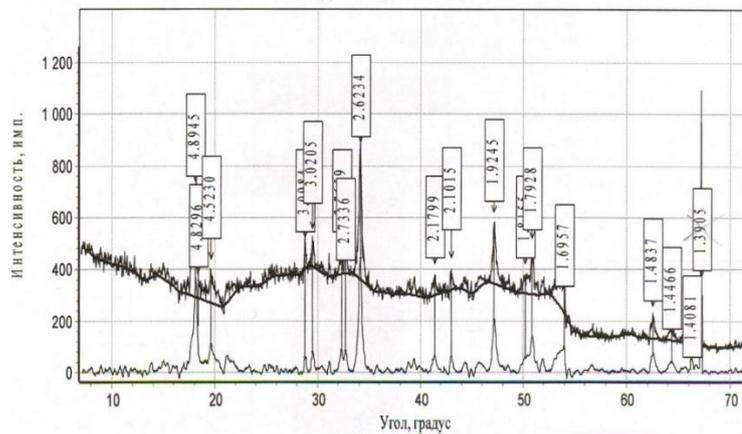
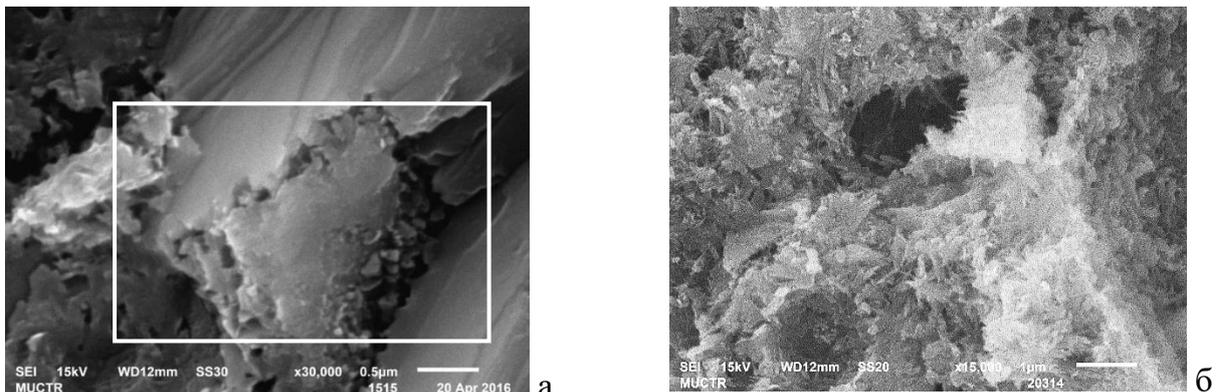


Рисунок 69 - Фазовый состав цементного камня ПЦ после 40 циклов попеременного замораживания-оттаивания

Критические разрушения состава ПЦ+Х связаны с ускорением деградации гидросиликатов и портландита (рисунок 70-а). Причем это характерно для всех составов, за исключением ПЦ+15И+Х (рисунок 70-б). Видно, что при использовании известняка даже после 40 циклов замораживания и оттаивания не заметны никакие признаки разрушения фаз. Однако, стоит отметить, что размер гидратов уменьшается. Возможно, речь идет также о вторичном образовании фаз меньшего размера.



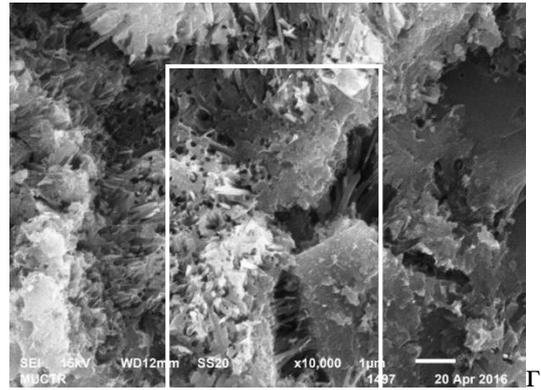
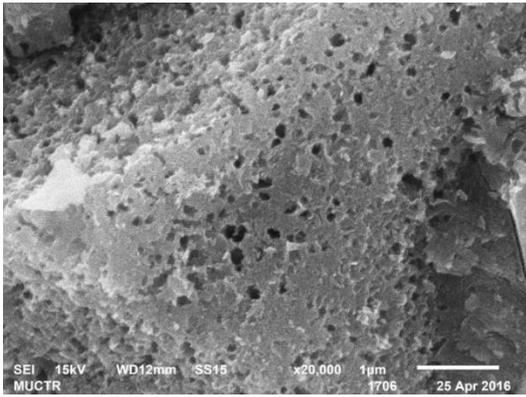


Рисунок 70 - Продукты гидратации силикатов кальция после 40 циклов замораживания и оттаивания: а – ПЦ+Х ($\times 30\,000$); б – ПЦ+15И+Х ($\times 15\,000$); в – ПЦ+15Ш+Х ($\times 10\,000$); г – ПЦ+15МКл+Х ($\times 10\,000$)

Алюминатная фаза вновь изменяется, что в большей степени отражается на изменении истинной плотности образцов (см. рисунок 51-а). Если для составов ПЦ, ПЦ+Х, ПЦ+15Ш+Х это, в большей степени, этtringит (рисунок 71-а, в), то у состава ПЦ+15И+Х вновь наблюдается присутствие гексагональных пластинчатых кристаллов правильной формы, которые могут быть отнесены как к AF_{m-OH} , так и к AF_{m-SO_4} или соли Фриделя (рисунок 71-б).

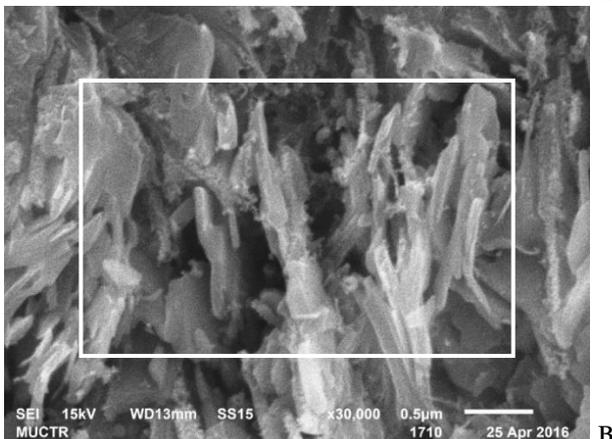
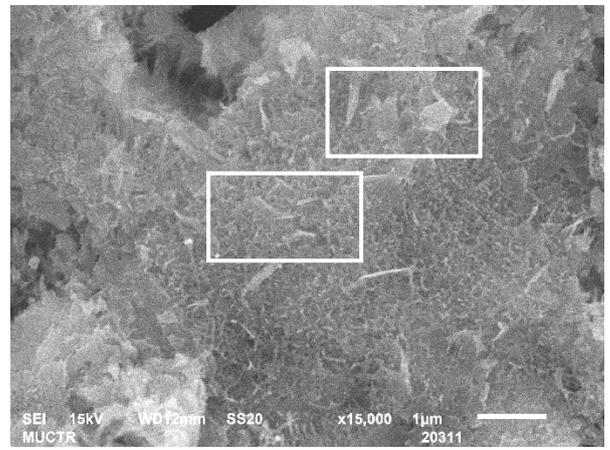
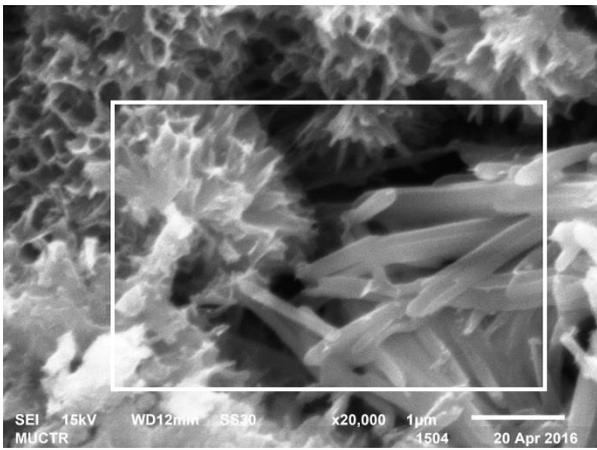


Рисунок 71 - Продукты гидратации алюминатных фаз после 40 циклов замораживания и оттаивания; а – ПЦ+Х ($\times 30\,000$); б – ПЦ+15И+Х ($\times 15\,000$); в – ПЦ+15Ш+Х ($\times 10\,000$)

Фазовый состав цементного камня с известняком представлен кальцитом ($d = 3,04 \text{ \AA}$), солью Фриделя ($d = 8,03; 3,86; 2,79; 2,32; 2,09 \text{ \AA}$) и C_4AH_{19} или ГАК ($d = 3,11; 2,79; 2,51; 2,32; 2,10 \text{ \AA}$). Сильных дифракционных отражений в области малых углов θ , свидетельствующих об образовании этtringита не обнаружено (рисунок 72-а). Однако более детальным анализом структуры с помощью СЭМ все же удалось зафиксировать присутствие этtringита. Очевидно, что это не первичные фазы, т. к. кристаллы имеют очень малый размер (1-2,5 мкм) и небольшую плотность расположения, поэтому не могут создать напряжение, способное привести к сбросу прочности. МГКАК ($d = 7,29; 3,11; 2,84 \text{ \AA}$) и его содержание, по мнению автора, определяет стойкость алюминатной составляющей при циклическом взаимодействии с ионами Cl^- при оттаивании. Однако, на снимках микроскопии не было обнаружено характерных гексагональных пластин неправильной формы, что затрудняет идентификацию фазы данным методом.

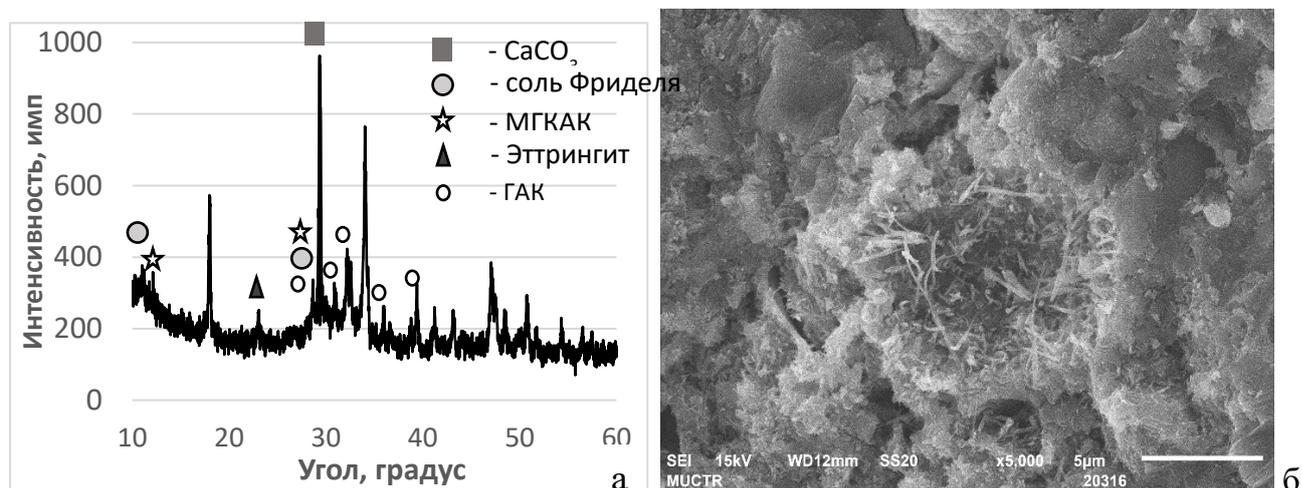


Рисунок 72 - Фазовый состав цементного камня с известняком после 40 циклов попеременного замораживания-оттаивания (а) и вторичные нитевидные кристаллы фазы AF_t (б)

Согласно проведенным термодинамическим расчетам было подтверждено, что основными продуктами взаимодействия МГКАК с хлоридом кальция являются соль Фриделя и кальцит. Расчетные поля кристаллизации МГСАК и МГКАК в присутствии гипса и $CaCl_2$ в щелочной среде обладают существенными различиями в продуктах взаимодействия.

Как видно из сравнительного анализа двух систем (первая в большей степени характерна для бездобавочного цементного камня, а вторая – для состава с известняком), область образования вторичного ТГСАК в первом случае существенно выше. Он образуется практически в 60 % случаев, что говорит в пользу использования известняков

в качестве минеральной добавки к цементу с целью придания морозостойкости материалу.

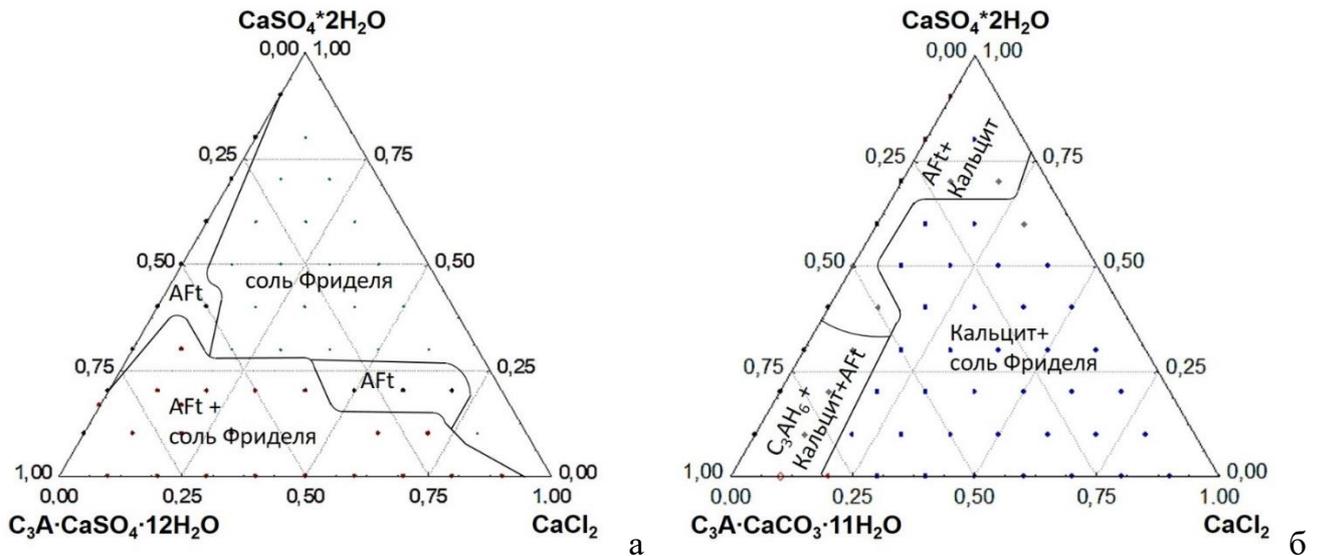
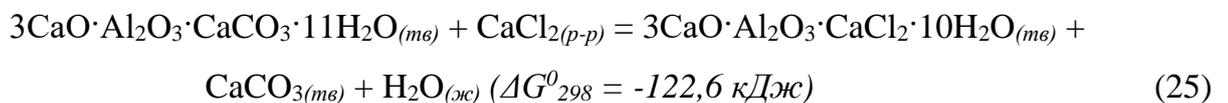
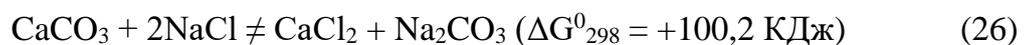


Рисунок 73 - Особенности перекристаллизаций в системах МГСАК – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – CaCl_2 и МГХАК – CaCO_3 – CaCl_2 с точки зрения термодинамики¹⁵

Основные реакции, протекающие в системе (рисунок 73-а) были описаны ранее, в том числе в работе [123] и уже не вызывают вопросов. Для второй диаграммы основными реакциями является образование соли Фриделя и вторичного кальцита:



При взаимодействии МГКАК с хлоридами из жидкой фазы в ходе обменной реакции из межслоевого пространства AF_m высвобождаются компенсирующие карбонат-ионы CO_3^{2-} в раствор. В растворе всегда присутствует большое количество ионов Ca^{2+} , образованных при диссоциации хлорида кальция, которые мгновенно готовы к образованию, так называемого, вторичного карбоната кальция. Сам по себе кальцит инертен по отношению к воздействию соли NaCl и тем более CaCl_2 . Изобарно-изотермический потенциал этой реакции значительно выше нуля, что исключает вероятность самопроизвольного протекания процесса в условиях достижения равновесия в системе:

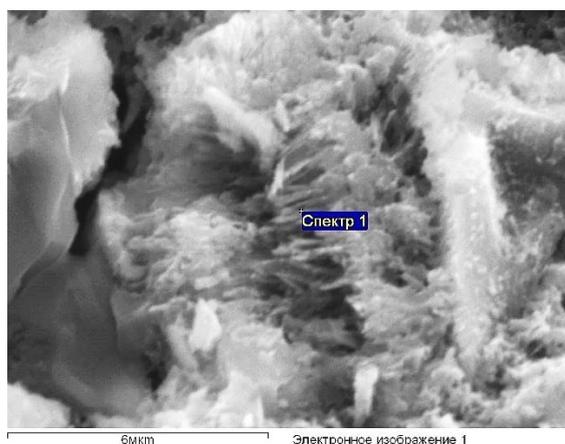


¹⁵ Корчунов И.В., Потапова, Смольская Е.А., Сивков С.П. и др. Особенности формирования гидроалюминатов в цементном камне при циклическом замораживании и оттаивании в среде хлоридов // Техника и технология силикатов. 2023. Т. 30, № 1. С. 37-47.

Ввиду этого, система цементный камень - известняк с точки зрения термодинамики не имеет предпосылки к циклическому изменению фазового состава при переменном замораживании и оттаивании в среде NaCl по схеме $AF_m \rightarrow AF_{m-Cl} \rightarrow AF_t \rightarrow AF_m \rightarrow \dots$, протекающему со значительными внутренними напряжениями и последующими разрушениями. По крайней мере в тех объемах, и с той интенсивностью, с которой она протекает в бездобавочном цементном камне.

4.6. Состав цементного камня после 50 циклов замораживания и оттаивания

После наложения 50 циклов замораживания-оттаивания для состава ПЦ в продуктах гидратации окончательно исчезают дифракционные отражения, относящиеся к МГСАК и появляются дифракционные отражения, характерные для гидромонохлорида кальция или соли Фриделя ($d = 7,86; 3,94; 2,35; 2,18 \text{ \AA}$) и ГАК ($d = 3,11; 2,79; 2,51; 2,32; 2,10 \text{ \AA}$) (рисунок 74). Этtringит отсутствует. Микрорентгеноспектральный анализ подтвердил увеличение содержания хлора в гексагональных кристаллах с 0,17 до 1,08 %, что говорит об активных обменных реакциях ионов хлора с компенсирующими межслоевыми ионами фаз AF_m цементного камня.



Элемент	Весовой %	Атомный%
C K	4.57	7.97
O K	49.53	64.85
Al K	3.65	2.84
Si K	5.92	4.42
Cl K	1.82	1.08
Ca K	27.53	14.39
Fe K	1.43	0.54

Рисунок 74 – Микрорентгеноспектральный анализ участка AF_m фаз цементного камня после 50 циклов замораживания и оттаивания [Спектр 1]

В порах диаметром 10-15 мкм состава ПЦ+Х выкристаллизовываются идеальные гексагональные формы фаз AF_m размером 3-4 мкм. Габитус кристаллов позволяет их отнести к МГСАК ($d = 4,46; 3,92; 2,76; 1,82 \text{ \AA}$) или ГАК ($d = 3,10; 2,80; 2,50; 2,31; 2,13 \text{ \AA}$) (рисунок 75-а). В целом, структура практически не содержит каких-то дефектов и совсем не похоже, что она прошла 50 циклов замораживания и оттаивания, однако сброс прочности образцов данного состава в указанный период составил более 35,5 %.

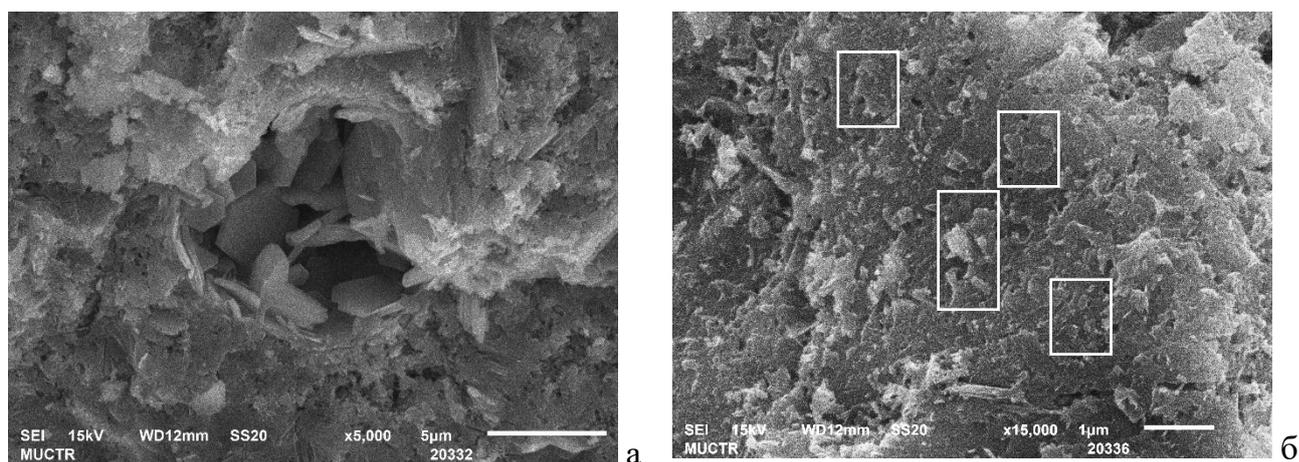


Рисунок 75 - Структура AF_m фаз состава $ПЦ+Х$ после 50 циклов замораживания и оттаивания: а – $\times 5\,000$; б – $\times 15\,000$

При большем увеличении ($\times 15000$), различимы мелкие полуразрушенные кристаллы с оформленными гранями размером в десятые доли мкм (рисунок 75-б). Их строение позволяет отнести их также к AF_m -группе. Таким образом, разрушение затрагивает более мелкие кристаллы или, вероятно, в данном случае речь также может идти о вторичной кристаллизации фаз.

Спустя 50 циклов замораживания и оттаивания фазовый состав цемента с известняком практически идентичен составу после 40 циклов. Следов разрушения не видно, а в порах по-прежнему кристаллизуются фазы в виде гексагональных пластинок размером 2-2,5 мкм (рисунок 76-а). Где-то в пустотах между ГСК и портландитом выкристаллизовываются нитевидные призматические кристаллы этtringита (рисунок 76-б). Портландит лишь в некоторых местах подвергся коррозии, однако постепенное развитие системы ГСК и этtringита «залечивают» образующиеся дефекты структуры минерала, заполняя дефекты структуры. Состав гексагональных пластинок претерпел изменения. Атомное содержание хлора в гексагональных пластинах в четыре раза больше, чем серы, однако присутствуют они одновременно, что может говорить об образовании непрерывного ряда твердых растворов фазами переменного состава МГСАК и соли Фриделя (рисунок 76-в, г). Явные следы разрушения структуры отсутствуют.

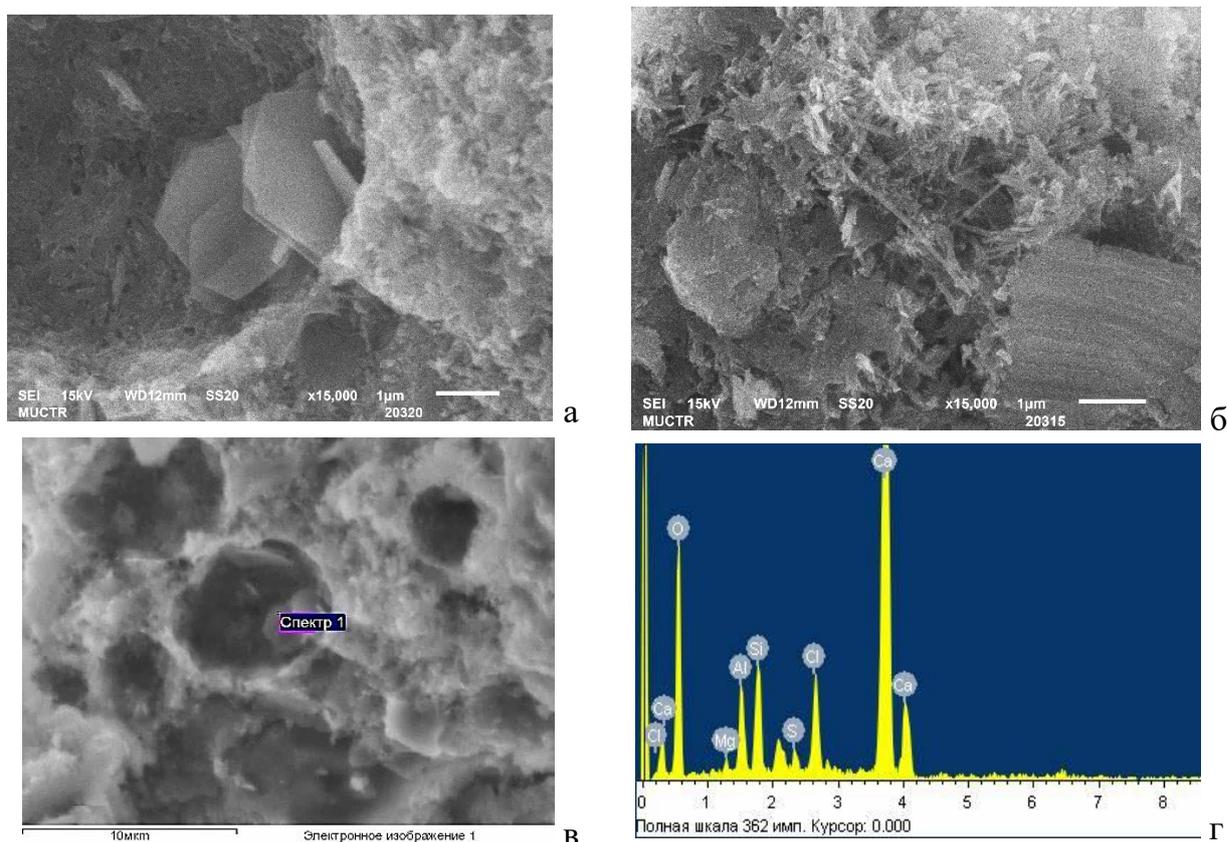


Рисунок 76 - Структура цементного камня с известняком после 50 циклов попеременного замораживания-оттаивания: а – $\times 15\,000$; б – $\times 15\,000$; в – $\times 5\,000$

В структуре состава $ПЦ+15Ш+Х$ видны нагромождённые друг на друга пластинчатые кристаллы гексагонально-прямоугольной формы размером 0,5-0,7 мкм, которые можно отнести к гидрогелениту (рисунок 77-а). Портландит разрушается (рисунок 77-б). Монолитный поверхностный слой $Ca(OH)_2$ усеян порами размером до 0,30 мкм. Прочность и плотность цементного камня к 50 циклам уже значительно снижается (на 7,8 %), вероятно, по причине описанных ранее процессов перекристаллизации.

В данном составе также отмечается образование светлых кубических и октаэдрических кристаллов, которые вероятно, можно отнести к гидрогранатам (рисунок 77-в). Гидрогранаты характеризуются сильными дифракционными отражениями в районе 2,72-2,80 Å ($\approx 31,9-32,9\ 2\Theta$), которые могут накладываться на дифракционные отражения других соединений в этой области спектра. Там же видны белые пластинки размером менее 1 мкм (вероятнее всего, соль Фриделя).

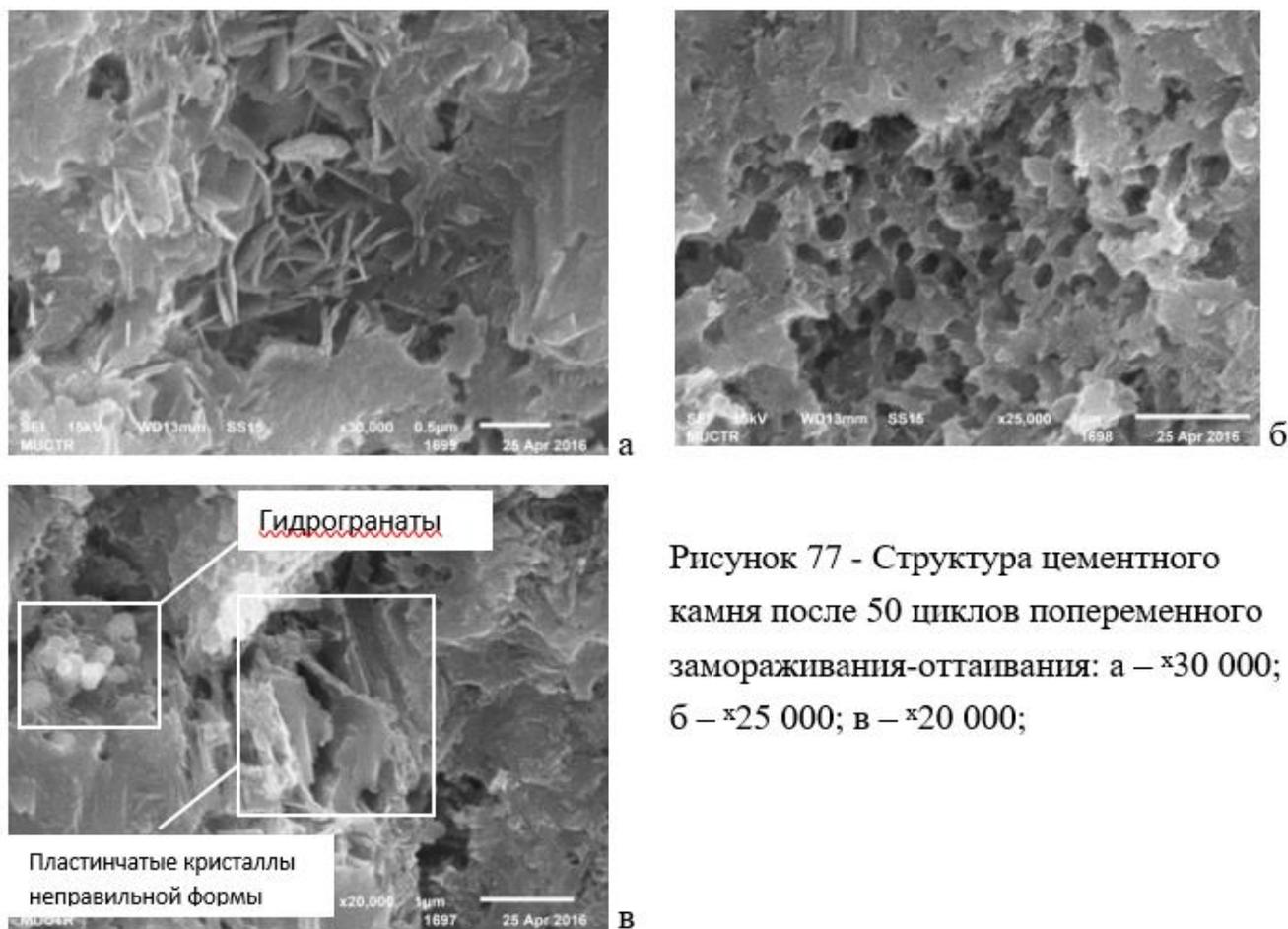


Рисунок 77 - Структура цементного камня после 50 циклов попеременного замораживания-оттаивания: а – $\times 30\,000$; б – $\times 25\,000$; в – $\times 20\,000$;

Для состава $ПЦ+15МКл+X$ обнаружены продукты взаимодействия $Ca(OH)_2$ с метакатином – $Al(OH)_3$ (рисунок 78-а). Плотность гидбсита больше, чем у портландита на 10 % ($2,42\text{ г/см}^3$ и $2,21\text{ г/см}^3$, соответственно). Однако, учитывая хорошую растворимость гидбсита в щелочах, можно утверждать, что он является промежуточной фазой, перед образованием гидроалюминатов различного строения, которые кристаллизуются в виде мелких кубических кристаллов белого цвета. Массив кристаллов портландита разрушается поверхностно и в меньшей степени, чем, допустим, у состава $ПЦ+15Ш+X$ (рисунок 78-б).

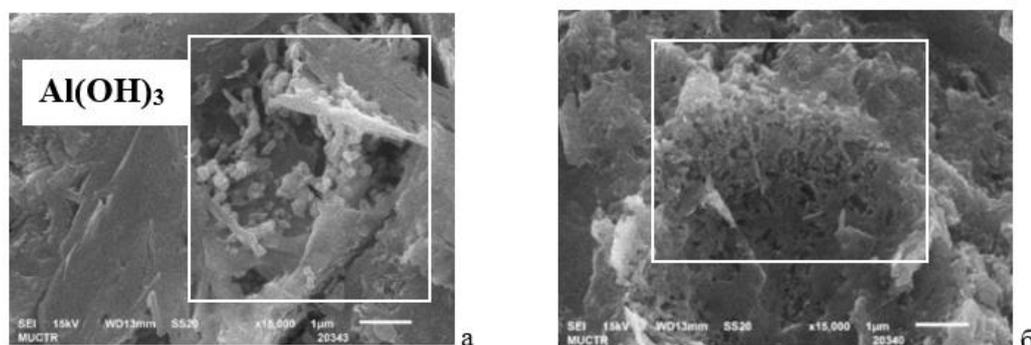


Рисунок 78 - Структура состава $ПЦ+15МКл+X$ после 50 циклов попеременного замораживания-оттаивания. Увеличение: а, б – $\times 15\,000$

Общая тенденция, характерная для всех исследованных составов в указанный период говорит о том, что в процессе замораживания и оттаивания, в результате протекания химико-минералогических перекристаллизаций ввиду изменения ионного состава поровой жидкости, наблюдается уменьшение размера кристаллов вторичных, третичных и т. д. фаз. Это, в свою очередь, должно сказываться на удельной поверхности гидратов цементного камня и, следовательно, его пустотности, определяемых методом низкотемпературной адсорбции азота.

Данные изменения удельной поверхности цементного камня, полученные по двум методам (БЭТ и ВЖН) показали хорошую корреляцию со структурными изменениями цементного камня (рисунок 79).

Для состава *ПЦ* с момента насыщения в растворе NaCl можно наблюдать постепенное увеличение удельной поверхности вплоть до 10 цикла (рисунок 79-а), а затем падение с 6,4708 м²/г до 6,1744 м²/г из-за образования вторичного МГСАК и солей Фриделя, за счет чего плотность цементного камня начинает расти. Спустя 30 циклов удельная поверхность вновь резко увеличивается более чем на 50 % до 7,7969 м²/г, что уже вызвано увеличением дефектности поверхности гидратов (рисунок 79-а₁).

Похожая зависимость наблюдается для состава *ПЦ+Х*. Однако, начальные значения $S_{уд}$ здесь, не смотря на использование воздухововлекающих и пластифицирующих добавок – ниже на 22,3 % (5,1785 м²/г) (рисунок 79-б). До 30 циклов удельная поверхность изменяется незначительно, а затем к 50 циклам резко увеличивается с 5,3421 м²/г до 6,2169 м²/г, что, помимо развития дефектности поверхностей фаз, связано с перекристаллизациями ГСК (рисунок 79-б₁). Отмечается, что ввиду стабилизации этtringита к 28 сут твердения, данный состав до 30 цикла сохранял стабильное значение удельной поверхности относительно состава *ПЦ*.

Для состава *ПЦ+15И+Х* зависимость немного изменяется. После насыщения и до наложения 10 циклов можно наблюдать резкое и прямолинейное увеличение удельной поверхности с 4,9481 м²/г до 6,6568 м²/г (рисунок 79-а). Вопреки этому, ни прочность, ни плотность цементного камня с известняком не изменяется в данных пропорциях. Ранее было установлено, что образования вторичного этtringита в указанном составе практически не происходит, по крайней мере в тех объемах, чтобы привело бы к значительным изменениям структурных характеристик.

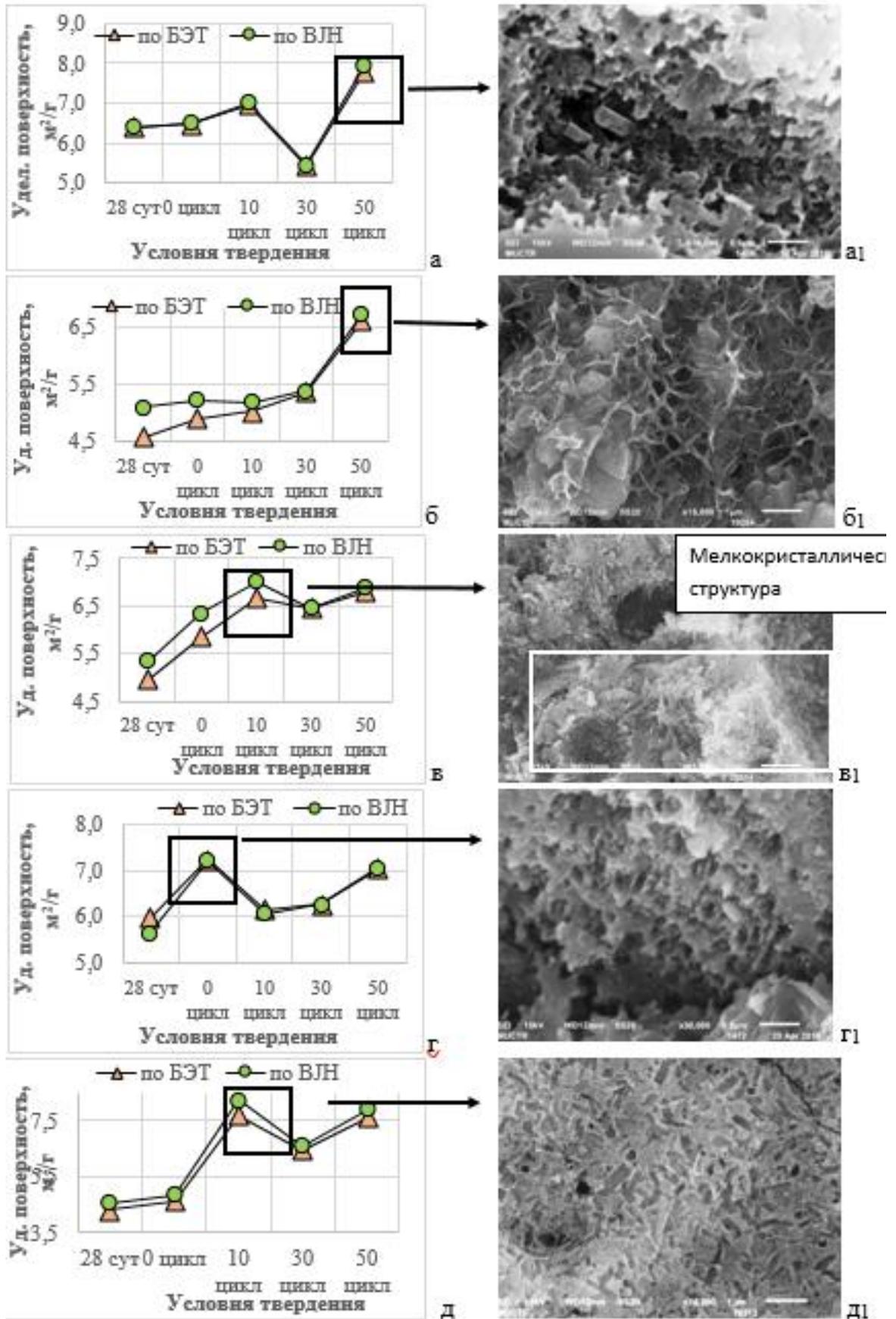


Рисунок 79 - Удельная поверхность гидратов цементного камня в зависимости от условий твердения: а – ПЦ; б – ПЦ+Х; в – ПЦ+15И+Х; г - ПЦ+15Ш+Х; д - ПЦ+15МКл+Х

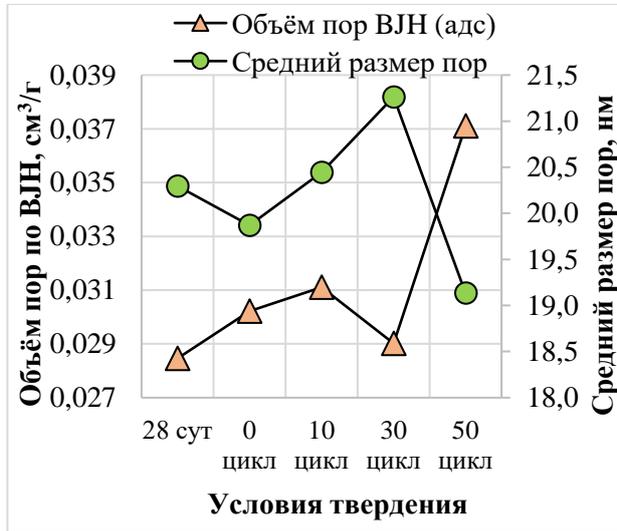
Поэтому, вероятно данные стремительные изменения в указанный период могут быть следствием химического взаимодействия МГКАК с хлоридами и образованием мелких кристаллов соли Фриделя в поровом пространстве (на снимках СЭМ к 10 циклам видно (рисунок 79-в₁), что все поры были наполнены продуктами гидратации алюминатных фаз, помимо кристаллов кальцита). В дальнейшем, к 50 циклу испытаний можно было наблюдать стабилизацию структурных характеристик состава.

Для цементного камня со шлаком после насыщения в растворе NaCl характерно поверхностное разрушение портландита (рисунок 79-г). Удельная поверхность гидратов увеличилась на 30,9 % (5,651 м²/г до 7,182 м²/г). Изменения на данном участке весьма значительны, вероятно это связано с тем, что поверхность Са(ОН)₂ уже обладала дефектностью из-за взаимодействия со шлаковыми минералами, и ионам хлора было проще проникнуть вглубь структуры фазы.

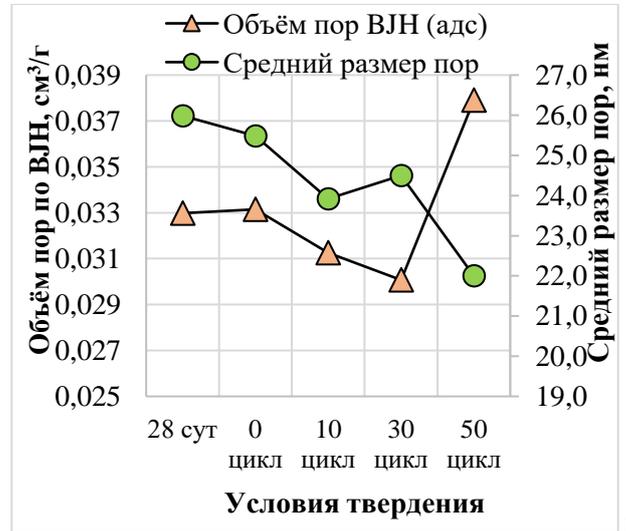
Для состава ПЦ+15МКл+Х к 10 циклу испытаний также наблюдается скачкообразное увеличение удельной поверхности гидратов почти на 70 % (с 4,856 м²/г до 8,246 м²/г) (рисунок 79-д), что может быть вызвано описанными ранее причинами: «разъедание» поверхности гелеобразных продуктов пуццолановой реакции (рисунок 79-д₁). Далее происходят перекристаллизации и показатель удельной поверхности начинает колебаться. Таким образом, для всех исследованных структур наблюдается закономерное увеличение поверхности гидратов с большей или меньшей интенсивностью в зависимости от исследуемого состава. Это связано не только с развитием дефектности гидратов, но и с образованием вторичных фаз меньшего размера (как правило в 1,5-3 раза меньше чем исходные). Диффузия раствора хлоридов вглубь гидратов через поверхностные дефекты и поры постепенно увеличивается, ввиду постоянного роста общего объема пор (рисунок 80). Однако средний размер пор, при наложении циклов замораживания и оттаивания, напротив, снижается (не всегда равномерно).

Перестроение пористой структуры, опять же зависит от процессов перекристаллизаций в системе. К примеру, вторичное образование этtringита к 10 циклу состава ПЦ привело к уменьшению общего объема пор с 0,032461 см³/г до 0,031102 см³/г (рисунок 80-а), а к 50 циклу увеличивается общий объем пор и уменьшается их средний размер (с 21,26 нм до 19,13 нм). Это может означать интенсивное образование микродефектов и трещин. Вероятно, к 60 циклу испытаний можно было бы наблюдать стремительный сброс прочности образцами данного состава. Таким образом, зависимость

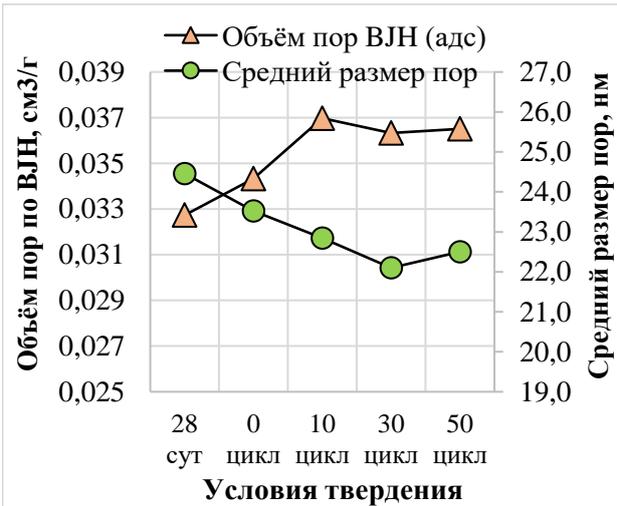
объема пор от среднего их размера, в общем случае можно считать обратно пропорциональной (рисунок 80). Введение химических добавок повышает средний размер пор на 23,5 %. Общий объем пористости увеличивается на 15,7 %. Дальнейшие изменения уже обусловлены действием минеральных модификаторов структуры.



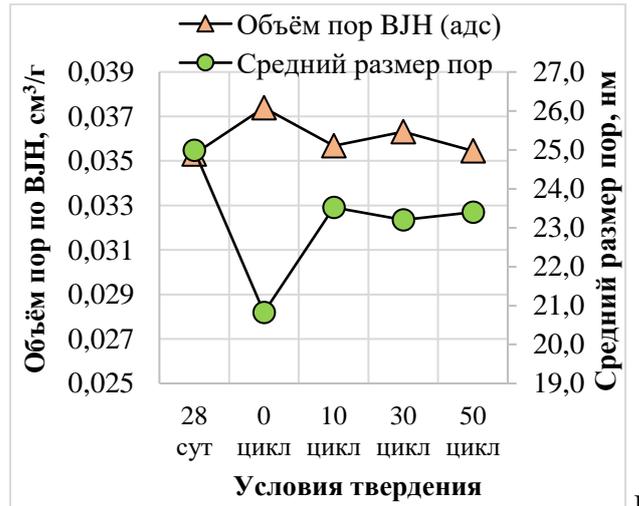
а



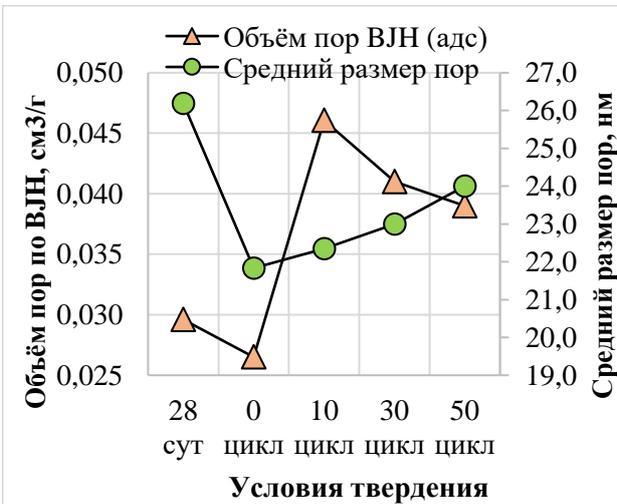
б



в



г



д

Рисунок 80 - Объем и средний размер пор цементного камня в зависимости от условий твердения; а – ПЦ; б – ПЦ+Х; в – ПЦ+15И+Х; г - ПЦ+15Ш+Х; д - ПЦ+15МКл+Х

Изменение пористой структуры составов (рисунок 80-(а-д)) повлияло на глубину поглощения раствора NaCl (рисунок 81-(а1-д1)).

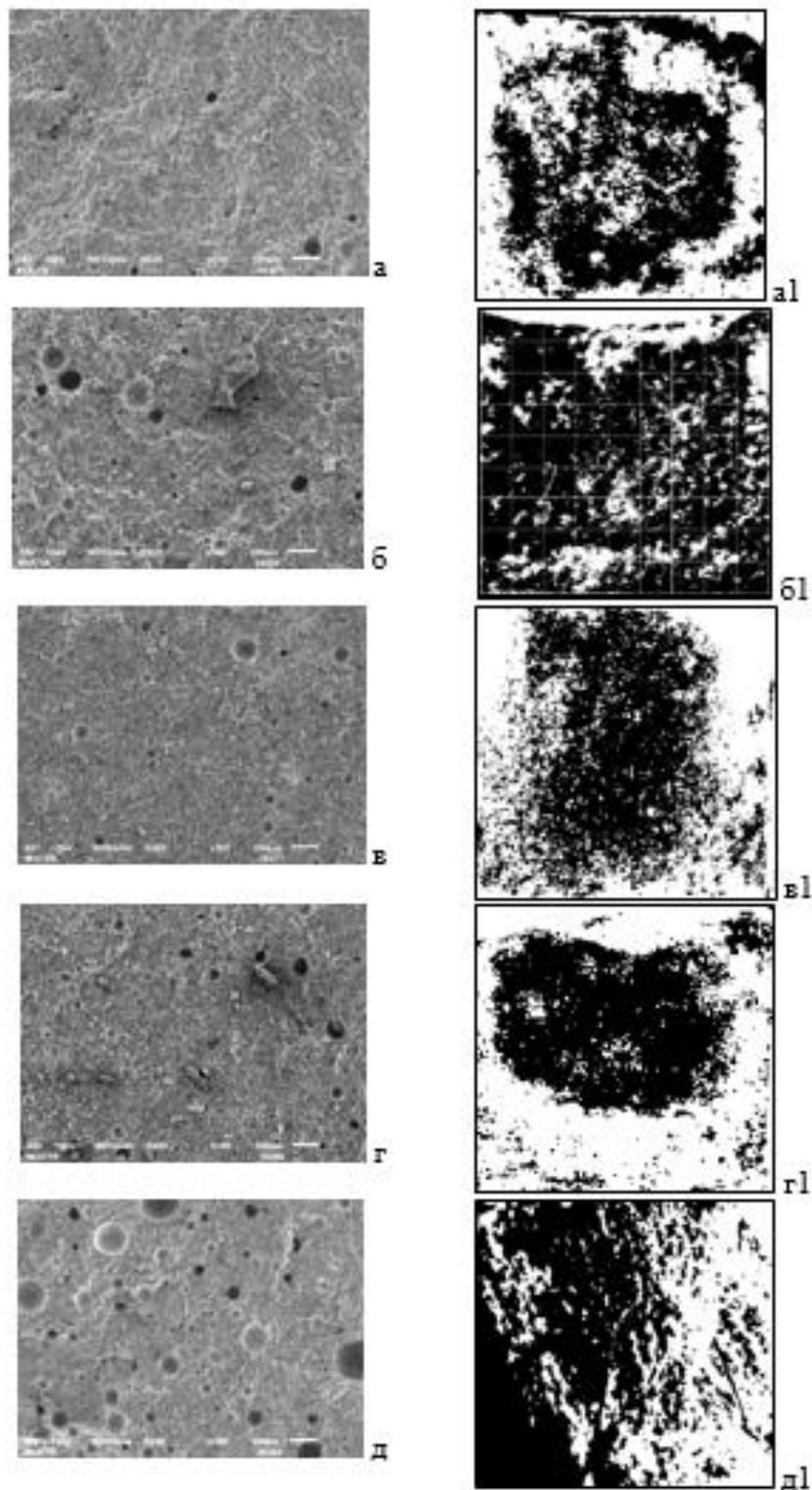


Рисунок 81 - Структура образцов и градиент поглощения Cl^- из раствора NaCl после 50 циклов переменного замораживания и оттаивания; а – ПЦ; б – ПЦ+Х; в – ПЦ+15И+Х; г - ПЦ+15Ш+Х; д - ПЦ+15МКл+Х. Увеличение $\times 100$

В отличие от предыдущих исследований поверхности скола образца, уже сложнее идентифицировать границу взаимодействия с раствором. Хлорид-ионы обнаруживаются по всей внутренней поверхности, что вызывает определенные затруднения при подсчете площади взаимодействия (X_D). Даже при условия меньшей начальной пористости у бездобавочного состава, общий объем пор к 10 циклу испытаний уже идентичен для всех составов, ввиду постоянных и циклических перекристаллизаций, замерзания и оттаивания, высыхания и увлажнения, явлений осмоса и др. физических явлений диффузия происходит не послойно, а градиентно. Однако, даже визуальная оценка позволяет идентифицировать меньшее поглощение Cl^- структур с известняком и шлаком (рисунок 81-в и рисунок 81-г, соответственно).

4.7. Выводы

1. В результате циклического замораживания и оттаивания в коррозионно-активной среде (растворе $NaCl$) в цементном камне наблюдаются химические превращения исходных гидратных фаз, что вызывает внутренние напряжения перекристаллизации на глубине взаимодействия с коррозионной средой.

2. Основной причиной разрушения в условиях переменного замораживания и оттаивания в присутствии растворов хлоридов, связанных с перекристаллизацией фаз, является переход низкосульфатной формы сульфоалюмината кальция (МГСАК) в этtringит и обратно. При фазовом превращении МГСАК в ТГСАК происходит увеличение объема в 2,4 раза, а при переходе МГСАК в МГХАК (соль Фриделя) наблюдается уменьшение объема в 0,95 раза. Превращения носят циклический характер, что обусловлено постоянным изменением состава жидкой фазы, контактирующей с гидратами. Такое чередующееся (уменьшение – увеличение) изменение объема фаз цементного камня приводит и к видимым изменениям на макроуровне – начинается шелушение образцов. Стабилизация этtringита в период гидратационного твердения благотворно влияет на морозостойкость материала (уменьшаются негативные последствия от вторичной кристаллизации этtringита).

3. Путем использования модификаторов минерального и органического происхождения возможно изменение состава исходных гидросульфоалюминатных фаз, что положительно сказывается на морозостойкости материала. Вторичное образование этtringита происходит в более поздние сроки или протекает в меньшем объеме, недостаточном для нанесения значительного ущерба структуре цементного камня.

4. Термодинамическими расчетами химических реакций исследована склонность гидратных фаз к протеканию возможных взаимодействий в различных условиях. Установлено, что в трехкомпонентной системе $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ основным продуктом реакции является кальцит и монокарбогидроалюминат кальция, что обеспечивает стабильность фазового состава алюминатных фаз цементного камня с добавкой известняка при длительном взаимодействии с коррозионно-активными растворами хлоридов. Поэтому разрушение цементного камня с известняком происходит намного медленнее и обусловлено в первую очередь инертностью карбонатов к NaCl .

5. Более высокой морозостойкостью будет обладать цементный камень, в составе которого содержится минимальное количество моногидросульфалюминатов кальция и повышенное количество гидрокарбоалюминатов кальция, что возможно при введении в состав цемента добавок известняка. Замещение клинкерной части в цементе известняком в количестве до 15 масс.% может привести к некоторому снижению прочности цемента, однако оправдано приданием цементу специальных свойств, в том числе повышенной морозостойкости. Шлак и метакраин также могут быть рассмотрены в качестве минеральных добавок при испытании в данных условиях, однако, морозостойкость таких составов ниже, чем при использовании карбонатных добавок в сочетании с модификаторами органического происхождения.

6. Эффективность использования карбонатов для регулирования состава фаз цементного камня (образования МГКАК и др.) приводит к поиску альтернативных возможностей их внедрения в состав цементного камня с целью увеличения эффективности процесса модификации структуры (что обусловлено малой растворимостью кальцита в воде). Наиболее реальным является карбонизация цементного камня в специальных условиях, имитируя, таким образом, воздействие из окружающей среды, оказываемое на реальные бетонные сооружения и конструкции, но со значительно большей интенсивностью. Таким образом, дальнейшее исследование было посвящено установлению эффективности использования карбонизации с целью изменения состава гидратов и, следовательно, увеличению морозостойкости цементного камня и бетона.

Глава 5. Карбонизация цементного камня и ее влияние на морозостойкость в среде хлоридов

5.1. Особенности фазообразования при карбонизации цементного камня

На данном этапе исследования изучалось влияние метода предварительной принудительной карбонизации (ППК) на состав фаз цементного камня и его морозостойкость. Данный метод был выбран ввиду повышения морозостойкости цементного камня в присутствии известняка, а также повышенной стойкости карбонатных фаз в коррозионно-активной среде хлоридов. Основным продуктом карбонизации является карбонат кальция или кальцит. CaCO_3 образуется на поверхности цементного камня, образуя плотный покрывающий слой из карбонатных фаз (продуктов карбонизации гидратных фаз), что препятствует проникновению агрессивных растворов внутрь материала.

Для расчетов обратимых химических реакций, характерных для выбранной системы, справедливо уравнение Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (27)$$

Таким образом, рассчитав изобарно-изотермический потенциал химической реакции (ΔG_T^0), можно определить константу равновесия, показывающую во сколько раз скорость прямой реакции больше или меньше скорости обратной реакции. Результат расчета позволяет оценить активность различных фаз в исследуемых химических реакциях, инициируемых газообразным CO_2 [105]¹⁶. Для сравнения реакционной способности различных соединений в изучаемых реакциях, уравнения реакций записываются таким образом, чтобы коэффициент перед CO_2 был равен единице.

Скорость карбонизации становится оптимальной в условиях щелочной среды. Присутствие в системе CaCO_3 будет химически влиять на гидратацию фаз C_3A в цементе. Например, CaCO_3 замедляет реакцию сульфатов с C_3A в цементе из-за кристаллизации фаз моногидрокарбоалюмината). Образующиеся карбоалюминаты являются количественно более плотными фазами, чем сульфоалюминаты (например, этtringит). Поэтому при карбонизации будет наблюдаться изменение распределения пор по размерам, а также средний размер пор. В данном разделе основной упор был сделан на изучение реакций карбонизации с газообразным CO_2 . Реакции ионного обмена не

¹⁶ Сивков С. П., Корчунов И. В., Потапова Е. Н. и др. Термодинамическая оценка активности соединений в цементах карбонатно-гидратационного твердения // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 9. С. 34–43.

рассматривались. Как видно из полученных данных, карбонизации подвержены все гидратные фазы цементного камня (рисунок 82).

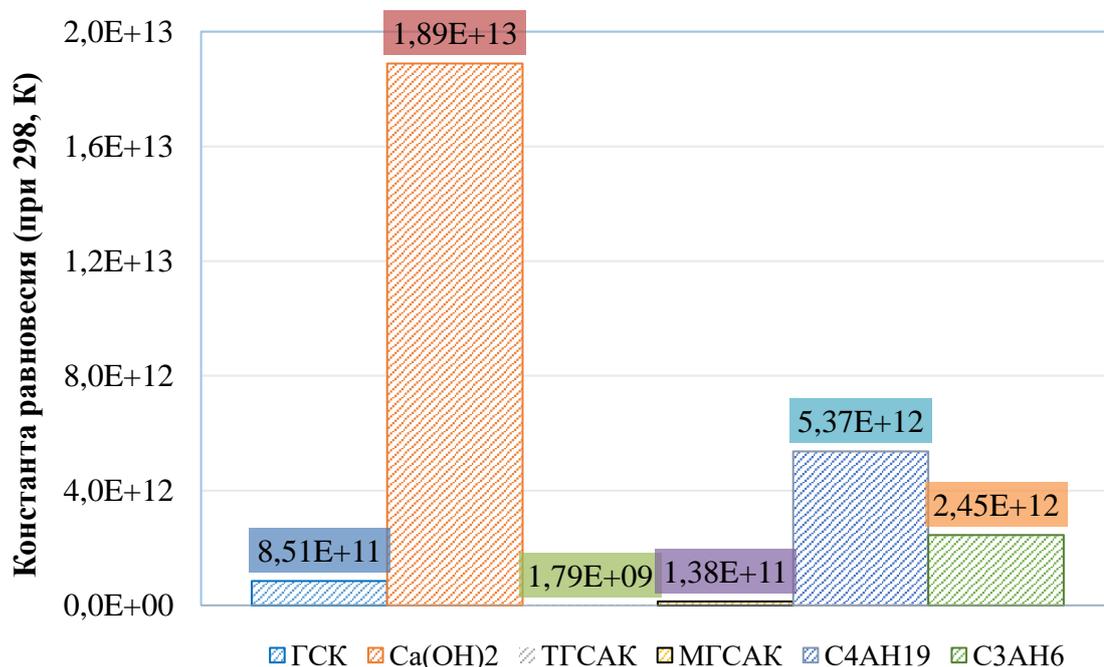


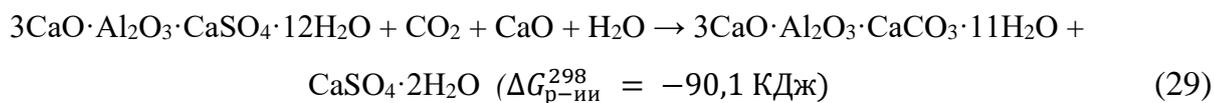
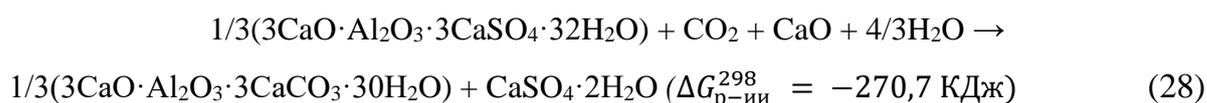
Рисунок 82 - Константа равновесия химических реакций взаимодействия гидратных фаз цементного камня с газообразным CO₂

При карбонизации гидратных фаз цементного камня при заданных условиях образуется устойчивая фаза – кальцит CaCO₃. Расчет $\Delta G^0_{p-ии}$ показывает, что карбонизации подвержены все гидратные фазы цементного камня [124]¹⁷, однако в большей степени скорость карбонизации будет обусловлена содержанием фаз Ca(OH)₂ и С₄АН₁₉. Например, константа равновесия реакции карбонизации Ca(OH)₂ превосходит остальные более чем в 10 раз [125].¹⁸

Однако, кальцит, не единственная фаза, образующаяся в данных условиях. При карбонизации фаз ТГСАК (AF_{t-SO4}) и МГСАК (AF_{m-SO4}) возможно образование карбонат-производных соединения ТГКАК (AF_{t-CO3}) и МГКАК (AF_{m-CO3}). Реакция происходит в присутствии свободного оксида кальция. Стоит отметить, что состав ТГКАК является теоретическим, полученным на основе расчетов. Экспериментальные данные, подтверждающие присутствие данной фазы в цементном камне на настоящий момент отсутствуют.

¹⁷ Корчунов, И.В., Потапова Е.Н. Стойкость карбонизированного цементного камня в растворе хлоридов с точки зрения термодинамики // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т.34. № 5(228). С. 38-40.

¹⁸ Korchunov, I., Potapova E. Phase composition of CO₂-hardened cement in the presence of chloride ions // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 38. P. 1963-1967.



Однако, в условиях непрерывной подачи $\text{CO}_{2(\text{r})}$ в систему карбоалюминаты преобразуются в более устойчивый в данных условиях кальцит ($\Delta G_{\text{p-ии}}^{298} = -235,7 \text{ КДж}$):



В некоторых случаях может происходить частичное разложение $\text{AF}_{\text{m-CO}_3}$ монокарбонатных фаз до C_3AH_6 и CaCO_3 . А. Р. Luz и соавт. рассматривают эту реакцию в качестве одной из основных причин, приводящих к снижению прочности на сжатие после карбонизации [126]. Но, как показывают расчеты, вероятность протекания данной реакции в 17 раз ниже, чем у предыдущей ($\Delta G_{\text{p-ии}}^{298} = -14,1 \text{ КДж}$):



Таким образом, основная часть $\text{AF}_{\text{m-CO}_3}$ в избытке ионов CO_3^{2-} или $\text{CO}_{2(\text{r})}$ будет перекристаллизовываться в кальцит, без образования вторичного C_3AH_6 .

За оптимальную степень карбонизации принимают значение, равное порядка 15-30 %. Этот факт позволяет сохранить вероятность нахождения соединений $\text{AF}_{\text{t-CO}_3}$ и $\text{AF}_{\text{m-CO}_3}$, но не исключает их дальнейшее взаимодействие с гипсом, и соответствующим возвращением к состоянию $\text{AF}_{\text{t-SO}_4}$ и $\text{AF}_{\text{m-SO}_4}$. Параметры карбонизации цементного камня были подобраны экспериментально, на основе серий опытов - отдельно для каждого параметра (давление обработки, температура, влажность в автоклаве и время выдержки). Прочность цементного камня после карбонизации может быть увеличена при увеличении температуры с 20 °С до 80 °С на 40 %, а при увеличении давления обработки CO_2 с 1 атм до 6 атм еще на 50 %. Оптимальным временем выдержки образцов было 6 часов. Более длительная выдержка не дала существенных изменений прочностных характеристик. Целью карбонизации цементного камня было обеспечение содержания кальцита, эквивалентное 15 %, определенное при сопоставлении интенсивности дифракционных отражений CaCO_3 в зоне углов $2\theta = 28$ град ($d = 3,03 \text{ \AA}$) цемента с известняком в качестве минеральной добавки (рисунок 83-а) и карбонизированного цементного камня (рисунок 83-б).

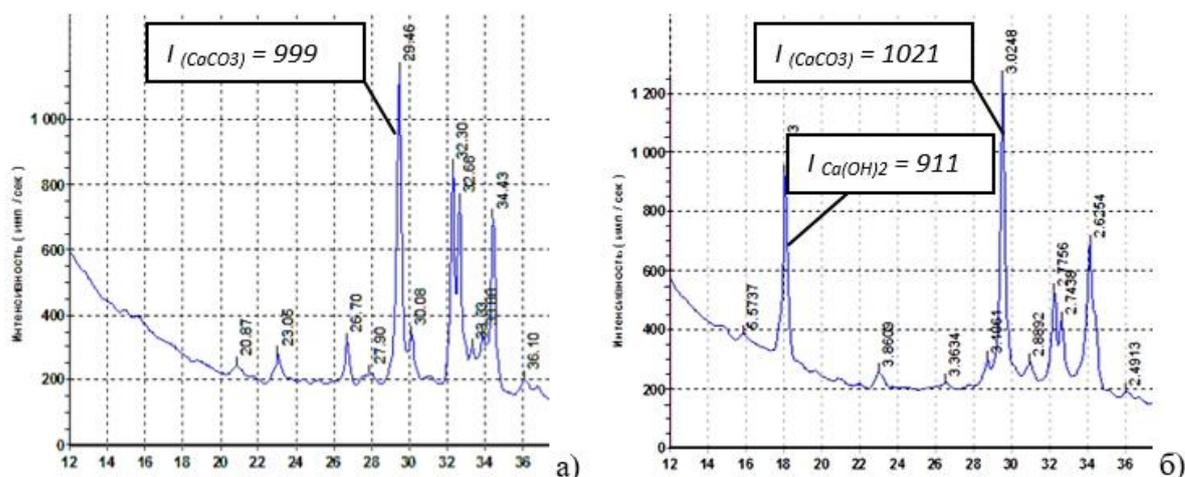


Рисунок 83 - Интенсивность дифракционных отражений цемента после карбонизации (а) и цемента с добавкой 15 % известняка (б)

Установлено, что при карбонизации цементного камня в течении 6 час при $T = 80$ °C и $P = 6$ атм степень карбонизации цементного камня составляет ~ 15 %, что подтверждено определением содержания карбоната кальция объёмным методом в кальциметре (по объему выделившегося при взаимодействии с избытком соляной кислоты CO_2). После карбонизации можно наблюдать практически полное исчезновение одного из основных дифракционных отражений портландита ($d = 4,93$ Å) (рисунок 83-а). Кроме этого, для определения содержания карбоната кальция использовали стандартный метод определения по потерям при прокаливании [127]. Уменьшение содержания $Ca(OH)_2$ установлено также с помощью ДТА-анализа (рисунок 84).

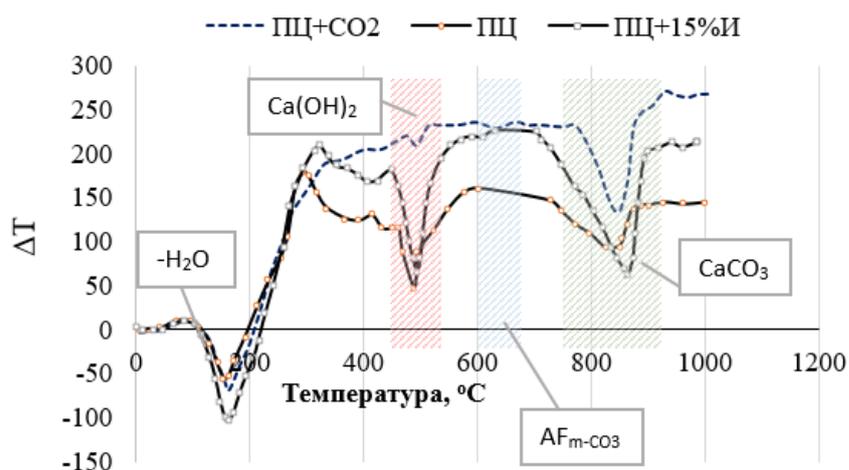


Рисунок 84 - Дифференциальный термический анализ составов цементного камня в зависимости от условий твердения

Для усиления эффективности ППК критически важным является выбранный период гидратации портландцемента. Кинетика гидратации портландцемента на ранних

сроках отличается большей скоростью. После первых суток наблюдается постепенное замедление процесса гидратации, а к 28 сут степень гидратации алита и белита составляет уже порядка 80 % и 50 %, что говорит о том, что карбонизация в указанный период будет происходить уже с перестройкой сформированной структурой гидратов и развитием дефектов. При карбонизации в момент быстрой реакции клинкерных минералов (первые 2 час) процесс может быть замедлен ввиду повышенной влажности системы и замедлением диффузии газообразного CO_2 вглубь карбонизируемых изделий. Таким образом, оптимальным временем для карбонизации цементного камня является период с 12 до 48 час твердения, когда скорость гидратации еще значительна, а избыточная вода уже связана в гидратные фазы. В указанный период гидратации цементный камень характеризуется большей проницаемостью, что подтверждено колориметрически методом Collepardi (рисунок 85-а₁,б₁), а также лучшей «связываемостью» ионов CO_3^{2-} кристаллогидратами цементного камня (рисунок 85-а,б).

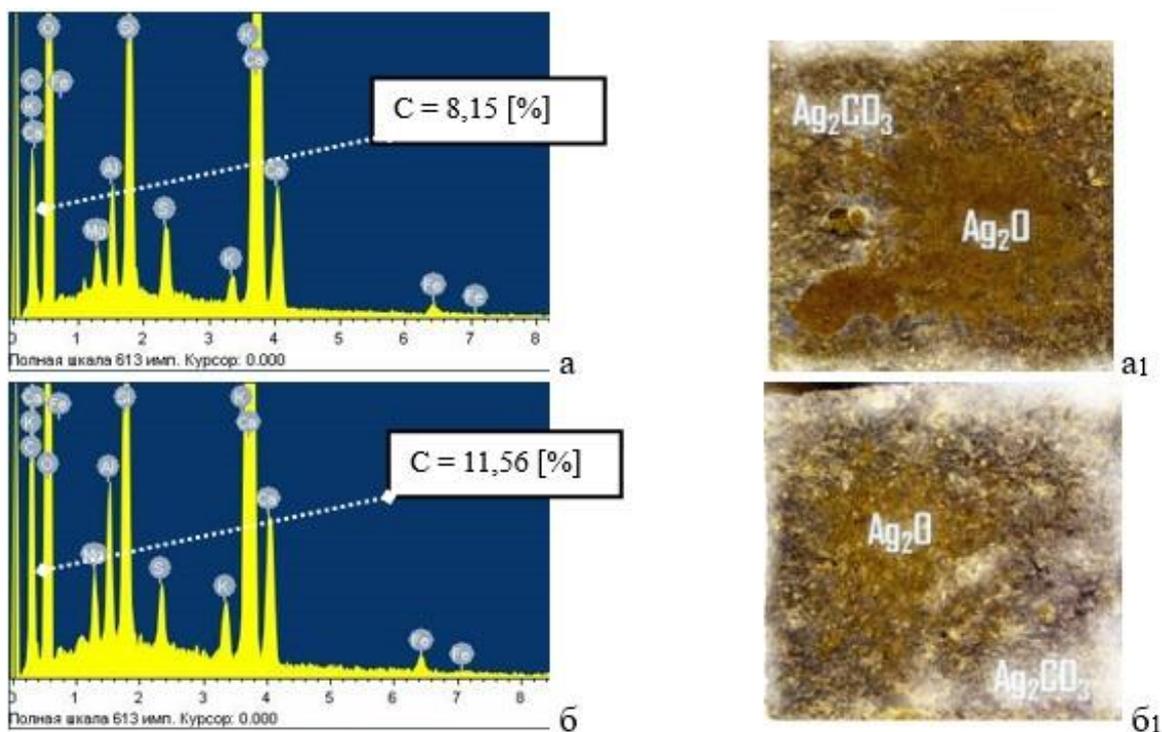


Рисунок 85 - Интенсивность рентгеновской дифракции атомов углерода составов:
а) цементный камень до карбонизации; б) цементный камень после карбонизации

Светлая зона, расположенная преимущественно вдоль поверхностных слоев скола образцов до (рисунок 85-а₁) и после (рисунок 85-б₁) карбонизации, иллюстрирует толщину карбонизированного слоя (рисунок 85-а₁,б₁). В данной области, в результате качественной реакции выбранного реагента - AgNO_3 с CO_3^{2-} образовывался белый осадок. Рассчитанная площадь карбонизации цементного камня (X_D) после 28 сут гидратационного твердения составила $X_D = 17,7$ % (рисунок 85-а₁), а при карбонизации

образцов в возрасте 1 сут твердения $X_D = 28,3 \%$ (рисунок 85-б1). Содержание углерода в цементном камне после карбонизации на ранних сроках твердения также было увеличено с 8,15 % до 11,56 % (рисунок 85-а,б).

5.2. Влияние карбонизации на морозостойкость цементного камня

Механизм взаимодействия водного раствора хлоридов с карбонатными и гидратными фазами цементного камня был подробно представлен в разделе, посвященном изучению влияния известняка на морозостойкость цементного камня. Таким образом, ожидалось, что уменьшение содержания портландита (и, соответственно, CaCl_2), а также преобразование состава алюминатных фаз (образование моногидрокарбоалюмината и кальцита) окажет благотворное влияние на морозостойкость материала подобно известняку, но с большей эффективностью ввиду увеличения концентрации карбонат-ионов CO_3^{2-} в растворе. Конечная фаза после карбонизации - кальцит не подвержена обменной реакции с NaCl . ΔG^0_T такого взаимодействия значительно больше нуля, что исключает возможность её протекания при заданных условиях. Перечисленные факты говорят о том, что вполне можно ожидать повышенной стойкости карбонатных соединений в растворе хлоридов, по сравнению с обычным цементным камнем гидратационного твердения.

Как и прежде, было исследовали три режима карбонизации: 1 – на 2 час после затворения цементной пасты, 2 – на 1 сут твердения, 3 – на 28 сут твердения. Во всех случаях карбонизация повышает прочность цементного камня на 10-20 % по сравнению с прочностью на 28 сут (рисунок 86). Однако, после насыщения в растворе NaCl прочность начинает падать. Полученные данные показывают, что карбонизация по третьему режиму оказывает негативное влияние на морозостойкость материала в указанных условиях. Именно по этому механизму наблюдается карбонизация бетонных изделий в реальных условиях карбонизации т. е. после достижения изделиями марочных значений прочности. В результате взаимодействия с углекислым газом на поздних сроках происходит перекристаллизация исходных гидратов и развитие дефектности структуры. Иная картина наблюдается при карбонизации на ранних сроках твердения цемента. В этом случае происходит симбиоз карбонатно-конденсационного и гидратационного твердения. Однако, наиболее удачным будет являться режим 2, согласно которому карбонизация проводилась после 24 час с момента затворения с дальнейшим

выдерживанием в воздушно-влажных условиях. Режим 1 менее эффективен ввиду повышенной влажности и затруднения диффузии карбонат-ионов вглубь образцов.

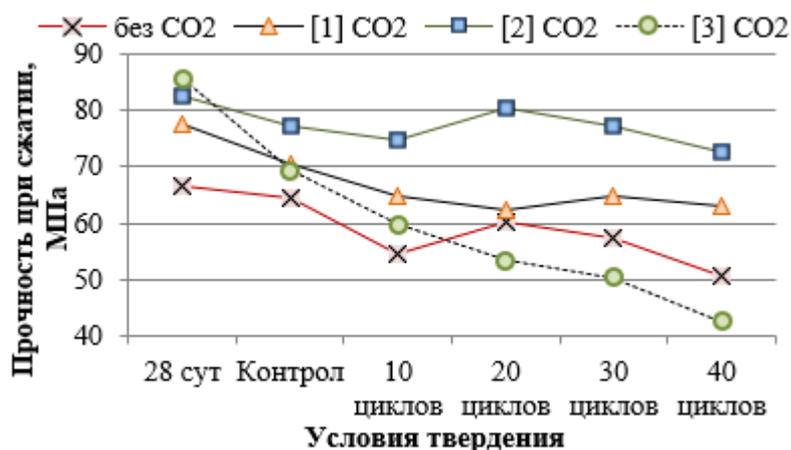


Рисунок 86 - Влияние условий карбонизации на морозостойкость цементного камня:

[1] – после 2 час гидратации;

[2] – после 1 сут

[3] – после 28 сут

Таким образом, данный эксперимент показал, что при карбонизации цементного камня по режиму [2] CO₂ можно добиться увеличения марочной прочности материала с 67,5 МПа до 81,8 МПа, а также повысить его стойкость при переменном замораживании и оттаивании в среде хлоридов (прочность после 40 циклов изменилась незначительно, от 78,6 МПа до 72,5 МПа). Эффективность карбонизации обусловлена снижением содержания портландита в системе, ввиду его активного взаимодействия с CO₂ с образованием кальцита. Наиболее интенсивно процесс протекает совместно с гидратацией на ранних сроках твердения, в противном случае перекристаллизации неизбежно приведут к развитию пористости и ухудшению свойств материала. Выбор параметров карбонизации (t, P и τ) влияет на эффективность карбонизации.

5.3. Выводы

1. Карбонизация цементного камня может быть эффективной мерой увеличения его морозостойкости в коррозионно-активной среде хлоридов. В основном скорость взаимодействия с CO₂ и степень карбонизации обусловлена содержанием фаз портландита и C₄AH₁₉. Основными карбонатными фазами являются кальцит и моногидрокарбоалюминат кальция, содержание которых в составе цементного камня определяет его повышенную морозостойкость.

2. Критически важным является выбор момента карбонизации изделий. Наиболее эффективно процесс карбонизации протекает в период интенсивной гидратацией от 12 до 48 час с момента затворения. В противном случае процессы перекристаллизации неизбежно приведут к повышению пористости и ухудшению свойств материала.

3. Выбор параметров карбонизации (t , P_{CO_2} и $P_{пресс}$) также влияет на эффективность процесса. Установлено, что при карбонизации цементного камня в течении 6 час при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{CO_2} = 2\text{ атм}$ отмечалось максимальное увеличение прочностных характеристик карбонизируемых изделий. Более того, различные химические и минеральные модификаторы также влияют на процесс и могут быть изучены в дальнейшем, с целью оптимизации процесса и увеличения его эффективности.

Глава 6. Результаты опытно-промышленной проверки и внедрения результатов исследования

6.1. Проверка результатов исследования

С целью проверки достоверности полученных в работе результатов исследований была проведена опытно-промышленная проверка в независимой испытательной лаборатории, специализирующейся на строительных материалах (Испытательный центр Holcim).

К испытанию представлена серия стандартных цементных образцов, изготовленных по ГОСТ 30744-2001 (п.8.2.1) с В/Т = 0,45 на основе материалов, изученных в данной работе.

Состав 1 – ПЦ

Состав 2 – ПЦ + 0,5% СП + 0,5 % ВВ

Состав 3 – ПЦ + 15 % И + 0,5% СП + 0,5 % ВВ

Состав 3 – ПЦ + 15 % ДГШ + 0,5% СП + 0,5 % ВВ

Состав 4 – ПЦ + 15 % Мк + 0,5% СП + 0,5 % ВВ

Определение морозостойкости проводилось согласно ГОСТ 10060-2012 (п.5.2) с использованием методов контроля ГОСТ 30744-2001 (п.8) в части определения прочностных характеристик при изгибе и при сжатии. Морозостойкость определялась по второму ускоренному методу при температуре замораживания -18°C с предварительным насыщением и последующим оттаиванием при температуре $+20^{\circ}\text{C}$ в 5% водном растворе NaCl. Один цикл включал в себя 3 часа замораживания и 3 часа оттаивания при заданных условиях. Всего по данному методу было проведено 50 циклов замораживания и оттаивания, что эквивалентно марке по морозостойкости F300. Прочность и потери массы испытываемых образцов контролировали через каждые 10 циклов и сравнивали с показателями контрольных. Испытания велись до потери массы не более 2,0 %. Наличие дефектов поверхности образцов перед испытаниями не обнаружено.

В ходе проверки было установлено:

1. Соответствие состава № 1 марке по морозостойкости F300 согласно ГОСТ 10060-2012 (п.5.2). Изменение массы составило +0,22%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 42,89 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 51,44 МПа.

2. Несоответствие состава № 2 марке по морозостойкости F200. Потери массы составили -2,62%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 41,4 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 28,2 МПа.

3. Соответствие состава № 3 марке по морозостойкости F300. Потери массы отсутствуют. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 34,8 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 39,2 МПа.

4. Соответствие состава № 4 марке по морозостойкости F300. Изменение массы составило +0,03%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 33,4 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 34,7 МПа.

5. Соответствие состава № 5 марке по морозостойкости F200. Потери массы составили -0,35%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 42,8 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 45,2 МПа.

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности использования цементов типа ЦЕМ II, подтипа А с содержанием изученных минеральных добавок (известняка, доменного гранулированного шлака (с ограничениями) и метаксаолина) не более 20 % совместно с химическими модификаторами, при проектировании составов бетонов марки по морозостойкости F200 (и более) на равне с бездобавочными цементами. Полученные результаты представлены в Приложении 1.

6.2. Внедрение результатов исследования

Результаты исследования, описанные в главе 5 диссертационной работы, были использованы при разработке установки для предварительной принудительной карбонизации изделий на основе бетонолома в независимой испытательной лаборатории,

специализирующейся на строительных материалах (Испытательный центр Holcim). Была получена опытно-промышленная партия (12 шт) мелкоштучных изделий карбонатного твердения строительного назначения. Для получения опытно-промышленной партии был сконструирован реактор и спроектирована установка для предварительной принудительной искусственной карбонизации проектируемых изделий (см. Приложение 2). Образцы, состоящие из 94,5 мас.% бетонного лома от бетона класса В40, 5 мас.% портландцемента с известняком ЦЕМ II/A-И 42,5Н ГОСТ 31108-2020, и органических добавок – эфира целлюлозы HimCell В-50 (0,1 мас.%) и гиперпластификатора MasterGlenium 115 (0,5 мас.%) прессовали при В/Т=12% и давлении $P=300$ кгс/см² и далее подвергали принудительной искусственной карбонизации в соответствии с разработанными рекомендациями.

При проведении испытаний образцов опытно-промышленной партии в соответствии с ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» и ГОСТ 10060-2012 «Межгосударственный стандарт бетоны. Методы определения морозостойкости» было установлено, что полученная продукция по технико-эксплуатационным характеристикам соответствует классу по прочности В20 и марке по морозостойкости F150.

Полученные результаты показали целесообразность применения метода предварительной искусственной карбонизации с целью повышения морозостойкости изделий строительного назначения.

6.3 Выводы

1. Установлено соответствие состава цемента с известняком ПЦ+15И+Х марке по морозостойкости F300, что доказывает эффективность известняков в качестве добавок к цементам повышенной морозостойкости.

2. Приведены результаты внедрения результатов диссертационного исследования на базе Испытательного центра «Holcim», где был сконструирован реактор и налажена работа установки ППК. Выпущена опытно-промышленная партия мелкоштучных изделий строительного назначения на основе бетонолома. Показано, что марка по морозостойкости после обработки на ранних сроках твердения составила F150.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Установлено, что регулированием фазового состава и структуры пор твердеющего цементного камня путем использования добавок

минерального и органического происхождения можно повысить его морозостойкость в коррозионно-активной среде хлоридов. Наибольшей эффективностью обладает добавка известняка в сочетании с комплексом органических модификаторов пластифицирующего и воздухововлекающего действия. Альтернативным способом повышения морозостойкости строительных материалов на основе цемента можно считать предварительную принудительную карбонизацию, т.к. карбонатные фазы обладают повышенной стойкостью в условиях переменного замораживания и оттаивания в коррозионно-активной среде хлоридов.

Выводы:

1. Установлены закономерности разрушения цементного камня при попеременном замораживании-оттаивании в коррозионно-активной среде (5 % растворе NaCl), которое происходит вследствие протекания ряда циклических химических реакций между ранее образовавшимися кристаллогидратами цементного камня, сопровождающихся явлениями перекристаллизации и изменением объема вторичных кристаллогидратов, что приводит к возникновению напряжений и постепенной деструкции цементного камня. Данные фазовые преобразования обусловлены тем, что потенциал Гиббса этtringита с понижением температуры неуклонно уменьшается, что говорит о увеличении стабильности фазы при заданных условиях, в отличие от фаз типа AF_m. Таким образом, при понижении температуры, создаются термодинамически более выгодные условия образования этtringита из моногидросульфата алюмината кальция.

2. Методом минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса химических реакций исследована склонность гидратных фаз к протеканию возможных взаимодействий в различных условиях. Установлено, что в трехкомпонентной системе CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O – CaSO₄·2H₂O – CaCl₂ основным продуктом реакции является кальцит, что обеспечивает стабильность фазового состава алюминатных фаз цементного камня с добавкой известняка при длительном взаимодействии с коррозионно-активными растворами хлоридов. Поэтому разрушение цементного камня с известняком происходит намного медленнее и обусловлено в первую очередь инертностью карбонатов к NaCl.

3. Разработаны составы цементов с добавками минерального происхождения, обладающих повышенной морозостойкостью. Доказано, что при замещении доли клинкера до 15 мас.%, морозостойкость цементного камня не ухудшается, а в некоторых случаях даже увеличивается. Для достижения описанного эффекта необходимо

обеспечить высоко развитую удельную поверхность модификатора минерального происхождения, превосходящую $S_{уд}$ портландцемента и достигаемую при раздельном помоле. Помимо этого, необходимо совместное использование комплекса добавок органического происхождения пластифицирующего и воздухововлекающего действия.

4. Установлена возможность использования метода искусственной предварительной принудительной карбонизации бетона углекислым газом для повышения морозостойкости бетонных изделий. Показано, что при карбонизации цементного камня спустя 24 час с момента затворения с дальнейшим гидратационным твердением в течении 27 сут можно добиться увеличения марочной прочности материала с 67,5 МПа до 81,8 МПа, а также повысить его стойкость при переменном замораживании и оттаивании в среде хлоридов (после 40 циклов прочность при сжатии изменилась незначительно, от 78,6 МПа до 72,5 МПа).

5. Разработаны и **внедрены** в опытно-промышленных условиях методы получения цементов и бетонов на их основе, обладающих высокой морозостойкостью при попеременном замораживании и оттаивании в коррозионно-активной среде. Произведена опытно-промышленная партия мелкоштучных изделий строительного назначения на основе бетонолома, полученных по методу предварительной принудительной карбонизации.

Результаты исследования расширяют современные представления о механизме разрушения бетонных конструкций при циклическом замораживании и оттаивании в коррозионно-активной среде хлоридов и могут быть **рекомендованы** к использованию при разработке составов бетонов повышенной морозостойкости, а также в качестве методических обучающих материалов в высших учебных заведениях по направлению подготовки - строительство.

Перспективы дальнейшего исследования связаны с изучением технологических нюансов практического использования предложенного в работе метода предварительной принудительной карбонизации применительно к производству конкретных мелкоштучных изделий строительного назначения, таких как пустотные строительные бетонные блоки и кирпичи, бордюрные камни, тротуарная плитка. Также, (при соблюдении особых условий защиты арматуры) данный метод способен заменить пропарку при производстве ЖБИ изделий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГСК	– гидросиликаты кальция
ГАК	– гидроалюминаты кальция
ДГШ	– доменный гранулированный шлак
И	– известняк
МКЛ	– метакаолин
СП	– суперпластифицирующая химическая добавка
ВВ	– воздухововлекающая химическая добавка
Х	– СП + ВВ
МГСАК или AF_m	– моногидросульфалюминат кальция
ТГСАК или AF_t	– тригидросульфалюминат кальция (эттрингит)
МГКАК или AF_{m-CO_2}	– моногидрокарбоалюминат кальция
МГХАК или AF_{m-Cl}	– соль Фриделя (моногидрохлоралюминат кальция)
ΔG^0_{298}	– стандартное значение изобарно-изотермического потенциала (Энергия Гиббса), $кДж \cdot моль^{-1}$
$\Delta G^0_{T \text{ p-ии}}$	– изобарно-изотермический потенциал реакции, $кДж \cdot моль^{-1}$
ΔH^0_{298}	– стандартная энтальпия образования, $кДж \cdot моль^{-1}$
$\Delta H^0_{T \text{ p-ии}}$	– энтальпия образования реакции, $кДж \cdot моль^{-1}$
ΔS^0_{298}	– стандартная энтропия, $Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta S^0_{T \text{ p-ии}}$	– энтропия образования реакции, $Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$
ΔC_{p298}	– удельная теплоёмкость, $Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$ [15]
K_{pT}	– константа равновесия
МИИПГ	– метод минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса
ППК	– предварительная принудительная карбонизация
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
РФА	– рентгенофазовый анализ
РФЛА	– рентгенофлуоресцентный анализ
ДТА	– дифференциальный термический анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривобородов, Ю.Р. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента / Ю.Р. Кривобородов, А.А. Еленова // Стройматериалы. – 2016. – №. 9. – С. 65-67.
2. Заяц, М. Гидратация композиционного портландцемента с повышенным содержанием известняка и шлака / М. Заяц, Х.М. Бен // Цемент и его применение. – 2014. – №. 5. – С. 48-51.
3. Samchenko, S.V. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements / S.V. Samchenko, Y.R. Krivoborodov, I.Y. Burlov // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2017. – Vol. 17. – P. 465-472.
4. Козлова, В.К. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В.К. Козлова, Е.Ю. Малова, А.М. Маноха, А.А. Лихошерстов // Труды Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин). – 2012. – Т. 15. – №. 2. – С. 118-123.
5. Potapova, E. Properties of cement with addition of volcanic tuffs and zeolite / E. Potapova, Y. Krivoborodov, S. Samchenko, T. Kouznetsova // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2017. – Vol. 106. – P. 03026.
6. [Электронный ресурс]: <https://soyuzcem.ru/analitika> (дата обращения 13.02.2022)
7. Dekeukelaere, A. Evaluation of a New Low CO₂ Cement Introduction Within the European Emission Trading System – Harvard University. – 2020. – 223 p.
8. [Электронный ресурс]: <https://lc3.ch/> (дата обращения 16.02.2022)
9. [Электронный ресурс]: <https://clck.ru/34MnGH> (дата обращения 13.02.2022)
10. [Электронный ресурс]: <https://clck.ru/34MybW> (дата обращения 19.02.2022)
11. ГОСТ Р 70339-2022. «Зеленые» стандарты. Финансирование строительной деятельности в целях устойчивого развития. Рамочные основы и принципы: дата введения – 2022-10-01. – Изд. официальное. – Москва : Российский институт стандартизации, 2022. – 12 с.
12. ГОСТ Р 70346-2022. «Зеленые» стандарты. Здания многоквартирные жилые «зеленые». Методика оценки и критерии проектирования, строительства и эксплуатации: дата введения – 2022-11-01. – Изд. официальное. – Москва : Российский институт стандартизации, 2022. – 30 с.

13. Корчунов, И.В. Разрушение цемента и бетона под действием хлоридов в условиях переменного замораживания и оттаивания / И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова // Технология бетонов. – 2020. – № 5-6. – С. 61-68.
14. СП 131.13330.2020. СНиП 23-01-99 Строительная климатология. Издание официальное / – М.: Минстрой России. – 2020. – 146 с.
15. Волков, И.М. Законы вавилонского царя Хаммурапи: культурно-исторические памятники Древнего Востока/под общ. ред // Б.А. Тураева. М.: Т-во Скоропеч. А.А. Левенсон. – 1914. – №. 1. – С. 35.
16. Liu, L. Simulation of the volumetric deformation and changes in the pore structure of unsaturated cement-based materials subjected to freezing/thawing / L. Liu, G. Qin, S. Qin, G. Tao // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 230. – P. 116964.
17. Rhardane, A. A quantitative assessment of the parameters involved in the freeze–thaw damage of cement-based materials through numerical modelling / A. Rhardane, S.A.H. Sleiman, S.Y. Alam, F. Grondin // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 272. – P. 121838.
18. Koniorczyk, M. The single freezing episode of early-age cementitious composites: Threshold properties of cement matrix ensuring the frost resistance / M. Koniorczyk, D. Bednarska, A. Wieczorek, W. Maniukiewicz // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 277. – P. 122319.
19. Fagerlund, G. Frost destruction of concrete—a study of the validity of different mechanisms // Nord. Concr. Res. – 2018. – Vol. 58. – P. 35-54.
20. Доценко, Н. А. Влияние некоторых рецептурных факторов на показатели морозостойкости и водонепроницаемости бетонов слитной структуры / Н.А. Доценко, А.В. Яновская, Е.Э. Коржаева // The Eurasian Scientific Journal. – 2020. – Vol. 12. – Iss. №1. – P. 8.
21. Трофимов, Б. Я. Влияние на долговечность бетона микроструктуры гидратных фаз цементного камня / Б. Я. Трофимов, К. В. Шуляков, А. М. Махмудов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2021. – №. 3. – С. 8-18.
22. Fan, J. Repair of ordinary Portland cement concrete using alkali activated slag/fly ash: Freeze-thaw resistance and pore size evolution of adhesive interface / J. Fan, B. Zhang // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 300. – P. 124334.

23. Podvalnyi, A.M. Phenomenological aspect of concrete durability theory / A. M. Podvalnyi // *Matériaux et Construction* volume. – 1976. – Vol. 9. – P. 151–162.
24. Осипов, И.А. О проблеме влияния морозостойкости щебня на морозостойкость бетона / И.А. Осипов // *Colloquium-journal*. – Голопристанський міськрайонний центр зайнятості, – 2021. – №. 34 (121). – С. 38-40.
25. Потапова, Е.Н. Изменение структуры цементного камня под действием отрицательных температур / Е.Н. Потапова, И.В. Корчунов // *Техника и технология силикатов*. – 2020. – № 2. – С. 45-52.
26. [Электронный ресурс]: <http://webmineral.com/> (дата обращения: 20.02.2022 г.)
27. Matschei, T. Temperature dependence, 0 to 40 °C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate / T. Matschei, F. P. Glasser // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – P. Vol. 40. – P.763–777.
28. Goetz-Neunhoeffler, F. Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis / F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer // *Powder Diffraction*. – 2006. – Т. 21. – №. 1. – С. 4-11.
29. Gatta, G.D. Minerals in cement chemistry: A single-crystal neutron diffraction study of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ / G.D. Gatta, U. Halenius, F. Bosi, L. Canadillas-Delgado, M.T. Fernandez-Diaz // *American Mineralogist*. – 2019. – Vol.104. – P. 73-78.
30. Midgley, H.G. The composition of ettringite in set Portland cement / H.G. Midgley, D. Rosaman // *IV. Intern. Symposium on the chemistry of Cements*. – 1964. – Vol. III-S2. – P. 259–262.
31. Neubauer, J. In-situ Untersuchung der frühen PZ-Hydratation / J. Neubauer, F. Götz-Neunhöffer, D. Schmitt, M. Degenkolb, U. Holland // *Proceedings of the 16th Ibausil*. – 2006. – Vol. I. – P. 1-0375–1-0382.
32. Warren, C.J. The solubility of ettringite at 25 °C / C.J. Warren, E.J. Reardon // *Cement and Concrete Research*. – 1994. – Vol. 24. – P. 1515–1524.
33. Carlson, E.T. Some observations on the calcium aluminate carbonate hydrates / E.T. Carlson, H.A. Berman // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1960. – Vol. 64. – P. 333–341.
34. Allmann, R. Refinement of the hybrid layer structure $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^{+}\cdot [1/2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ // *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*. – 1977. – P. 136–144.

35. Jenkins, H.D.B. Reappraisal of thermochemical radii for complex ions / H.D.B. Jenkins, K. P. Thakur // *Journal of Chemical Education*. – 1979. – Vol. 56. – Iss. 9. – P. 576.
36. Matschei, T. The AFm phase in Portland cement / T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – Vol. 37. – P. 118-130.
37. Puntnis, C.V. Direct observations of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid–solid interface / C.V. Puntnis, K. Tsukamoto, Y. Nishimura // *American Mineralogist*. – 2005. – Vol. 90. – P. 1909–1912.
38. Дубинин, М.М. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами / М.М. Дубинин, В.А. Астахов // *Изв. АН СССР. Сер.хим.* – 1971. – № 1. – С. 5-21.
39. Setzer, M.J. CDF-Test Prufvorschrift/ M.J. Setzer, V. Hartmann // *Betonwerk und Festigell-Technik*. – 1991. – Vol. 57. – N9. S. 83-86.
40. Аналитика цементной отрасли / Цементные бюллетени, подготовленные независимой инвестиционно-консалтинговой компанией «СМ Про» : официальный сайт. – Москва. – Обновляется каждый месяц. – URL: <https://clck.ru/34NcTJ> (дата обращения 16.09.2022)
41. [Электронный ресурс]: <https://clck.ru/RnWnn> (дата обращения 16.09.2022)
42. Юнг, В.Н. Цементы с микронаполнителями / В.Н. Юнг, А.С. Пантелеев, Ю.М. Бутт, И.Г. Бубенин // *Цемент*. – 1947. – № 8.
43. Пантелеев, А. С. Карбонатные вяжущие вещества // *Химия и технология силикатов*. Сб.тр. М. 1957.
44. Гегузин, Я.Е. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел / Я.Е. Гегузин, Н.Н. Овчаренко // *Успехи физических наук*. – 1962. – Т. 76. – №. 2. – С. 283-328.
45. Сивков, С.П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов / С.П. Сивков // *Цемент и его применение*. – 2008. – № 4, – С. 112-115.
46. Yuan, B. Assessing the chemical involvement of limestone powder in sodium carbonate activated slag / B. Yuan, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers // *Materials and Structures*. – 2017. – Vol. 50. – № 2. – P. 1-14.
47. ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия. : дата введения 2022-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2020. - 18 с.

48. ГОСТ 3476-2019. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. - М.: Стандартиформ, 2019. – 7 с.
49. Кононова, О.В. Эффективность применения доменного гранулированного шлака в бетонах с добавкой на основе поликарбоксилатного эфира / О.В. Кононова, С.Н. Анисимов, А.О. Смирнов, А.Ю. Лешканов // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 6 (часть 2). – С. 259-263.
50. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях. / Под ред. В.Д. Глуховского. Киев: Вища школа. – 1981. – 224 с.
51. Капранов, В.В. О механизме реакции между окисью кальция и водой на поверхности вяжущего / В.В. Капранов // Моделирование строительных процессов: Сб.научн. трудов. Челябинск. – 1970. – №72. – С.89.
52. Каушанский, В.Е. Возможности активации жидкой фазы в процессе гидратации вяжущих материалов / В.Е. Каушанский, И.М. Тихомиров // Тезисы докладов и сообщений IV Всесоюзного совещания по гидратации и твердению цемента. – 1981. – С.37-43.
53. Дворкин, Л.И. Кинетика гидратации алюмосиликатных материалов при щелочной активации. / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1991. – № 4. – С.50-53.
54. Plank, J. Concrete admixtures – Where are we now and what can we expect in the future? // 19.International Baustofftagung. (Bauhaus-Universitat Weimar), Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – 2015. Band 1. – P. 1-27/1-14
55. Рамачадрана, В.С. Добавки в бетон. Справочное пособие под ред. Рамачадрана В.С. - М.: Стройиздат. - 1988. - 571 с.
56. Потапова, Е. Н. История технологии вяжущих материалов / Е.Н. Потапова– М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2014. – 152 с.
57. Тейлор, Х. Химия цемента. - М.: Мир. – 1996. – 560 с.
58. Kong, F.R. Effect of polycarboxylate superplasticizers with different molecular on the hydration behavior of cement paste / F.R. Kong, L.S. Pan, C.M. Wang, D.L. Zhang, N. Xu // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol.105 – P. 545-553.
59. Корчунов, И.В. Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента / И.В. Корчунов, А.О. Торшин, С.Е. Курдюмова, Е.А. Дмитриева, Е.Н. Потапова // Сухие строительные смеси. – 2019. – №5. – С. 30-34.

60. Daimon, M. Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies / M. Daimon, D.M. Roy // *Cem. Concr.* – 1979. – Vol. 9 (1). – P. 103–109.
61. Tian, H. A new insight into the working mechanism of PCE emphasizing the interaction between PCE and Ca^{2+} in fresh cement paste / H. Tian, X. Kong, X. Miao, L. Jiang et. al // *Construction and Building Materials.* – 2021. – Vol. 275. – P. 122133.
62. Zhang, Y. Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes / Y. Zhang, X. Kong // *Cem. Concr.* – 2015. – Vol. 69. – P. 1–9
63. Tanesi, J. Freeze-Thaw Resistance of Concrete with Marginal Air Content / J. Tanesi, R. Meininger // FHWA Office of Infrastructure Research and Development. – 2006.
64. Powers, T.C. The air requirement of frost resistant concrete, *Trans. Res.* – 1949. – Rec.33. – P. 184–211.
65. Gonnerman, H.F. Tests of concretes containing air-entraining Portland cements or air-entraining materials added to batch at mixer / H.F. Gonnerman // *ACI Mater.* – 1944. – Vol. 15 (6). – P. 477–507.
66. Whiting, D. Control of Air Content in Concrete, NCHRP report 258 (May) / D. Whiting, D. Stark // Washington: Transportation Research Board, National Research Council. – 1983. – №. 258
67. Chatterji, S. Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents / S. Chatterji // *Cem. Concr. Compos.* – 2003. – Vol. 25 (7) – P. 759–765.
68. Characteristic analysis of concrete air entraining agents in different media / G. Ke, J. Zhang, B. Tian, J. Wang et.al. // *Cement and Concrete Research.* – 2020. – Vol. 135. – P. 106142.
69. Scrivener, K. International rilem workshop on internal sulfate attack and delayed ettringite formation / K. Scrivener, J. Skalny // *Materials and Structures.* – 2004. – Vol. 37. – Iss. 1. – P. 71–72.
70. Штарк, И. Долговечность бетона / И. Штарк, Б. Вихт // Пер. с нем. – А. Тулаганова. под ред. П. Кривенко. – Киев: Оранта, – 2004. – 301 с.
71. Rhardane, A. A quantitative assessment of the parameters involved in the freeze–thaw damage of cement-based materials through numerical modelling / A. Rhardane, S.A.H. Sleiman, S.Y. Alam, F. Grondin // *Construction and Building Materials.* – 2021. – Vol. 272. – P. 121838.
72. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян // М.: – Стройиздат. – 1986. – 408 с.

73. Yuan, J. Freezing-thawing resistance evaluations of concrete pavements with deicing salts based on various surfaces and air void parameters / J. Yuan, Z. Du, Y. Wu, F. Xiao // *Construction and Building Materials*, – 2019. – Vol. 204, – P. 317-326.

74. Wang, Y. Understanding the chloride binding and diffusion behaviors of marine concrete based on Portland limestone cement-alumina enriched pozzolans / Y. Wang, Z. Shui, X. Gao, R. Yu, Y. Huang, S. Cheng // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 198. – P. 207-217.

75. Lambert, P. Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate, sodium, chloride, water / P. Lambert, C.L. Page, N.R. Short // *Cement and Concrete Research*. – 1985. – Vol. 15. – Iss. 4. – P. 675-680

76. Grishchenko, R.O. Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt / R.O. Grishchenko, A.L. Emelina, P.Y. Makarov // *Thermochimica Acta*. – 2013. – Vol. 570. – Iss. 20. – P. 74-79.

77. Ma, J. Synthesis, characterization and formation mechanism of Friedel's salt by the reaction of calcium chloride with sodium aluminate // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*. – 2015. – Vol. 30. – Issue 1. – P. 76-83.

78. Fang, Y. Rapid hardening β -C₂S mineral and microstructure changes activated by accelerated carbonation curing / Y. Fang, J. Chang // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 129. – Iss. 2. – P. 681-689.

79. Staněk, T. Active low-energy belite cement / T. Staněk, P. Sulovský // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – Vol. 68. – P. 203-210.

80. Jang, J. G. Microstructural densification and CO₂ uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement / J. G. Jang, H. K. Lee // *Cement and Concrete Research*. – 2016. – Vol. 82. – P. 50-57.

81. Bodor, M. Susceptibility of mineral phases of steel slags towards carbonation: mineralogical, morphological and chemical assessment / M. Bodor, R.M. Santos, L. Kriskova, J. Elsen et.al. // *European Journal of Mineralogy*. – 2013. – Vol. 25. – Iss. 4. – P. 533-549.

82. Ibáñez, J. Hydration and carbonation of monoclinic C₂S and C₃S studied by Raman spectroscopy / J. Ibanez, L. Artús, R. Cusco, Á. López et.al. // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 38. – Iss. 1. – P. 61-67.

83. Zhang, D. Optimal pre-hydration age for CO₂ sequestration through Portland cement carbonation / D. Zhang, V.C. Li, B.R. Ellis // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 6. – Iss. 12. – P. 15976-15981.
84. Lippiatt, N. Combining hydration and carbonation of cement using super-saturated aqueous CO₂ solution / N. Lippiatt, T.C. Ling, S. Eggermont // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 229. – P. 116825.
85. Neves, Junior A. et al. CO₂ sequestration by high initial strength Portland cement pastes // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2013. – Vol. 113. – Iss. 3. – P. 1577-1584.
86. Rostami V. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing / V. Rostami, Y. Shao, A. J. Boyd // Cement and Concrete Research. – 2012. – Vol. 42. – Iss. 1. – P. 186-193.
87. Zhan, B.J. et al. Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime // Cement and Concrete Composites. – 2019. – Vol. 97. – P. 78-88.
88. Pan, S.Y. Mechanistic insight into mineral carbonation and utilization in cement-based materials at solid-liquid interfaces / S.Y. Pan, B. Lai, Y. Ren // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – Issue 53. – P. 31052-31061.
89. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов [Текст] : лабо-раторный практикум для студентов вузов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев // Высшая школа. – 1973. – 502 с.
90. Корчунов, И.В. Влияние поровой структуры цементного камня на его морозостойкость / И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова // АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие Смеси. – 2021. – № 3(64). – С. 14-23.
91. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка: дата введения 2002-03-01. – Изд. официальное. – Москва: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2001. – 30 с.
92. Сычева, Л.И. Практикум по технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Л.И. Сычева, Е.Н. Потапова, Д.О. Лемешев, Н.Ю. Михайленко и соавт. – Под редакцией Н.А. Макарова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2019. 270 с.
93. Korpa, A. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods / A. Korpa, R. Trettin // Cement and Concrete Research. – 2006. – Vol. 36. – Issue 4. – P. 634-649.

94. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. - 2014. М:Стандартинформ. - 10 с.
95. ГОСТ 10060-2012. Бетоны. Методы определения морозостойкости: дата введения 2014-01-01. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 26 с.
96. Zhan, B.J. Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime / B.J. Zhan, D.X. Xuan, C.S. Poon, C.J. Shi // *Cement and Concrete Composites*. – 2019. – Vol. 97. – P. 78-88.
97. Wang, Y. Understanding the chloride binding and diffusion behaviors of marine concrete based on Portland limestone cement-alumina enriched pozzolans / Y. Wang, Z. Shui, X. Gao, R. Yu, Y. Huang, S. Cheng // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 198. – P. 207-217.
98. Lambert, P. Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate, sodium chloride, water / P. Lambert, C.L. Page, N.R. Short. // *Cement and Concrete Research*. –1985. – Vol. 15. – Issue 4. – P. 675-680.
99. Collepardi, M. Penetration of chloride ions into cement pastes and concrete / M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani // *Journal of the American Ceramic Society*. –1972. – Vol. 55. – P. 534-535
100. ASTM C 1202-05. Standart Method of Electrical Indication of Concretes Ability to Resist Chloride Ion Penetration. ASTM International, US.
101. He, F. AgNO₃-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete / F. He, C. Shi, Q. Yuan, C. Chen, K. Zheng // *Construction and Binding Materials*. – 2012. – Vol. 26 – P. 1-8.
102. Real, L.V. AgNO₃ spray method for measurement of chloride penetration: the state of art / L.V. Real, D.R.B. Oliveira, T. Soares, M. H. F. Medeiros // *ALCONPAT Journal*. –2015. – Vol. 5. – Issue 2. –Pp. 141–151.
103. Potapova, E. Cement-based materials destruction under the action of deicing salts / E. Potapova, I. Korchunov // *MATEC Web of Conferences*. – 2019. – Vol. 298. –00053.
104. Collepardi, M. The New Concrete / M. Collepardi // *Grafiche Tintoretto*. –2010. –436 p.
105. Сивков, С.П. Термодинамическая оценка активности соединений в цементах карбонатно-гидратационного твердения / С.П. Сивков, И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова,

Е.А. Дмитриева, Н.Н. Клименко // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95, – № 9. – С. 34 – 43.
DOI: 10.14489/glc.2022.09.pp.034-043

106. Сивков, С.П. Использование термодинамических методов для оптимизации состава цементов с добавками известняка / С.П. Сивков, О.А. Татьяна // Техника и технология силикатов. – 2008. – Т.15. – № 3. – С. 18-22.

107. Sivkov, S.P. Using the Methods of Thermodynamic Analysis to Optimize the Composition of High_Refractory Cements in the CaO–Al₂O₃–MgO System / S.P. Sivkov, P.D. Sarkisov, T.V. Kuznetsova, V.P. Meshalkin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 47. – №. 1. – P. 10–13.

108. Сивков, С.П. Использование электронных таблиц Excel для расчета и оптимизации многокомпонентных сырьевых смесей при производстве специальных цементов / С.П. Сивков, В.Б. Игнатьев / С.П. Сивков // Цемент и его применение. –1999. – № 2. – С. 27-30.

109. Сивков, С.П. Использование электронных таблиц Excel для расчета многокомпонентных сырьевых смесей при производстве цементов. // Тр. II межвуз. уч.-метод. конференции «Конкурентоспособность российского хим.-технол. образования». – М. 2000, РХТУ. – С. 89-90.

110. Yuan, J. Freezing-thawing resistance evaluations of concrete pavements with deicing salts based on various surfaces and air void parameters / J. Yuan, Z. Du, Y. Wu, F. Xiao // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 204. – P. 317-326.

111. Liu, L. Simulation of the volumetric deformation and changes in the pore structure of unsaturated cement-based materials subjected to freezing/thawing / L. Liu, G. Qin, S. Qin, G. Tao // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 230. – P. 116964.

112. Fagerlund, G. Frost destruction of concrete—a study of the validity of different mechanisms / G. Fagerlund // Nord. Concr. Res. – 2018. – Vol. 58. – P. 35-54.

113. Корчунов, И.В. Влияние эффективных водоредуцирующих добавок на свойства цемента / И.В. Корчунов, А.О. Торшин, С.Е. Курдюмова и др. // Сухие строительные смеси. – 2019. – № 5. – С. 30–34.

114. Колмогоров, А.Ю. Влияние содержания трехкальцевого алюмината в клинкере на свойства карбонатсодержащих цементов / А.Ю. Колмогоров, Д.С. Жаворонков, И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т.35. – № 4(239). – С. 47-49

115. Жаворонков, Д.С. Изучение свойств цемента с различными минеральными добавками в присутствии гиперпластификатора / Д.С. Жаворонков, **И.В. Корчунов** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Междунар. научно-практической конф. имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 17–20 мая 2021 г.) /Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета. – 2021. – С. 56-57.
116. Allmann, R. Refinement of the hybrid layer structure $[Ca_2Al(OH)_6]^{+} \cdot [1/2SO_4 \cdot 3H_2O]$ // Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte. – 1977. – P. 136–144.
117. Корчунов, И.В. Использование известняка при разработке составов добавочных цементов повышенной морозостойкости / И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова, С.П. Сивков, Е.А. Волошин и др.// Цемент и его применение. – 2022. – № 2. – С. 44-49.
118. Жаворонков, Д.С. Повышение долговечности цементных материалов путем использования добавок-пластификаторов / Д.С. Жаворонков, А.В. Кузнецов, И.В. Корчунов // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. Инновационные материалы и технологии, г. Минск. Белорусский государственный технологический университет. – 2021. – С. 214-217.
119. Korchunov, I.V. Structural features of a cement matrix modified with additives of sedimentary origin / I.V. Korchunov, E.A. Dmitrieva, E.N. Potapova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – № 1083. – P. 1-8.
120. Korchunov, I. V. Resistance of the Hardened Cement with Calcined Clays / I.V. Korchunov, E.A. Dmitrieva, E.N. Potapova, S.P. Sivkov, A.N. Morozov // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. – 2022. – V. 19. – Is. 4. – P. 1-9. DOI: 10.22068/ijmse.2768. (WoS, Scopus)
121. Potapova, E.N. Phase transformations in the cement matrix at low temperatures / E.N. Potapova, I.V. Korchunov, S.E. Perepelitsyna // Materials Science Forum. – 2020. –V. 992. – P. 86-91.
122. Potapova, E. Effect of hardening conditions on the structure of cement / E. Potapova, S. Sivkov, I. Korchunov // American Concrete Institute. An ACI Technical Publication. Symposium Volumes. SP-326: Durability and Sustainability of Concrete Structures (DSCS-2018). – 2018. – P. 82.1-82.9.
123. Корчунов, И.В. Особенности формирования гидроалюминатов в цементном камне при циклическом замораживании и оттаивании в среде хлоридов / И.В. Корчунов,

Е.Н. Потапова, Е.А. Смольская, С.П. Сивков, Е.В. Турушева // Техника и технология силикатов. — 2023. — Т. 30, № 1. — С. 37-47.

124. Корчунов, И.В. Стойкость карбонизированного цементного камня в растворе хлоридов с точки зрения термодинамики / И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. МКХТ-2020. — 2020. — Т.34. — № 5(228). — С. 38-40.

125. Korchunov, I. Phase composition of CO₂-hardened cement in the presence of chloride ions / I. Korchunov, E. Potapova // Materials Today: Proceedings. — 2021. — V. 38. — P. 1963-1967.

126. Luz, A.P. CaCO₃ addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications / A.P. Luz, V.C. Pandolfelli // Ceramics International. — 2012. — Vol. 38. — №. 2. — P. 1417-1425.

127. ГОСТ Р 51795-2019. Цементы. Методы определения содержания минеральных добавок: дата введения — 01.04.2020. — Изд. официальное. — Москва: Стандартинформ. — 2019. — 20 с.

128. Жаворонков, Д.С. Физико-механические характеристики композиционного вяжущего / Д.С. Жаворонков, И.А. Марченко, И.В. Корчунов // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIII Междунар. научно-практической конф. имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 17–20 мая 2022 г.) /Томский политехнический университет. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета. — 2022. — С. 69–70.

129. Перепелицына, С.Е. Исследование влияния пластифицирующих добавок на свойства портландцемента / С.Е. Перепелицына, И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова // Сб. докл. Национал. конф. с междунар. участием «Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова», Белгород: Изд-во БГТУ. — 2019. — С. 2566-2570.

130. Корчунов, И.В. Влияние отрицательных температур на фазовый состав цементной матрицы / И.В. Корчунов, С.Е. Перепелицына, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т.33. — № 4(214). — С. 101-103.

Проверка достоверности результатов исследования



УТВЕРЖДАЮ
Руководитель службы разработки материалов и технологий
ООО ХОЛСИМ РУС СМ (Лаборатория)



(И.О.И. Ивлиева Е.Ю.)
«13» сентября 2022 г.

АКТ
проверки морозостойкости модельных бетонов
с содержанием цемента различного состава

Мы, нижеподписавшиеся, представители ИЦ ХОЛСИМ в составе ООО ХОЛСИМ РУС СМ: начальник лаборатории Прохоров А.С., инженер-испытатель Арканникова М.А., с одной стороны, и представители кафедры Химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева: д.т.н., проф. Потапова Е.Н., ассистент Корчунов И.В., с другой стороны, составили настоящий акт в том, что в период с 15.06.2022 по 10.09.2022 в испытательном центре ХОЛСИМ была проведена проверка морозостойкости модельных бетонов с содержанием цемента различного состава.

1 Материалы исследования:

- Портландцемент ЦЕМ I 52,5Н ГОСТ 31108-2020;
- Высоководоредуцирующая добавка на основе эфира поликарбоксилата MasterGlenium ACE 430 производства «BASF The Chemical Company» (далее СП);
- Воздуховывлекающая добавка на основе водного раствора поверхностно-активных веществ MasterAir 125 производства ООО «МБС Строительные системы» (далее ВВ);
- Известняк Приокского месторождения ООО «Холсим (Рус) СМ» ($w_{CaCO_3} = 93.72\%$, $S_{7,2} = 4500 \text{ м}^2/\text{т}$), далее И;
- Доменный гранулированный шлак производства ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» ($K_{1,0} = 1.56$, $S_{7,2} = 4250 \text{ м}^2/\text{т}$), далее ДГШ;
- Метакаолин ВМК-45 Челябинского месторождения (с пуццолановой активностью 1210 мг $Ca(OH)_2/\text{г}$ Метакаолина, $S_{7,2} > 5000 \text{ м}^2/\text{т}$), далее Мк.

2 Наименование составов образцов испытаний:

- ПЦ (состав №1)
- ПЦ + 0,5% СП + 0,5% ВВ (состав №2);
- ПЦ + 15%И + 0,5% СП + 0,5% ВВ (состав №3);
- ПЦ + 15%ДГШ + 0,5% СП + 0,5% ВВ (состав №4);
- ПЦ + 15%Мк + 0,5% СП + 0,5% ВВ (состав №5);

3 Методы испытаний:

ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка»;
ГОСТ 10060-2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости (с Поправками, с Изменением N 1)

4 Основное используемое оборудование и средства измерения:

- Камера климатическая СМ-35-30-18 МАС-И, ш. №1507 М-20МО, аттестат №442-108181-2021-1565 М-20МО, до 20.12.22;
- Пресс испытательный ш. №17 модификация ш.№С9С22, госреестр № 53049-13, ш. №15004500, свидетельство о поверке №С-МА 14-12-2021 118756277 до 13.12.22;
- Веса промышленного действия, ш.№ 1К-1W модификация 1К-6106, госреестр №50690-121 ш/фонт 1Х-6202, ш. №6А442890, свидетельство о поверке №С-МА 03-12-2021 116401291 до 29.09.2022

5 Описание эксперимента:

К испытанию представлена серия стандартных цементных образцов, изготовленных по ГОСТ 30744-2001 (п.8.2.1) с В/Т = 0,45. Определение морозостойкости проводилось согласно ГОСТ 10060-2012 (п.5.2) с использованием методов контроля ГОСТ 30744-2001 (п.8) в части определения прочностных характеристик при изгибе и при сжатии. Морозостойкость определялась по второму ускоренному методу при температуре замораживания -18°С с предварительным насыщением и последующим оттаиванием при температуре +20°С в 5% водном растворе NaCl. Один цикл включал в себя 3 часа замораживания и 3 часа оттаивания при заданных условиях. Всего по данному методу было проведено 50 циклов замораживания и оттаивания, что эквивалентно марке по морозостойкости F300. Прочность и потери массы испытываемых образцов контролировали через каждые 10 циклов и сравнивали с показателями контрольных. Испытания велись до потери массы не более 2,0 %. Наличие дефектов поверхности образцов перед испытаниями не обнаружено.

6 Итоги исследования:

6.1 Установлено соответствие состава № 1 марке по морозостойкости F300 согласно ГОСТ 10060-2012 (п.5.2). Изменение массы составило +0,22%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 42,89 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 51,44 МПа.

6.2 Установлено несоответствие состава № 2 марке по морозостойкости F200. Потери массы составили -2,62%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 41,4 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 28,2 МПа.

6.3 Установлено соответствие состава № 3 марке по морозостойкости F300. Потери массы отсутствуют. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 34,8 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 39,2 МПа.

6.4 Установлено соответствие состава № 4 марке по морозостойкости F300. Изменение массы составило +0,03%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 33,4 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 34,7 МПа.

6.5 Установлено соответствие состава № 5 марке по морозостойкости F200. Потери массы составили -0,35%. Нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 42,8 МПа, нижняя граница доверительного интервала прочности при сжатии основных образцов равна 45,2 МПа.

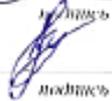
Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности использования цемента типа ЦЕМ II, подтипа А с содержанием изученных минеральных добавок (известняка, доменного гранулированного шлака (с ограничениями) и метакрилина) не более 15 % совместно с химическими модификаторами, при проектировании составов бетонов марки по морозостойкости F200 (и более) наравне с бездобавочными цементами. Полученные результаты приведены в приложении.

Представители ИЦ «ХОЛСИМ»

Начальник лаборатории

 Прохоров А.С.

Инженер-испытатель

 Арханникова М.А.

Представители кафедры ХТКиВМ (РХТУ им Д.И. Менделеева)

д.т.н., профессор

 Потапова Е.Н.

ассистент

 Корзунов И.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1А - Результаты определения прочностных характеристик образцов при испытании на морозостойкость

Состав	Прочность, МПа						
	Изгиб (R _{из})/ Сжатие (R _{сж}), [МПа]						
	28 сут	Контрольный (0 цикл)	10 цикл	20 цикл	30 цикл	40 цикл	50 цикл
СОСТАВ №1	R _{из} = 8,08±1,05 / R _{сж} = 74,63±3,10	R _{из} = 9,35±0,65 / R _{сж} = 67,27±4,25	R _{из} = 6,59±0,45 / R _{сж} = 54,7±3,17	R _{из} = 9,18±0,32 / R _{сж} = 60,33±4,05	R _{из} = 7,95 ±0,92 R _{сж} = 57,49±4,68	R _{из} = 7,14±0,52 / R _{сж} = 50,65±1,58	R _{из} = 6,67±0,78 / R _{сж} = 64,57±4,18
СОСТАВ №2	R _{из} = 6,54±0,35 / R _{сж} = 65,98±1,64	R _{из} = 8,42±0,25 / R _{сж} = 61,37±4,17	R _{из} = 8,55±1,01 / R _{сж} = 63,54±4,09	R _{из} = 8,27±0,18 / R _{сж} = 56,54±3,23	R _{из} = 6,82 ±0,74 R _{сж} = 51,87±4,18	R _{из} = 3,34±0,92 / R _{сж} = 36,15±1,15	-
СОСТАВ №3	R _{из} = 6,50±0,14 / R _{сж} = 47,68±3,32	R _{из} = 7,55±0,12 / R _{сж} = 46,39±1,16	R _{из} = 6,73±0,05 / R _{сж} = 48,06±2,11	R _{из} = 6,96 ±0,04 R _{сж} = 46,03±1,19	R _{из} = 6,01 ±0,08 R _{сж} = 46,25±2,25	R _{из} = 7,09±0,55 / R _{сж} = 47,63±1,45	R _{из} = 6,46±0,56 / R _{сж} = 45,68±1,33
СОСТАВ №4	R _{из} = 6,90±0,50 / R _{сж} = 47,37±1,84	R _{из} = 7,01±0,23 / R _{сж} = 43,39±1,20	R _{из} = 6,25±0,51 / R _{сж} = 41,5±2,18	R _{из} = 7,22 ±0,88 R _{сж} = 43,12±4,22	R _{из} = 7,17±0,48 R _{сж} = 44,71±4,11	R _{из} = 6,65±0,25 / R _{сж} = 42,09±1,11	R _{из} = 6,19±0,67 / R _{сж} = 38,65±1,41
СОСТАВ №5	R _{из} = 8,45±0,34 / R _{сж} = 67,61±1,44	R _{из} = 9,3±0,82 / R _{сж} = 69,42±2,13	R _{из} = 6,86±0,20 / R _{сж} = 66,47±3,54	R _{из} = 8,10 ±0,50 R _{сж} = 67,98±3,03	R _{из} = 7,91 ±0,38 R _{сж} = 62,35±1,46	R _{из} = 8,17±0,55 / R _{сж} = 65,49±0,89	R _{из} = 7,3±0,33 / R _{сж} = 53,08±2,22

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 2А - Результаты определения изменения массы образцов при испытании на морозостойкость

Состав	Потери массы, %						
	28 сут	Контрольный (0 цикл)	10 цикл	20 цикл	30 цикл	40 цикл	50 цикл
СОСТАВ №1	-	0	+0,10	+0,20	+0,26	+0,24	+0,22
СОСТАВ №2	-	0	+0,26	+0,00	-0,66	-2,62	-
СОСТАВ №3	-	0	+0,15	+0,21	+0,16	+0,05	+0,00
СОСТАВ №4	-	0	+0,30	+0,25	+0,15	+0,05	+0,03
СОСТАВ №5	-	0	+0,20	+0,14	+0,00	-0,35	-0,89

Акт внедрение результатов исследования

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель службы разработки материалов и технологий
ООО «Холсим(Рус) СМ (Лаборатория), к.б.н.



г. Москва

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Корчунова И.В.
на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме
«Влияние фазового состава и структуры цементного камня на его морозостойкость»

Комиссия в составе: начальника лаборатории А.С. Прохоров, инженеров-испытателей М.А. Арканниковой и И.В.Курышкин составила настоящий акт о том, что предложенные Корчуновым И.В. в диссертационной работе «Влияние фазового состава и структуры цементного камня на его морозостойкость» технологические решения были опробованы в Испытательном центре Holcim при получении опытно-промышленной партии (12 шт.) мелкоштучных изделий строительного назначения. Для получения опытно-промышленной партии был сконструирован реактор (см. Приложение 1) и спроектирована и налажена работа установки для предварительной принудительной искусственной карбонизации проектируемых изделий посредством автоклавирования (см. Приложение 2).

Комиссия установила:

1. Целесообразность применения метода предварительной искусственной карбонизации с целью повышения морозостойкости изделий строительного назначения.
2. При проведении испытаний образцов опытно-промышленной партии в соответствии с ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» и ГОСТ 10060-2012 «Межгосударственный стандарт бетоны. Методы определения морозостойкости» установлено, что полученная продукция по технико-эксплуатационным характеристикам соответствует классу по прочности В20 и марке по морозостойкости F150.
3. Позитивную роль процесса карбонизации при формировании прочностных характеристик предварительно спрессованных при В/Т=12% и Р=300 кгс/см² образцов состава, состоящего из 94,4 мас.% бетонного лома от бетона класса В40, 5 мас.% портландцемента с известняком ЦЕМ II/A-И 42,5Н ГОСТ 31108-2020, и органических добавок – эфира целлюлозы NimCell B-50 (0,1 мас.%).

Начальник лаборатории

Инженер-испытатель

Инженер-испытатель

_____ А.С. Прохоров
подпись
_____ М.А. Арканникова
подпись
_____ И.В. Курышкин
подпись

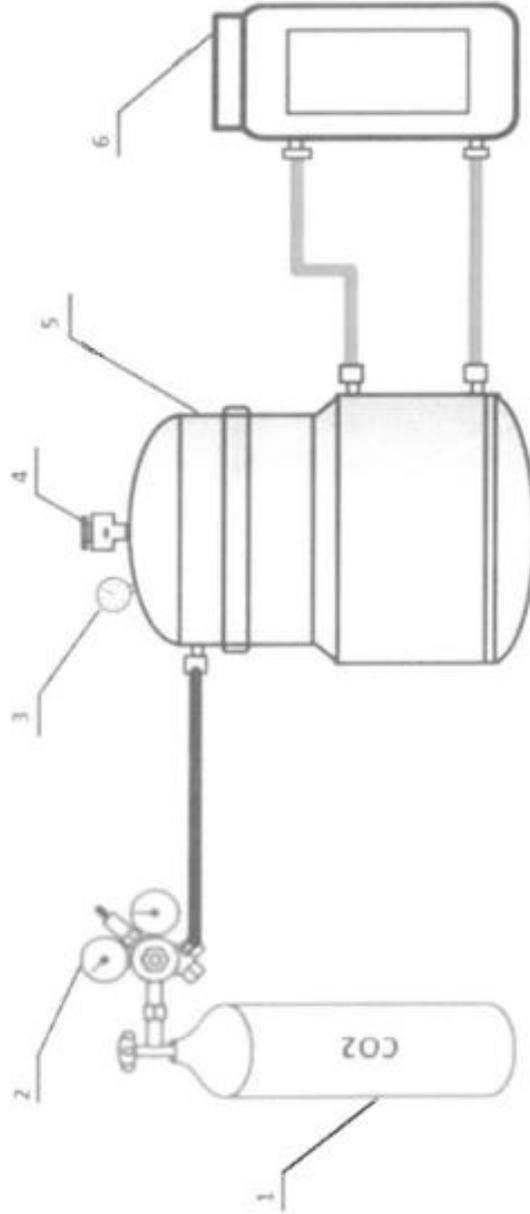


Схема установки карбонатного твердения

1 – Баллон с углекислым газом	4 – Предохранительный клапан
2 – Редуктор баллона с манометром	5 – Реактор-автоклав
3 – Манометр автоклава (реактора)	6 – Термостат жидкостной