



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель	Потапова Екатерина Николаевна доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов
Официальные оппоненты	Брыков Алексей Сергеевич доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Косенко Надежда Федоровна доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры технологии керамики и электрохимических производств
Ведущая организация	ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ), г. Москва

Защита состоится «25» января 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: http://gos_att.bstu.ru/dis/Korchunov

Автореферат разослан «22» ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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., Бутта 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 цемента 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 цемента 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

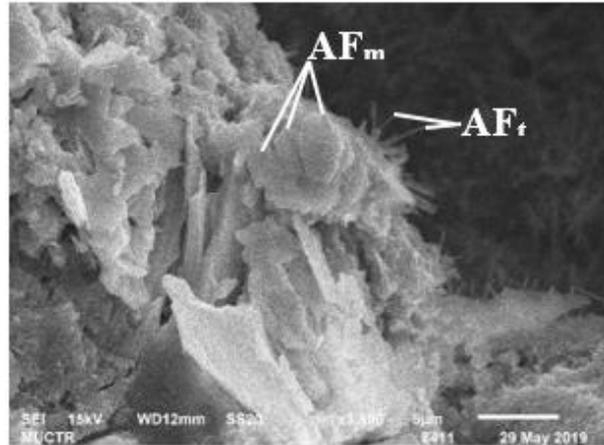
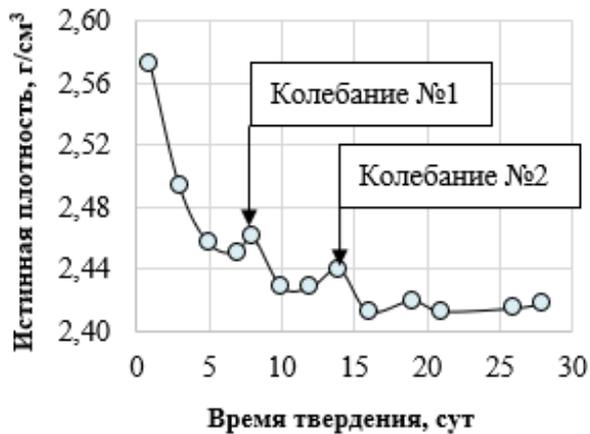
В первой главе обобщены современные представления об особенностях строения фаз продуктов гидратации основных клинкерных минералов, обуславливающих химическую активность гидратов в цементном камне, в том числе, в присутствии модификаторов. Показано, что слоистая структура фаз типа AF_m чувствительна к условиям твердения и составу второстепенных компонентов, в результате чего строение фаз может изменяться.

Добавки минерального и органического происхождения по-разному влияют на состав и соотношение фаз цементного камня. В работе представлены известные на настоящий момент данные о влиянии карбонизации и действии растворов хлоридов на свойства и состав кристаллогидратов цементного камня. Рассказано, что для повышения морозостойкости бетонов используют органические модификаторы водоредуцирующего и воздухововлекающего действия.

Отмечено, что при общем дефиците цементной продукции на рынке строительных материалов России, доля цементов с минеральными добавками составляет лишь 34 %. Среди применяемых добавок к цементам наиболее часто встречаются добавки доменных гранулированных шлаков (58 %), известняков (22 %) и пуццоланы (15 %).

Во второй главе описаны характеристики исходных материалов, экспериментальное оборудование и методы исследования.

В третьей главе представлены результаты исследований основных закономерностей твердения цементного камня в стандартных условиях с целью прогнозирования его потенциальной морозостойкости. При изучении кинетики твердения портландцемента без добавок установлено, что в период с 7 до 12 сут с момента затворения происходят временные колебания прочности, коррелирующие с изменениями истинной плотности (рисунок 1).



а

б

Рисунок 1 – Изменение истинной плотности цементного камня от времени твердения (при 20 °С) (а); особенности строения гидросульфатоалюминатных фаз (б)

В этот период, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциальному термическому анализу (ДТА) происходит перестройка фаз: этtringит (AF_t , $\rho=1,75$ г/см³) преобразуется в низкосульфатную форму гидросульфатоалюмината кальция (AF_m , $\rho=2,05$ г/см³) (рисунок 1, колебание №1), а спустя некоторое время из фаз типа C_4AH_{13-19} образуется фаза C_3AH_6 , $\rho = 2,65$ г/см³ (рисунок 1, колебание №2). Плотность вторичных фаз выше, поэтому преобразование происходит с структурными изменениями. Позднее наблюдается повторные менее значительное колебание прочности на 17–20 сут, обусловленное вторичным образованием этtringита (по данным РФА, СЭМ) и говорит о цикличности данных превращений, возникающих по мере накопления/расходования сульфатов в системе. Внутренние напряжения, связанные с перекристаллизацией фаз, вызывают сброс прочности цементного камня в указанный период. Таким образом, кинетику набора прочности цементного камня без добавок в стандартных условиях протекает неравномерно, а возникающие перекристаллизации фаз типа AF_m могут даже приводить к временному снижению прочностных характеристик.

Данный негативный эффект нивелируется в присутствии модификаторов органического происхождения водоредуцирующего действия. Среди пластификаторов наибольшей эффективностью отличается добавка ЛСТ+РСЕ (смесь лигносульфоната и поликарбоксилата), повышающая марочную прочность на 40 %. Однако, в ходе исследования было обнаружено неблагоприятное влияние ЛСТ на гидратацию цемента. К 28 сут твердения наблюдаются непрореагировавшие частицы алита (рисунок 2). Присутствие РСЕ, в свою очередь, стабилизирует кристаллы этtringита (1-3 мкм) к 28 сут твердения (рисунок 3), что увеличивает удельную поверхность кристаллогидратов и общий объем пор (таблица 1) и уменьшает негативный эффект перекристаллизаций, возникающий в составе без модификаторов.

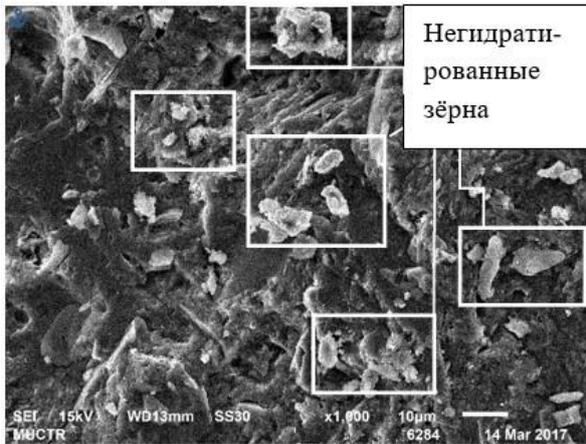


Рисунок 2 - Структура цементного камня с ЛСТ (28 сут твердения).
Увеличение: $\times 1000$

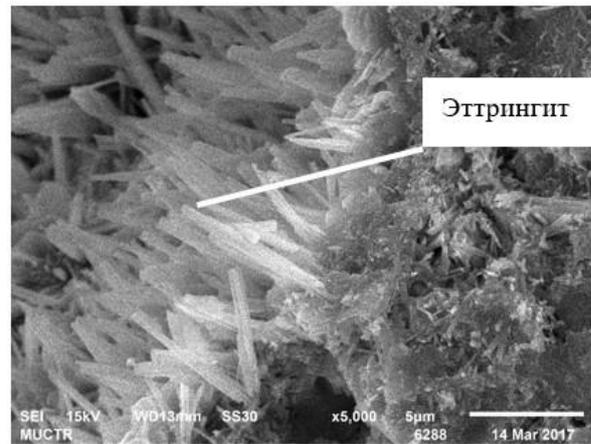


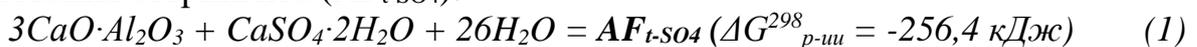
Рисунок 3 - Структура цементного камня с PCE (28 сут твердения). Увеличение: $\times 5000$

Таблица 1 - Структурные характеристики цементного камня, после 28 сут твердения

№ п/п	Состав	Сод-е добавки, %	В/Ц	Структурные характеристики		
				$S_{уд}$, по БЭТ, $м^2/г$	$V_{общ}$ (В-Ж-Н), $см^3/г$	$V_{нанопор}$, $см^3/г \cdot нм$
1	ЦЕМ	-	0,290	6,1848	0,03364	0,002069
2	ЦЕМ + ЛСТ	0,7	0,260	5,1101	0,02909	0,001714
3	ЦЕМ + PCE	0,7	0,255	5,6849	0,02469	0,002653
4	ЦЕМ + ЛСТ/PCE	0,7	0,265	7,4586	0,03031	0,001853
5	ЦЕМ +ВВ	0,5	0,285	8,3029	0,03364	0,002853

Установлено, что при использовании PCE доля нанопор увеличивается на 28 % с $0,002069 \text{ см}^3/г \cdot м$ до $0,002653 \text{ см}^3/г \cdot м$. Это важно для повышения морозостойкости материала, поскольку в нанопорах жидкая фаза замерзает при $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, что уменьшает общее давление кристаллизации льда. Воздухововлекающие добавки (ВВ) способствуют еще более значительному перераспределению пор из мезо (микро) в наноразмеры (см. таблицу 1).

Далее показано влияние минеральных добавок на гидратацию цементного камня. Путем использования стандартных термодинамических величин расчетным методом МИИПГ установлено, что при гидратации цемента в присутствии известняка (далее И) может образовываться четырехкальциевый монокарбонатный гидроалюминат кальция (AF_{m-CO_3} или $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$), что повышает истинную плотность цемента примерно на 5 %. Однако, в конкурирующей реакции гипса и кальцита с C_3A в начальный момент гидратации самопроизвольность процесса направлена все же в сторону образования эттрингита (AF_{t-SO_4}):



Стоит отметить, что в отсутствие сульфатов предпочтительно образование моногидрокарбоалюмината. Карбонаты AF_{m-CO_3} образуются как в виде основного, так и второстепенного продукта (рисунок 4 - AF_{m-CO_3} основной продукт в зонах №1 и №2). Методом СЭМ подтверждено различие внешнего вида кристаллов карбонатной (вытянутые гексагональные пластинки, рисунок 5-а) и сульфатной (правильная гексагональная пластина) фаз типа AF_m (рисунок 5-б).

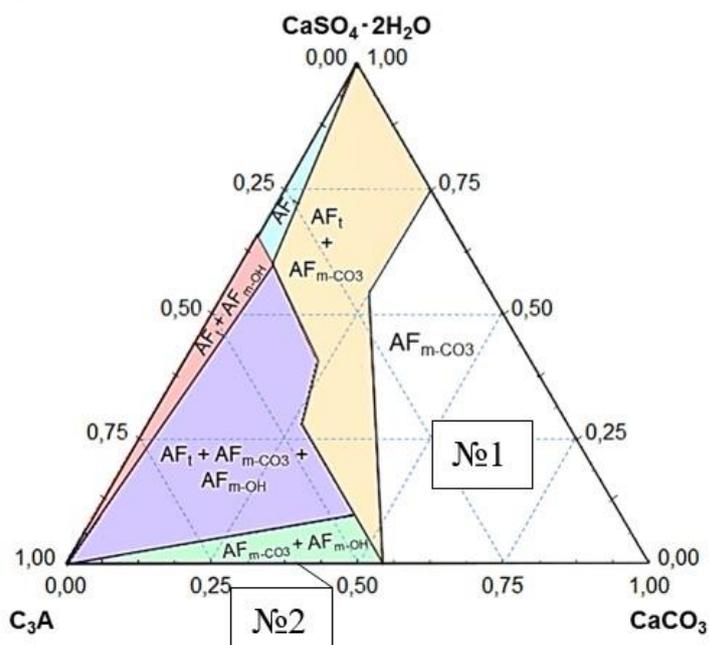


Рисунок 4 - Поля кристаллизации гидратных фаз в системе $3CaO \cdot Al_2O_3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3$ в избытке $Ca(OH)_2$

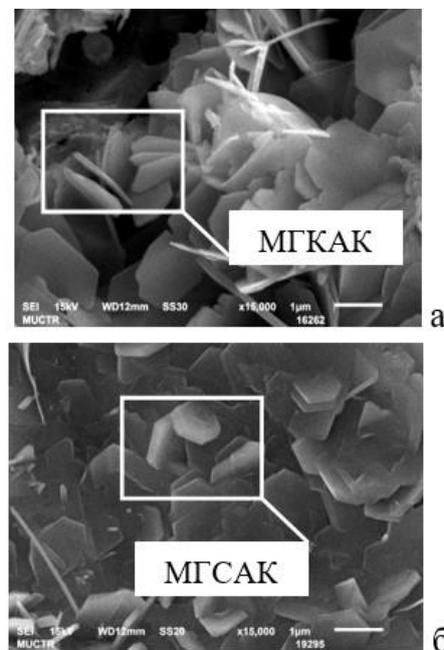


Рисунок 5 - Строение ГАК: а - $C_3A - CaSO_4 \cdot 2H_2O - H_2O$ и б - $C_3A - CaCO_3 - H_2O$. Ув.: $\times 15\,000$

При добавлении доменного гранулированного шлака (ДГШ) наблюдается образование этtringита вплоть до 28 сут с момента затворения. Вероятно, этtringит является вторичным и образуется при взаимодействии геленита (активная фаза шлака) с сульфатами. С помощью расчетного метода ММИИПГ установлены поля кристаллизации в системе $C_2AS - CaSO_4 \cdot H_2O$ в избытке воды и $Ca(OH)_2$ (рисунок 6-а). Основными продуктами взаимодействия в системе являются C_4AH_{19} , этtringит и гидросиликаты кальция различной основности. С увеличением доли сульфатов образуется значительное количество этtringита и высокоосновных модификаций ГСК, что связано с уменьшением доли Si и увеличением доли Ca, в том числе, за счет взаимодействия $Ca(OH)_2$ с шлаковыми минералами. Этим объясняется наличие изъеденных кристаллов портландита (рисунок 6-б) на 28 сут твердения. Кристаллы этtringита образуются в непосредственной близости от кристаллов геленита (рисунок 6-в), что также говорит об изменении состава гидроалюминатов к 28 сут твердения.

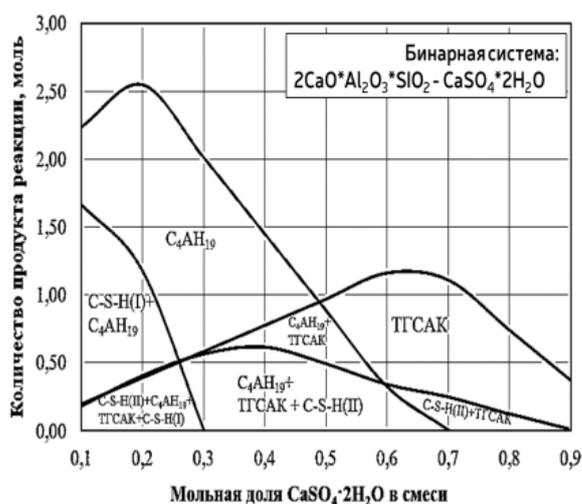


Рисунок 6 - Бинарная система геленит–гипс. Рассчитано в условиях избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и воды при $t=25^\circ\text{C}$ в пересчете на моль продукта (а) и продукты гидратации цемента с ДГШ (б и в). Увеличение: б - $\times 10\,000$, в - $\times 15\,000$

Добавки пуццоланового действия тоже влияют на фазовый состав гидратов цементного камня. При минимальном содержании метаксаолина (МКл) в бинарной системе $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии избытка портландита, можно наблюдать образование ГАК повышенной основности ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$) и высокоосновные ГСК ($4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), а в избытке метаксаолина 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 способствует уплотнению структуры цементного камня и положительно сказывается на прочности и стойкости в агрессивных средах, (рисунок 7-а). Продукты пуццолановой реакции представляют собой плотный гелеобразный слой (рисунок 7-б), обволакивающий поверхность основных гидратных фаз и выступают в роли защитного слоя при контакте с агрессивными растворами (при поглощении водных растворов солей сульфатов и хлоридов).

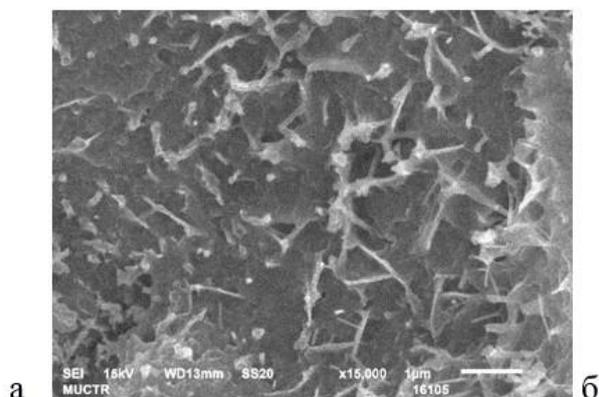
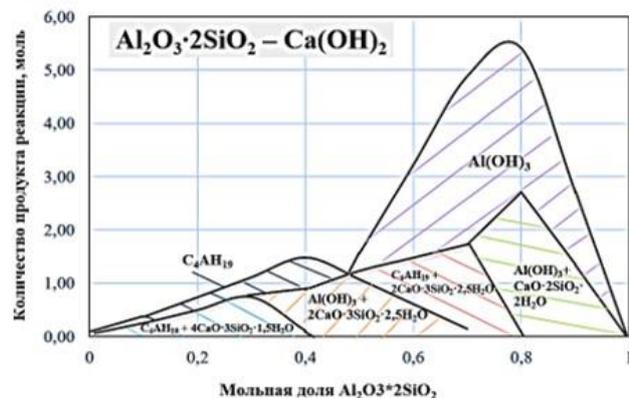


Рисунок 7 - Бинарная система взаимодействия гидроксида кальция с метаксаолином (а) и гелеобразные продукты реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (б)

Таким образом, при введении в цемент добавок минерального и органического происхождения наблюдается преобразование состава

кристаллогидратов. Такие преобразования влияют на физико-механические свойства цементного камня и бетона. Также, предположительно, они оказывают влияние на морозостойкость материала.

В четвертой главе приведены результаты испытаний составов цементов, содержащих модификаторы органического и минерального происхождения, позволяющие повысить морозостойкость бетонов в условиях эксплуатации при попеременном замораживании и оттаивании в коррозионно-активной среде хлоридов. Показано, что морозостойкость цементов с минеральными добавками (в количестве не более 15 мас.%) может быть увеличена при совместном их использовании с добавками органического происхождения (далее X). Комплексная добавка органического происхождения содержала 0,5 % пластификатора и 0,5 % воздухововлекающего агента.

Установлено, что после 10 циклов переменного замораживания (-18 °С) и оттаивания (+20 °С), в коррозионной среде 5 %-го водного раствора NaCl, у состава без добавок наблюдается резкое временное разупрочнение структуры (рисунок 8). Сброс прочности составил -19,7 % при сжатии и -30,1 % при изгибе. Для состава с известняком, напротив, наблюдается прирост прочности при сжатии +5,3 %, однако прочность при изгибе также уменьшается (-9,3 %). Для состава со шлаком, метакаолином, и органическими модификаторами прочность при сжатии в указанный период падает не более чем на 6 %. Далее прочность составов закономерно снижается с разной скоростью. Структура цемента с добавкой известняка стабильнее остальных (перепады прочности имеют меньшую амплитуду). Для прочих структур характерно присутствие колебаний прочности $\pm 30\%$ от марочной.

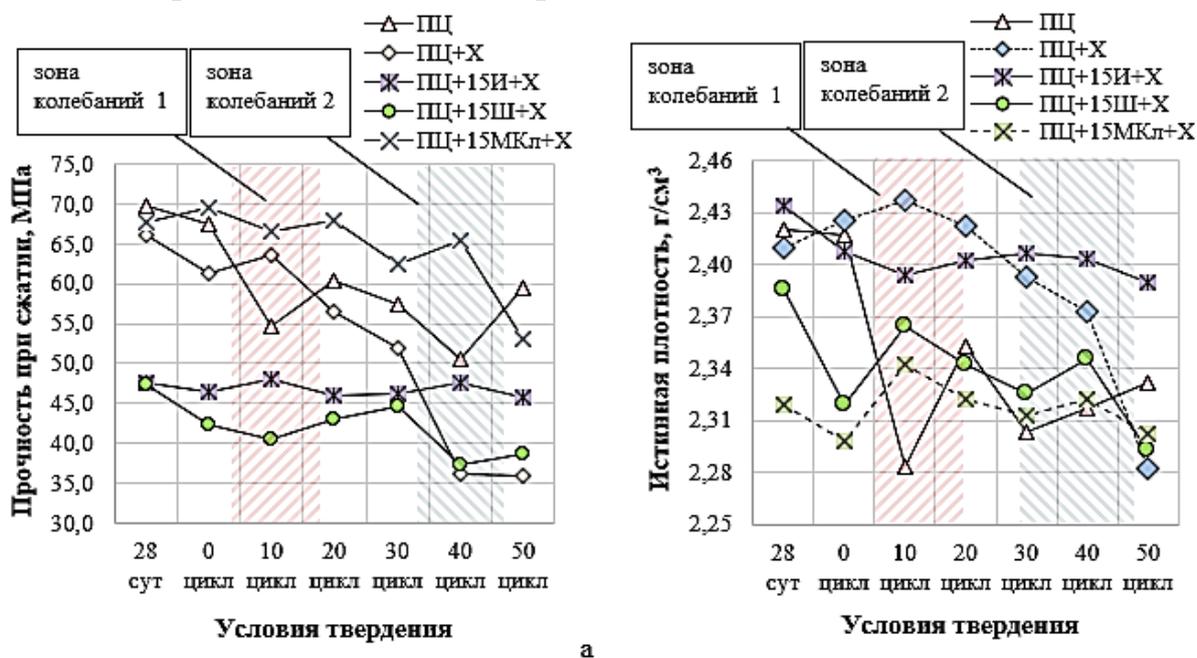


Рисунок 8 - Влияние количества циклов замораживания и оттаивания на прочность при сжатии (а) и на истинную плотность (б) цементов с добавками

Плотность состава с известняком к 10 циклу уменьшается незначительно с $2,4328 \pm 0,00001$ г/см³ до $2,3974 \pm 0,00001$ г/см³ (менее 2 %), в то время как для бездобавочного состава – с $2,4198 \pm 0,00001$ г/см³ до $2,2844 \pm 0,00001$ г/см³ (более 5 %). Стремительное падение плотности вызвано переходом AF_{m-SO_4} ($\rho = 2,05$ г/см³) в AF_t ($\rho = 1,73$ г/см³), о чем свидетельствуют данные РФА и СЭМ. Вторичные фазы обладают меньшей плотностью, но большим (в 2,5 раза) объемом, что вызывает внутреннее расклинивающее напряжение. Для составов с метаксаолином наблюдается обратная зависимость – рост истинной плотности после 10 циклов на 3,5 % (с $2,2928 \pm 0,00001$ г/см³ до $2,3489 \pm 0,00001$ г/см³), как и для состава с ДГШ (с $2,3135 \pm 0,00001$ г/см³ до $2,3678 \pm 0,00001$ г/см³). Общая прослеживаемая тенденция – уменьшение прочностных характеристик и значений истинной плотности вплоть до 50 цикла для всех составов за исключением состава с известняком.

Постепенно, в результате фазовых преобразований наблюдается уменьшение размеров кристаллов вторичных фаз, что подтверждено результатами СЭМ и изменением удельной поверхности гидратов (по БЭТ) и пористости цементного камня (по методу В-Ј-Н) (рисунок 9).

Для состава без добавок происходит увеличение удельной поверхности кристаллогидратов вплоть до 10 циклов испытаний, когда образовался вторичный этtringит (рисунок 9-а₁), а затем $S_{уд}$ падает с $6,9708 \pm 0,00005$ м²/г до $5,3744 \pm 0,00005$ м²/г из-за образования уже вторичного МГСАК ($d = 4,46; 3,92; 2,76; 1,82$ Å) и соли Фриделя ($d = 8,11; 3,89; 2,79; 2,33; 2,10$ Å), за счет чего плотность цементного камня вновь начинает расти. После 50 циклов дефектность растет и удельная поверхность увеличивается более чем на 50 % до $7,8969 \pm 0,00005$ м²/г.

Похожая зависимость обнаружена и для состава ПЦ+Х (рисунок 9-б). Спустя 50 циклов удельная поверхность резко увеличивается до $6,2169 \pm 0,00005$ м²/г, что говорит о развитии дефектности (рисунок 9-б₁). Портландит при взаимодействии с NaCl образует легкорастворимый хлорид кальция, что вызывает развитие дефектности поверхности фазы. Отмечается, что стабилизация поликарбоксилатами фазы этtringита к 28 сут твердения положительно отразилось на морозостойкости цементного камня.

Для состава ПЦ+15И+Х зависимость изменяется. После насыщения в ре NaCl и до 10 цикла испытаний удельная поверхность увеличивается с $4,9481 \pm 0,00005$ м²/г до $6,6568 \pm 0,00005$ м²/г (рисунок 9-в). Разрушений не наблюдается. Вероятно, данные изменения могут быть следствием химического взаимодействия МГКАК с хлоридами и образованием мелких кристаллов соли Фриделя и кальцита (рисунок 9-в₁). К 50 циклу испытаний существенных изменений не зафиксировано.

Портландит в составе цемента с ДГШ после насыщения в растворе NaCl подвергается сильному шелушению (рисунок 9-г). Удельная поверхность гидратов увеличилась на 30,9 % ($5,6512 \pm 0,00005$ м²/г до $7,1821 \pm 0,00005$ м²/г). Вероятно, уже обладавший дефектностью из-за взаимодействия с геленином

поверхностный слой фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оказался более уязвимым к действию коррозионной среды хлоридов. Далее изменения удельной поверхности идентичны составу ПЦ.

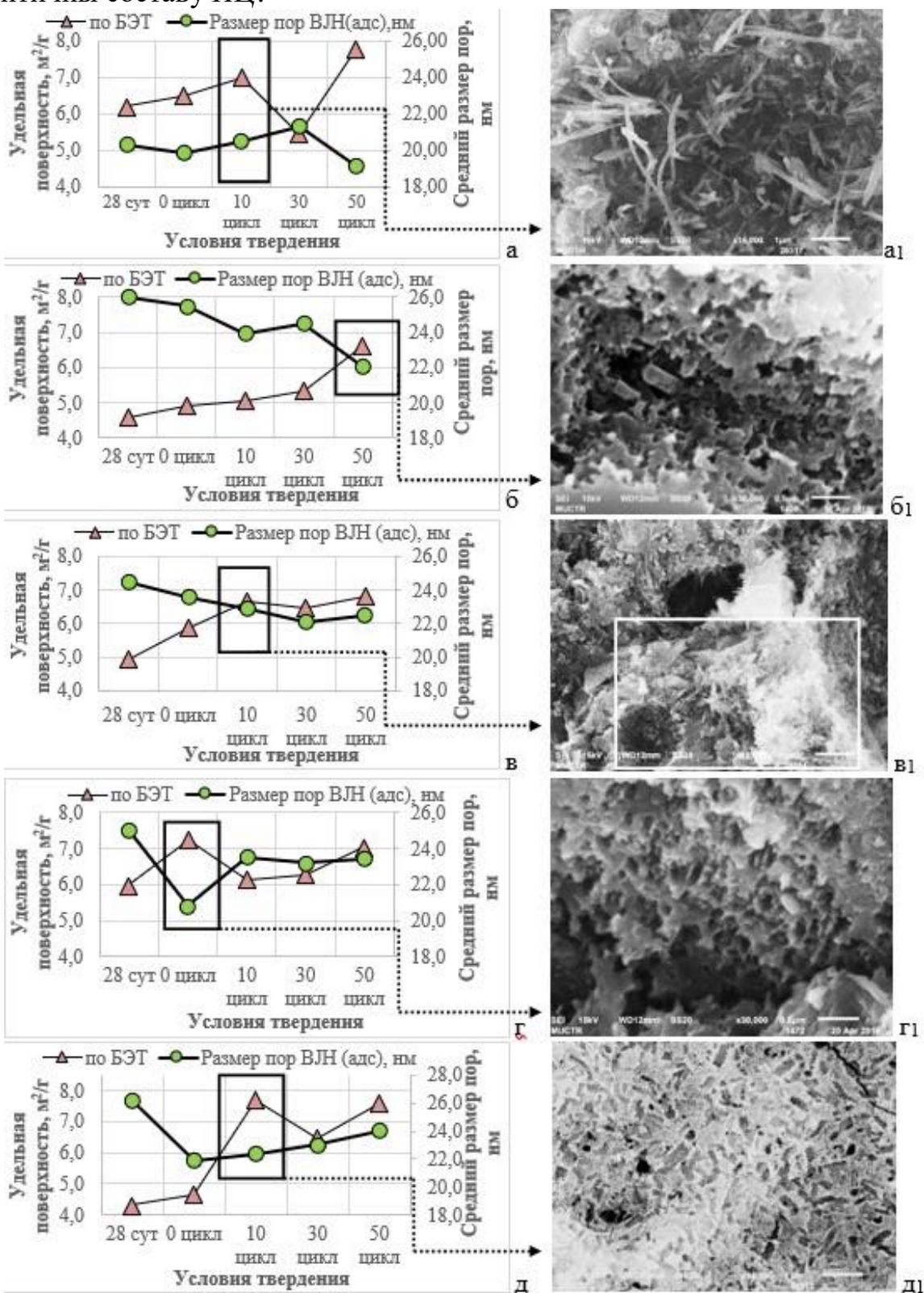
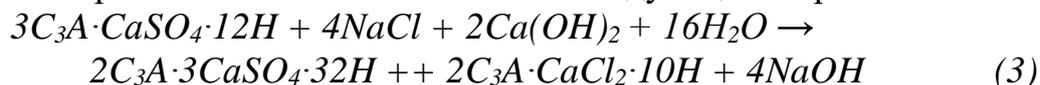


Рисунок 9 – Изменение удельной поверхности гидратов цементного камня в зависимости от условий твердения: а – ПЦ; б – ПЦ+Х; в – ПЦ+15И+Х; г – ПЦ+15Ш+Х; д – ПЦ+15МКл+Х

К 10 циклу испытаний состава ПЦ+15МКл+Х также наблюдается скачкообразное увеличение удельной поверхности гидратов почти на 70 % (с $4,8560 \pm 0,00005$ м²/г до $8,2462 \pm 0,00005$ м²/г) (рисунок 9-д), что может быть вызвано разрушением гелеобразных продуктов пуццолановой реакции (рисунок 9-д₁). Далее происходят перекристаллизации и зависимость напоминает линию состава с известняком.

Таким образом, было экспериментально установлено, что для всех составов цементов наблюдается закономерное увеличение поверхности кристаллогидратов, что связано не только с повышением дефектности, но и с образованием вторичных фаз. Например, вторичное образование этtringита к 10 циклу состава ПЦ привело к уменьшению общего объема пор с $0,032461 \pm 0,00001$ см³/г до $0,031102 \pm 0,00001$ см³/г, 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.

Результирующая химическая реакция, происходящая при вторичной кристаллизации этtringита может быть описана следующим образом:



Рассчитанная для данной реакции энергия Гиббса $\Delta G_{p-ии}^0 = -74,5$ кДж, что говорит о самопроизвольности ее протекания. Объем конечных фаз, исходя из стехиометрии и значений плотности кристаллогидратов, увеличивается на 27,7 %, что в 4 раза больше объемного расширения, происходящее при кристаллизации льда в порах. Таким образом, основным механизмом разрушения в данных условиях, связанным с перекристаллизацией фаз, является переход фвз типа AF_m в AF_t и обратно. Чередующееся (уменьшение – увеличение) изменение объема фаз цементного камня приводит и к видимым изменениям на макроуровне – начинается разрушение образцов.

Повышенной стойкостью в заданных условиях обладают карбонатные фазы, что приводит к поиску альтернативных возможностей их внедрения в состав цементного камня с целью увеличения эффективности процесса модификации структуры (обусловлено малой растворимостью кальцита в воде и конкурирующей реакцией алюминатов с гипсом). Наиболее реальным способом является карбонизация цементного камня в специальных условиях. Таким образом, дальнейшее исследование было посвящено установлению влияния карбонизации на состав гидратов и морозостойкость бетона.

Глава 5 содержит результаты по изучению влияния предварительной принудительной карбонизации (ППК) на стойкость цементного камня в условиях переменного замораживания и оттаивания в коррозионной среде водного раствора хлоридов. Основным продуктом карбонизации является карбонат кальция или кальцит. CaCO₃ кристаллизуется на поверхности цементного камня, образуя плотный покрывающий слой из карбонатных фаз

(продуктов карбонизации гидратных фаз), что препятствует проникновению агрессивных растворов внутрь материала.

Расчет $\Delta G^0_{p-ии}$ показывает, что карбонизации подвержены все гидратные фазы цементного камня, однако в большей степени скорость карбонизации будет обусловлена содержанием фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и C_4AH_{19} .

Условия карбонизации цементного камня были подобраны экспериментально, на основе серий опытов - отдельно для каждого параметра (давление обработки, температура, влажность в автоклаве и время выдержки). Прочность материала после карбонизации может быть увеличена при повышении температуры обработки с 20°C до 80°C 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. 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 15 мас.% известняка в качестве минеральной добавки (рисунок 10-а) и карбонизированного цементного камня (рисунок 11-б).

Таким образом, при карбонизации цементного камня в течении 6 час при $T = 80^\circ\text{C}$ и $P = 6 \text{ атм}$ 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 ($d = 4,93 \text{ \AA}$) (рисунок 10-б).

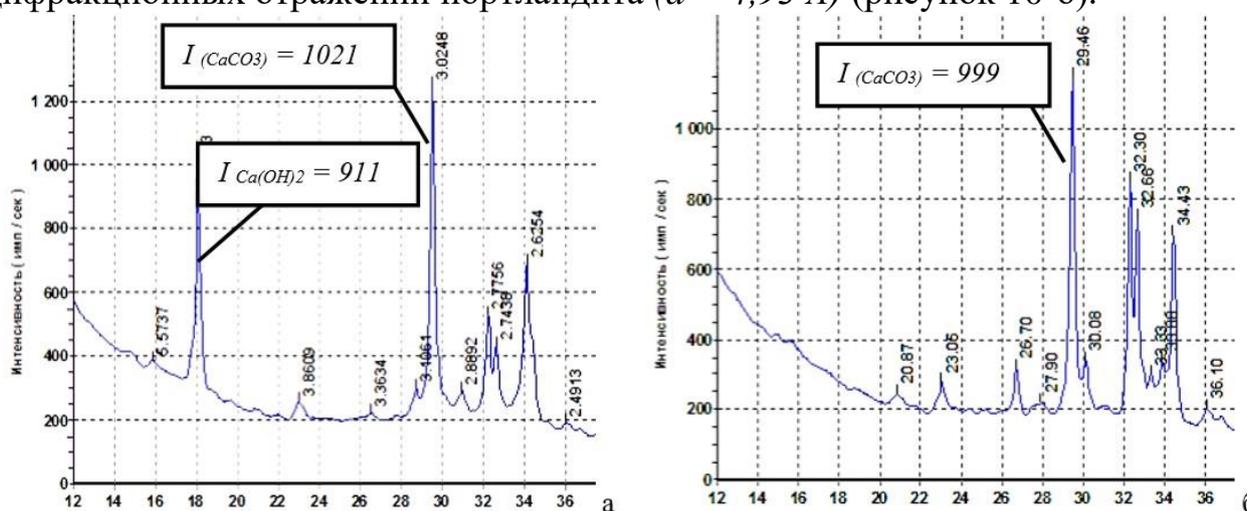


Рисунок 10 - Интенсивность дифракционных отражений цементного камня с 15 % известняка (ПЦ+15И) (а) и цементного камня, после карбонизации (ПЦ+CO₂) (б)

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.

Исследованные режимы карбонизации повышают марочную прочность на 10-20 %, однако, после насыщения в растворе NaCl прочность контрольных образцов начинает падать (рисунок 12). Наиболее эффективным является режим [2] CO_2 , согласно которому карбонизация проводилась после 24 час с момента затворения с дальнейшим выдерживанием в воздушно-влажных условиях.

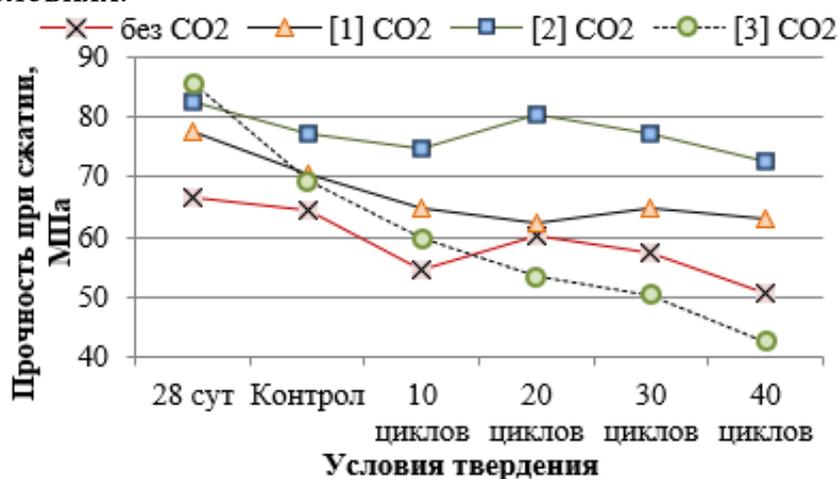


Рисунок 12 -
Влияние условий карбонизации на морозостойкость цементного камня:
[1] – после 1 часа гидратации;
[2] – после 1 сут
[3] – после 28 сут

Таким образом, при карбонизации цементного камня по режиму [2] CO_2 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 CO_2 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.

В шестой главе содержатся результаты опытно-промышленной проверки разработанных составов цемента на морозостойкость. Установлено

соответствие состава цемента с известняком ПЦ+15И+Х марке по морозостойкости F300, что доказывает эффективность известняков в качестве добавок к цементам повышенной морозостойкости. 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 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCl_2$ 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России,
и в рецензируемых научных изданиях, включённых в базы цитирования
Web of Science и Scopus*

1. **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. (ВАК, СА)
2. **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)
3. 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.9, № 9. — С. 34-43 [Sivkov, S.P. Activity Thermodynamics of Compounds in Carbonation-Hydration Hardening Cements / S.P. Sivkov, **I.V. Korchunov**, E.N. Potapova, E.A. Dmitrieva, N.N. Klimenko // Glass and Ceramics. — 2022. — V. 79 — P. 371-377] (WoS, Scopus, ВАК)
4. **Корчунов, И.В.** Использование известняка при разработке составов добавочных цементов повышенной морозостойкости / И.В. Корчунов, Е.Н. Потапова, С.П. Сивков, Е.А. Волошин, С.А. Лукошкин // Цемент и его применение. — 2022. — № 2. — С. 44-49. (ВАК)
5. **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 Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2021. — V. 1083. — P. 012033. DOI: [10.1088/1757-899X/1083/1/012033](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1083/1/012033). (WoS, Scopus)
6. **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. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.09.108](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.108). (WoS, Scopus)
7. 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. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.992.86](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.86) (Scopus)
8. 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. (ВАК, СА)
9. Potapova, E.N. Cement-based materials destruction under the action of deicing salts / E.N. Potapova, **I.V. Korchunov** // MATEC Web of Conferences. — 2019. — V. 298. — P. 00053. DOI: [10.1051/matecconf/201929800053](https://doi.org/10.1051/matecconf/201929800053). (WoS, Scopus)

10. 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. ISBN: 978-1-64195-22-0 (**WoS, Scopus**). EDN: FQJOWZ

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

Избранные публикации в сборниках материалов конференций

1. 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. EDN: BRWТАК

2. **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. EDN: TWCCXX

3. 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. EDN: FYLTNZ

4. 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. EDN: HDUKPZ

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

6. 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. EDN: AENOXD.

КОРЧУНОВ ИВАН ВАСИЛЬЕВИЧ

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

Специальность 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать: 08.11.2023 г.

Заказ №1372519-11-23

Объем 1 п.л.

Тираж 100 экз

(Печатный салон МДМ)
г. Москва, ул. Дубравная, 34/29
Тел. 8-495-256-10-00