

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

**На правах рукописи**



**ЧАШИН ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ**

**ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ  
СИСТЕМ ПРИ ТЕРМОВЛАЖНОСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Специальность 2.1.5 - Строительные материалы и изделия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
доцент Тольпина Н.М.

**Белгород 2026**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА .....</b>	<b>11</b>
1.1 Проблемы термовлажностной деструкции при эксплуатации строительных изделий и конструкций .....	11
1.2 Особенности фазообразования в цементных системах при повышенных температурах и влажности.....	16
1.3 Минеральные наполнители для повышения термовлажностной стойкости материалов на цементной основе.....	21
1.4 Процессы старения цементного камня и их регулирование.....	24
1.5 Применение ультразвукового метода для контроля структурно- механических свойств бетона.....	29
1.6 Выводы по главе 1 .....	32
<b>2 ПРИМЕНЯЕМЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>34</b>
2.1 Применяемые методы исследований.....	34
2.2 Применяемые материалы .....	39
2.3 Применение метода ультразвуковой диагностики для исследования кинетики термовлажностной коррозии цементных композитов.....	46
2.4 Выводы по главе 2.....	49
<b>3 ДЕГРАДАЦИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЛАЖНОСТИ.....</b>	<b>51</b>
3.1 Выводы по главе 3.....	59
<b>4 ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОВЛАЖНОСТНУЮ КОРРОЗИЮ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ.....</b>	<b>61</b>
4.1 Влияние крупности частиц кварца на деградацию цементного камня при термовлажностном воздействии.....	61
4.1.1 Термовлажностная стойкость цементных систем с кварцевым заполнителем.....	61

4.1.2 Исследование кинетики термовлажностной коррозии бетона с кварцевым заполнителем и наполнителем при помощи импульсного ультразвукового метода .....	64
4.1.3 Исследование фазовых и структурных трансформаций в цементных системах с кварцем различной крупности через 6 мес испытаний .....	67
4.1.4 Влияние кварца различной крупности на фазо- и структурообразование в цементной матрице при длительном водотепловом воздействии.....	73
4.2 Исследование термовлажностной коррозии цементных систем с минеральными добавками .....	87
4.2.1 Влияние активных минеральных добавок на термовлажностную стойкость цементного камня.....	87
4.2.2 Исследование влияния термовлажностного воздействия на фазообразование в цементном камне с активными минеральными добавками .....	89
4.2.3 Исследование термовлажностной коррозии цементного камня с активными минеральными добавками методом поверхностного ультразвукового прозвучивания.....	101
4.2.4 Исследование микроструктуры цементного камня с активными минеральными добавками.....	105
4.3 Выводы по главе 4.....	116
<b>5 ТЕРМОВЛАЖНОСТНАЯ СТОЙКОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ГРАНИТА И КВАРЦИТОПЕСЧАНИКА.....</b>	<b>119</b>
5.1 Влияние вида заполнителя на термовлажностную стойкость мелкозернистого бетона.....	119
5.2 Исследование термовлажностной коррозии мелкозернистого бетона при помощи УЗ-импульсного метода .....	121
5.3 Влияние заполнителей на процессы фазообразования в цементной матрице мелкозернистого бетона.....	124

5.4 Особенности микроструктуры мелкозернистого бетона при длительном твердении в различных термовлажностных условиях .....	127
5.5 Сравнительный анализ влияния наполнителей и заполнителей на термостабильность композита .....	132
5.6 Разработка рекомендаций по повышению стойкости цементных систем к термовлажностной коррозии .....	139
5.7 Выводы по главе 5.....	141
<b>6 РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ РАБОЧЕГО СОСТАВА БЕТОНА И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ .....</b>	<b>143</b>
6.1 Проектирование состава бетона методом математического планирования эксперимента .....	143
6.2 Эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью .....	147
6.3 Обоснование экономической целесообразности производства бетона рабочего состава.....	149
6.4 Выводы по главе 6.....	151
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>153</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>156</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>170</b>
Приложение А. Патент №2839780.....	171
Приложение Б. Титульный лист технологического регламента на производство мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью.....	172
Приложение В. Титульный лист стандарта организации СТО 02066339-082-2025 «Мелкозернистый бетон с повышенной термовлажностной стойкостью. Технические условия».....	173
Приложение Г. Протокол о намерениях.....	174
Приложение Д. Справка о внедрении результатов научно- исследовательской работы в учебный процесс.....	175

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Длительная эксплуатация бетонных изделий и конструкций в условиях повышенной температуры (40-95 °С) и влажности (80-100 %) приводит к значительному ухудшению физико-механических свойств бетона, что обусловлено изменением структуры и фазового состава цементной матрицы. Подобные условия наблюдаются при взаимодействии бетонных изделий с горячей водой (паром) в градирнях тепловых и атомных электростанций, в деривационных туннелях и других инфраструктурных объектах. В таких условиях разрушение изделий и конструкций из традиционного бетона может начаться через 3-4 года после начала эксплуатации.

Несмотря на важность и масштабность проблемы, деструкция бетона при водотепловом воздействии в строительном материаловедении является малоизученной, хотя этот вид коррозии хорошо исследован специалистами по тампонажным работам. Существующее принципиальное различие между бетонами и тампонажными материалами, технологическими параметрами их производства и эксплуатации, препятствует непосредственному применению достижений в области тампонажных технологий к строительным бетонам. Это обуславливает необходимость проведения исследований, направленных на разработку эффективных методов повышения стойкости бетонных изделий и конструкций, эксплуатирующихся при повышенной температуре и влажности

В условиях современных технологических вызовов значимость данной проблемы будет только возрастать, поскольку бетонные конструкции все чаще используются в экстремальных условиях, где температура и влажность играют существенную роль. В этой связи разработка мер по повышению термовлажностной стойкости цементных бетонов является весьма актуальной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 25/22 в рамках мероприятий Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова на тему: «Высокоэффективные бетоны на основе многокомпонентных минеральных наполнителей».

**Степень разработанности темы.** В области тампонажных технологий исследованы растворы с минеральными добавками, обеспечивающими повышение

термической устойчивости. Немногочисленные публикации по деструкции бетона при продолжительном контакте с горячей водой или паром, свидетельствуют о слабой изученности существующей проблемы в строительном материаловедении. Вопросы долговечности строительных изделий и конструкций в ответственных инженерных сооружениях, где наблюдается комплексное воздействие повышенных температур и влажности, остаются открытыми.

**Цель работы.** Исследование механизма процессов термовлажностной коррозии и разработка научно обоснованных рекомендаций по повышению стойкости цементных бетонов к комплексному воздействию повышенной температуры и влажности.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- анализ состояния проблемы термовлажностной коррозии бетонов;
- исследование кинетики процессов термовлажностной деструкции цементного камня и бетона с использованием метода ультразвуковой диагностики;
- изучение влияния кремнеземсодержащих минеральных компонентов различной степени кристалличности и масштабного уровня на процессы термовлажностной коррозии;
- разработка рекомендаций по обеспечению термовлажностной стойкости цементных систем;
- изучение влияния рецептурно-технологических параметров на физико-механические характеристики термовлажностостойкого бетона;
- подготовка нормативно-технических документов для промышленной апробации результатов теоретических и экспериментальных исследований.

**Научная новизна работы.**

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены рекомендации по повышению стойкости цементных систем к термовлажностной коррозии. Критериями оценки кремнеземсодержащих компонентов являются содержание в их составе оксида алюминия и активность по СаО. Критерии оценки эффективности бетона для эксплуатации в термовлажностных условиях включают коэффициент термовлажностной стойкости бетона и относительную скорость УЗ-импульса. На основе критериальной оценки предложено применение: в качестве мелкого

заполнителя – кварцитопесчаника (фр. 0-5 мм), кварцевого песка (фр. 0,16-0,63 мм); минеральной добавки – доменного гранулированного шлака ( $S_{уд}=3800 \text{ см}^2/\text{г}$ ). Контролируемыми параметрами являются наличие низкоосновных гидросиликатов кальция, интенсивность фазообразования и фазовых превращений.

Установлен характер влияния состава минеральных компонентов на процессы структурообразования и стойкость при термовлажностном воздействии. Показано, что цементные композиты, содержащие минеральные компоненты с повышенным содержанием оксида алюминия, имеют меньшую стойкость при термовлажностном воздействии в отдаленный период за счет межфазовой перекристаллизации гидроалюминатов и гидроалюмосиликатов, приводящей к развитию внутренних напряжений, ослабляющих структуру камня. Рационально применять наполнители и заполнители с минимальным содержанием оксида алюминия (менее 10 %).

Обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования ультразвуковой диагностики для мониторинга кинетики термовлажностной коррозии бетона. Установлено, что скорость прохождения УЗ-импульса находится во взаимосвязи с процессами перекристаллизации. В качестве критерия интенсивности фазообразования за счет взаимодействия кремнеземсодержащих компонентов с известью рекомендуется использовать относительную скорость УЗ-импульса ( $\Delta V_{отн}$ ), рациональное значение которой в начальный период твердения (3-4 мес) соответствует  $\Delta V_{отн} = 1,04-1,09$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Расширены теоретические представления о влиянии минеральных наполнителей и заполнителей на процессы фазо- и структурообразования в цементной матрице бетона, а также на кинетику твердения бетона в различных термовлажностных условиях. Разработаны рекомендации по повышению стойкости цементных систем к термовлажностной коррозии. Установлено, что наиболее интенсивные процессы фазовой и структурной трансформации наблюдаются в течение первых 12 мес твердения в термовлажностных условиях, после чего они переходят в более медленную деструктурирующую фазу.

Доказана необходимость применения метода ультразвуковой диагностики для мониторинга процессов термовлажностной деструкции образцов бетона.

Установлена взаимосвязь между динамикой скорости ультразвукового сигнала и этапами формирования структуры цементной матрицы бетона, что расширяет понимание механизмов долговременной эксплуатации композита в условиях комплексного влияния влажностных и температурных нагрузок.

Предложены сырьевые компоненты для получения наиболее стабильных структур композитов при термовлажностном воздействии: мелкие заполнители на основе кварцитопесчаника и мелкого кварцевого песка; тонкодисперсный доменный гранулированный шлак.

Разработана рецептура мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью (В30), с использованием отсева дробления кварцитопесчаника (КвП) и доменного гранулированного шлака, модифицированного суперпластификатором «Полипласт ПК тип S», соответствующий требованиям СП 340.1325800.2017. Разработанный состав термовлажностостойкого бетона не требует принципиального изменения стандартной технологической схемы производства, что облегчает его внедрение в промышленных условиях.

**Методология и методы исследования.** В работе реализован комплексный методологический подход, включающий анализ мирового научного опыта, разработку способов решения поставленных задач, проведение экспериментов и интерпретацию полученных данных с выявлением ключевых закономерностей и формулировкой рекомендаций для дальнейших изысканий. Использовалось современное высокотехнологичное оборудование, а также методы испытаний и анализа, соответствующие требованиям отечественных и международных стандартов. Применялись методы математического планирования эксперимента и статистической обработки результатов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования структурно-фазовых трансформаций цементного камня при твердении в температурно-влажностных условиях;
- способ мониторинга структурно-механических параметров образцов цементного камня и бетона при помощи метода ультразвуковой диагностики;
- влияние минеральных добавок на кинетику твердения и структурно-фазовые

изменения в цементном камне в термовлажностных условиях;

- зависимость изменения структуры и свойств мелкозернистых бетонов от вида мелкого заполнителя в различных термовлажностных условиях;

- рекомендации по повышению стойкости цементных систем к термовлажностной коррозии;

- взаимосвязь физико-механических характеристик бетона и рецептурно-технологических параметров.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечивается комплексом экспериментальных исследований с соблюдением требований методик и методов, регламентированных нормативными документами, использованием современного высокотехнологичного оборудования и сопоставлением полученных выводов с известными теоретическими положениями.

**Апробация результатов исследований.** Основные положения диссертационной работы были представлены на: VII Международной научно-практической конференции «Наука и инновации в строительстве» (Белгород, 2023); Международной научно-практической конференции «Инновации в строительстве – 2023» (Брянск, 2023); Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященной 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова (Белгород, 2023); XV Международного молодежного форума «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2023); VIII Международной научно-практической конференции «Наука и инновации в строительстве» (Белгород, 2024); XV Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2024); Международного конкурса научно-исследовательских работ «Глобальные научные перспективы и международные вызовы» (Москва 2024); I Всероссийской научно-практической конференции «Молодежь и наука» (Новокузнецк, 2025); Международного конкурса научно-исследовательских работ «Точки роста: Наука для прогресса» (Москва, 2025); Международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития исследовательских компетенций в условиях инновационного кластера» (Казань, 2025); Международной научно-практической конференции «Инновационная наука» (Воронеж, 2026).

**Внедрение результатов исследований.** С целью внедрения результатов

работы разработан стандарт организации СТО 02066339-082-2025 и технологический регламент на производство мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью.

С ООО «ЭрионСтройГрупп» подписан протокол о намерениях производства мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью.

Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Вяжущие вещества», «Долговечность строительных конструкций» для бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям 08.03.01-05 и 08.04.01 (Строительство).

**Публикации.** Основные положения работы изложены в 13 публикациях, в том числе: 3 статьи в российских журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 1 статья в издании, индексируемом в базе данных Scopus (Q2); патент РФ №2839780.

**Личный вклад.** Выполнен комплекс экспериментальных исследований, последующая обработка и анализ полученных результатов. Все разделы диссертационной работы выполнены лично автором. Принято участие в апробации результатов работы.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, шесть глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 175 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц, 93 рисунка, список литературы из 152 источников и 5 приложений.

# 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

## 1.1 Проблемы термовлажностной деструкции при эксплуатации строительных изделий и конструкций

Исследования в области долговечности бетонных конструкций при длительном воздействии горячей воды представляют собой сложную проблематику, которая до сих пор остается малоизученной [1]. Это важное направление исследований, которое имеет огромный потенциал не только для расширения наших знаний о термовлажностной устойчивости бетона, но и решения ряда экономических, социальных и политических задач. В условиях современных технологических вызовов актуальность данной проблемы лишь возрастает, поскольку бетонные конструкции все чаще используются в экстремальных условиях, где температура и влажность играют существенную роль [2].

Повышение температуры окружающей среды при одновременном воздействии влажности, близкой к 100 %-й, оказывает значительное влияние на физико-механические свойства и долговечность бетона, что обусловлено изменением структуры, пористости и фазового состава цементной матрицы. При этом происходит ухудшение прочностных показателей, снижение надежности и устойчивости изделий и конструкций [3-8]. Подобные условия наблюдаются при взаимодействии бетонных изделий с горячей водой в градирнях тепловых и атомных электростанций, используемых в оборотных системах водоснабжения и выполняющих функции теплообменных устройств. При охлаждении воды путем распыления и непосредственного контакта с воздухом, происходит значительное воздействие на эксплуатационные свойства бетона [9-11].

На практике встречаются случаи размещения деривационных туннелей на большой глубине, например, на гидроэлектростанции Цирехатар в Синьцзяне (Китай), где максимальная глубина залегания туннеля превышает 1000 м. При этом туннели имеют типичную высокую температуру, характерную для контактирующих с ним пород, которая может превышать 80 °С [4-5].

Специалистами отмечается, что в условиях повышенной температуры и

влажности разрушение бетонных конструкций может начаться через несколько лет после начала эксплуатации [12-15], так как увеличивается скорость перекристаллизации и распада гидратных фаз, что способствует активизации деструктивных процессов, приводящих к падению прочности, росту пористости и проницаемости по всему объему цементного камня. Этот вид физической коррозии цементных систем при повышенных температурах в водной среде хорошо изучен специалистами по тампонажным цементам, он получил название «термическая коррозия» [16-19]. Это связано с обеспечением безопасности цементного кольца глубоких газовых и нефтяных скважин, во избежание возможных потерь нефтегазовой добычи [20].

Специалистами по тампонажным цементам разработаны способы эффективной защиты от термической коррозии цементного камня [3, 20-23], основанные на необходимости снижения растворимости гидратных новообразований. Это позволяет резко снизить разницу по растворимости изолированных и сросшихся друг с другом гидратных фаз, что приводит к соответствующему замедлению процессов термической агрессии. Простейшим способом реализации такого подхода является добавление к вяжущему активных минеральных добавок типа молотого кварцевого песка, доменного гранулированного шлака, золы-уноса ТЭС и т.п. [20, 24-26]. Исключение составляют пуццолановые добавки типа трепела, опоки и т.д., которые образуют в цементном камне гидросиликаты с высокой растворимостью в воде. Снижение основности гидросиликатов кальция с 2 до 1-0,8 приводит к уменьшению их растворимости, что потенциально может улучшить термостойкость камня. Однако, уменьшение основности до 1,8 не дает достаточного снижения растворимости, так как образующиеся двухосновные гидросиликаты кальция остаются слишком растворимыми и способны к кристаллизации [17, 27-28]. Минимальная доля добавки должна составлять 20-30 %, чтобы обеспечить основность гидросиликатов кальция, близкую к 1.

Термическая коррозия хорошо исследована специалистами по тампонажным работам, но этому виду физической коррозии не уделялось должное внимание специалистами в строительном материаловедении. Следует отметить, что в строительном материаловедении термин «термическая коррозия» применяется для

описания процессов деструкции цементного камня и бетона при воздействии только высоких температур (более 200 °С) в отсутствие водной среды. Во избежание подмены понятий процессы преждевременного разрушения бетона строительных изделий и конструкций при одновременном воздействии повышенных температур и влажности предлагаем называть «термовлажностной коррозией». В этом направлении необходимы дальнейшие исследования влияния длительного воздействия горячей воды на физико-механические свойства бетона, так как существуют отличия тампонажных и строительных технологий [9, 29].

Недостаток исследований в данной области связан с ее сложностью и многогранностью, так как деструкция бетона при повышенных температурно-влажностных условиях зависит от множества факторов, таких как состав бетона, температурные условия, длительность воздействия и другие. Поэтому для получения более полной картины необходимо проводить комплексные исследования с учетом всех влияющих факторов.

Проблемы преждевременного термовлажностного разрушения бетона наблюдаются, например, при эксплуатации строительных конструкций градирен, где они подвергаются не только механическим нагрузкам, но и значительным тепловым и гидравлическим воздействиям. Внутри градирни влажность воздуха достигает 100%, и некоторые части конструкции находятся в постоянном контакте с охлаждающей водой, которая может иметь температуру до 60 °С и выше [29-30]. Рабочий режим строительных элементов в температурном диапазоне от 50 °С до 200 °С относится к условиям повышенной технологической нагрузки, однако воздействие влаги в этом контексте нередко упускается из виду [30]. Эти сложные инженерные конструкции играют важную и неотъемлемую роль в обеспечении нормального процесса водоснабжения.

Согласно имеющемуся опыту применения градирен, бетон может разрушаться уже через год (рисунок 1.1) после начала эксплуатации, что требует существенных и регулярных затрат по ремонту, которые зачастую могут значительно превышать первоначальные капитальные вложения при строительстве [9]. При этом проведение ремонтных мероприятий по устранению разрушений в градирне не дают 100%-й гарантии по устранению деструктивных процессов [9]. Обеспечение долговечности и

надежности работы этих технологических сооружений становится приоритетной задачей для обеспечения стабильности энергоснабжения в различных отраслях экономики [31-34]. Поэтому, дальнейшие исследования в данной области могут сыграть важную роль в создании более надежной и эффективной энергетической инфраструктуры, способной удовлетворить потребности будущих поколений [35].



**Рисунок 1.1** – Фото железобетонной оболочки вытяжной башни градирни с признаками деструкции. Заимствовано из [9].

Некоторые специалисты утверждают, что в конструкциях градирен коррозия первого типа считается наиболее распространенной. Попытки борьбы с этим видом коррозии продолжают предприниматься различными способами, включая изменения составов композитов [15]. Кроме того, уделяется внимание химическому воздействию, вызванному обработкой циркуляционной воды, которая придает технической воде слабокислую или слабощелочную реакцию. Фактически, процессы разрушения бетона под воздействием горячей воды и конденсата гораздо более сложные и разнообразные, но в строительном материаловедении им не уделяется достаточного внимания. Исследования свидетельствуют о том, что при нагреве бетона до температуры 95 °С его прочность при сжатии снижается на 35%, а прочность при изгибе — на 30% [36]. Однако, если влажный бетон нагревать до температуры 90-200 °С в течение 3-10 суток, то бетон высыхает и его прочность при изгибе и сжатии частично восстанавливается. Нагрев бетона до 200 °С в течение 1-1,5

лет практически не влияет на его прочность при сжатии. Эти данные подтверждают, что влажность играет существенную роль в развитии деструктивных процессов в бетоне при повышенных температурах. Исследования показывают, что снижение прочности водонасыщенного бетона при изгибе в интервале температур от 20 до 60 °С составляет 20-30%, а при сжатии - 15-20%. Особенно резкое падение прочности наблюдается при температурах от 40 до 60 °С, и это объясняется влиянием одновременного действия температуры и влажности на процессы образования и распространения трещин, согласно эффекту Ребиндера [37-38].

При повышенных температурах жидкая фаза в бетоне становится менее вязкой, и улучшаются условия для проникновения жидкости к местам образования трещин, что способствует их дальнейшему росту. Этот процесс можно охарактеризовать как активное участие жидкой фазы в разрушении бетона при высоких температурах [13].

Для эффективного решения проблемы термовлажностной коррозии бетона необходимы разнообразные методы. Однако несмотря на это, существует неотъемлемая потребность в проведении гораздо более всесторонних и детальных исследований, которые бы охватили различные условия эксплуатации и разнообразные материалы. Комплексные процессы химической реакции, структурных изменений и физико-химических свойств бетонных конструкций при продолжительном воздействии горячей воды требуют научного обоснования на гораздо более глубоком уровне.

Применение передовых аналитических техник для исследований процессов, происходящих в структуре бетона имеют важное значение для разработки эффективных и точных методов защиты от термовлажностной коррозии. Несмотря на актуальность исследований в области термовлажностной коррозии, на данный момент существует значительная недоработанность данной темы [39]. Это предоставляет уникальную возможность для научного сообщества для более глубокого изучения этих процессов и разработки новых подходов к защите бетонных конструкций.

С учетом стремительно возрастающего применения высокофункциональных бетонов в строительстве, становится очевидным, что необходимо уделять особое внимание их стойкости в экстремальных условиях. Расширение использования

активных добавок, включая такие как микрокремнезем [40-42], может оказать существенное воздействие на прочностные характеристики и структурную целостность бетонных конструкций, особенно в условиях высокой температуры и повышенной влажности.

Важно подчеркнуть, что изучение поведения высокофункциональных бетонов при экстремальных условиях является неотъемлемой частью современной научной парадигмы. В данном контексте, исследования направлены на анализ влияния активных добавок на процессы химической реакции, структурные изменения и механические свойства бетонов [43-44]. Помимо этого, исследования включают анализ воздействия высокой температуры и влажности на микроструктуру бетона [45]. Определение границ применимости высокофункциональных бетонов в различных климатических и эксплуатационных условиях является важным шагом в развитии новых строительных материалов [46].

В свете изложенного выше, крайне важно осознавать значимость дальнейших научных исследований, направленных на полное понимание механизмов разрушения бетонных конструкций в условиях воздействия горячей воды и пара. Такие исследования обладают огромным потенциалом не только для предоставления ключевых ответов на вопросы долговечности бетонных структур, но и для формирования новаторских подходов к укреплению таких конструкций.

Ценность данных исследований особенно актуальна в рамках стремительного развития строительных технологий и материалов. Они способны выявить скрытые аспекты взаимодействия бетона с агрессивными факторами, что может привести к новым парадигмам в области проектирования и строительства. Основой для эффективного противостояния разрушению бетонных конструкций могут стать первичные методы защиты бетона, опирающиеся на результаты систематических исследований [30,47, 48].

## **1.2 Особенности фазообразования в цементных системах при повышенных температурах и влажности**

Несмотря на ограниченное количество публикаций о проблеме деструкции

бетона при длительном контакте с горячей водой, это важная тема, которая требует дополнительных исследований. Значительный вклад в изучение процессов деструкции цементного камня в термовлажностных условиях внесли исследования отечественных и зарубежных ученых: Данюшевского В.С., Булатова А.И., Новохатского Д.Ф., Полака А.Ф., Рахимбаева Ш.М., Агзамова Ф.А., Бабушкина В.В., Рябовой Л.И., Славчевой Г.С., Kodur V.K.R., Khaliq W. и др.

Термовлажностная коррозия, как было отмечено выше, отличается от термической, принятой в строительном материаловедении. Она связана с интенсификацией процессов рекристаллизации гидратных фаз во влажной среде, что приводит к растворению малоразмерных частиц гидратных новообразований с образованием более крупных. Тем не менее, несмотря на значительные достижения в изучении термической коррозии в контексте цементных кольцевых систем, по-прежнему остается недостаточно исследований, касающихся поведения цементных материалов при повышенных температурах и влажности на инфраструктурных объектах стройиндустрии.

Повышение температуры до определенного предела может способствовать активизации процесса твердения цементов и положительно влиять на формирование эксплуатационных свойств материалов, основанных на них. Однако, длительное воздействие повышенных температур и влажности может привести к ухудшению физико-механических и технологических характеристик цементного камня, в результате возникает термовлажностная коррозия. Экспериментальные данные по коррозии цементного камня в воде при повышенных температурах показывают, что снижение прочности цементного камня сопровождается увеличением его пористости, истинной плотности, газопроницаемости и снижением средней плотности [49-52].

Цементный камень, подвергшийся высоким температурам, обладает грубой дисперсной структурой и имеет низкую удельную поверхность твердой фазы. С течением времени при повышенной температуре и влажности среды происходит интенсивное сокращение удельной поверхности твердой фазы [53-55]. Результаты исследований, проведенных В.Б. Ратиновым, показывают, что активный процесс рекристаллизации и старения начинается только после затухания гидролиза и гидратации цементов. Поэтому рекомендуется применять медленно

гидратирующиеся вяжущие с пониженной удельной поверхностью при высоких температурах и влажности. Это позволяет снизить скорость разрушения цементного камня и улучшить его эксплуатационные свойства [56, 57]. Исследования В.Б. Ратинова, Т.И. Розенберга, Н.М. Рубининой подтверждают, что продолжительность гидратации и рекристаллизации оказывает влияние на термическую стабильность цементного камня [58]. Чем дольше процессы гидратации и фазообразования, включая растворение контактов между частицами гидратных фаз, тем позднее начинается термическая деструкция [56, 57].

При повышении температуры и влажности происходит увеличение пористости и газопроницаемости, что связано с растворением связей между частицами и образованием новых гидратных фаз. В результате происходит снижение прочности материала [57]. Одной из ключевых причин, объясняющих низкую прочность цементного камня, который твердеет при температурах выше 100 °С, заключается в формировании основного связующего компонента - двухосновного гидросиликата кальция  $C_2SH(A)$  который обычно обладает невысокой механической прочностью [59-61]. При более низких температурах, основной гидратной фазой цементного камня без минеральных добавок является двухосновной волокнистый гидросиликат кальция  $C_2SH_2$ , который придает цементной матрице высокую механическую прочность [60-62].

При температурах от 60 до 80 °С и выше, гидросульфоалюминаты кальция, имеющие игольчатую или пластинчатую структуру и выполняющие роль армирующего компонента в цементном материале, разлагаются, образуя кубические гидроалюминаты кальция, которые обладают слабыми связующими свойствами. Этот процесс оказывает влияние на термовлажностную коррозию цементного камня [59, 63]. Повышенное содержание алюминатной фазы в портландцементе негативно сказывается на его начальной механической прочности и термостойкости, поэтому ограничение содержания трехкальциевого алюмината в термостойких цементах и контроль содержания гипса становятся важными мерами [60, 62].

Гидроалюминатные фазы обладают большей кристаллической активностью по сравнению с гидросиликатными, поэтому в искусственных связующих материалах, применяемых при повышенных температурах, необходимо ограничивать содержание

оксида алюминия [62].

Гидроксид кальция, наиболее кристаллизационно активный из гидратов цементного камня, обладает высокой равновесной растворимостью в воде по сравнению с алюмо- и кремнекислородными анионами, входящими в состав гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Это создает условия для предпочтительного выщелачивания гидроксида кальция в процессе водо- и влагообмена цементных материалов, что влияет на их механические характеристики и стабильность со временем [63-65].

Поэтому для контроля и улучшения свойств цементных материалов важно учитывать роль гидроалюминатных и гидросиликатных фаз в формировании связующих соединений и оптимизировать их содержание в матрице [20, 66-67].

Для обеспечения максимальной термостойкости цементного камня, требуется снизить основность гидросиликатов кальция с 1,5-2 до значений 0,8-1. Это может быть достигнуто через добавление к цементу тонкодисперсного песка [16]. Однако, при снижении основности до 1,8, добавление кремнеземистых пород не даёт желаемого эффекта, поскольку образующиеся двухосновные гидросиликаты кальция всё равно обладают высокой растворимостью и кристаллизационной способностью. Минимальная дозировка добавки кремнеземистых пород должна составлять не менее 20-30 %, чтобы достичь основности гидросиликатов кальция, близкой к 1.

В исследованиях В.И. Бабушкина, В.С. Данюшевского, Д.Ф. Новохатского и В.М. Кравцова было подробно изучено влияние фазового состава продуктов гидратации на эксплуатационные свойства цементного камня [15, 68-69]. Основным фактором является предотвращение фазовых превращений гидросиликатов кальция, которые играют важную роль в цементном камне в процессе эксплуатации. Для достижения этой цели необходимо подобрать состав вяжущего материала так, чтобы гидросиликаты кальция, стабильные с термодинамической точки зрения в данной среде, образовывались без промежуточных фазовых превращений. Этот подход обеспечивает долгосрочную устойчивость физико-механических характеристик цементного камня в течение времени.

Для выбора составов вяжущих материалов для различных условий твердения, можно проводить расчеты термодинамических эффектов реакций гидратации.

Например, в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при температуре 120-180 °С первичным продуктом является хорошо закристаллизованный гидросиликат  $\text{C}_2\text{SH(A)}$ . Однако, он как правило, формирует цемент с пониженным качеством. Но в смесях с основностью меньше двух, благодаря взаимодействию гидросиликата  $\text{C}_2\text{SH(A)}$  с избыточной кремнекислотой, образуются более стабильные гидросиликаты с меньшей основностью в данных условиях.

Однако даже в менее основных составах отношение  $\text{C/S}$  ниже 0,6 обычно не наблюдается. Исходя из этого, у специалистов есть разногласия относительно соотношения между кальцием и кремнием в гидросиликатах, которые образуются при использовании различных составов. Некоторые специалисты по тампонажным технологиям считают, что для получения гидросиликатов кальция низкой основности, которые термически устойчивы при повышенных температурах, нужно использовать смеси, содержащие большой избыток кремнезема, доводя отношение  $\text{C/S}$  до 0,3-0,4. Однако другие исследователи утверждают, что в оптимальных составах тампонажных смесей отношение  $\text{C/S}$  должно составлять 0,6-0,8 и что отрицательное влияние образования низкоосновных гидросиликатов кальция группы  $\text{CSH(B)}$  и ксонотлита через образование  $\text{C}_2\text{SH(A)}$  не очевидно [15]. Некоторые исследования говорят о том, что одностадийный синтез гидросиликатов кальция может быть более эффективным, но не приводятся убедительные данные, подтверждающие это утверждение [69]. В России проблема получения термостойких тампонажных материалов решена применением доменных гранулированных шлаков в качестве вяжущего вещества, что позволяет варьировать характеристики тампонажных растворов в широких пределах путем добавления различных минеральных добавок в смесь с кварцевым песком [70].

В настоящее время происходит рост использования высокофункциональных бетонов, содержащих большое количество вяжущих веществ, минеральных наполнителей и суперпластификаторов. Эти бетоны обладают уникальными свойствами, что позволяет использовать их в строительстве инфраструктурных объектов, которые могут быть подвержены воздействию горячей воды или пара на протяжении длительного промежутка времени. Следует отметить, что такие инновации в строительной отрасли имеют потенциал повысить долговечность и

надежность инфраструктурных сооружений, что является важным аспектом для обеспечения безопасности и комфорта в жизни граждан. Это также способствует более эффективному использованию ресурсов и снижению негативного воздействия на окружающую среду. Однако, несмотря на все преимущества, бетоны с повышенным содержанием активных микронаполнителей и суперпластификаторов, таких как микрокремнезем, могут вызвать резкое падение прочности при воздействии температурно-влажностных условий. Это явление необходимо учитывать при использовании таких бетонов, чтобы не допустить непредвиденных разрушений конструкций.

Поэтому, для повышения долговечности и уменьшения затрат на ремонт и замену конструкций в будущем, необходимо проводить дальнейшие исследования, направленные на изучение механизмов деструкции бетона в условиях повышенных температур и влажности. Это позволит разработать меры по предотвращению разрушений и улучшению качества бетонных конструкций.

### **1.3 Минеральные наполнители для повышения термовлажностной стойкости материалов на цементной основе**

В данном разделе приведен обзор литературных источников по повышению термовлажностной стойкости цементных систем в тампонажной отрасли при помощи минеральных наполнителей.

Одним из ключевых факторов, способствующих повышению устойчивости цементного камня к высоким температурам, заключается в снижении основности гидросиликатов кальция с 1,5-2 до 0,8-1, что существенно снижает их растворимость в воде [71]. Это важное условие обуславливает улучшение термостойкости цементного состава при добавлении кварцевого песка. Зарубежные эксперты рекомендуют внесение измельченной силикатной муки в портландцемент для эффективного повышения термостойкости. Чтобы достичь оптимальных результатов, рекомендуется добавлять не менее 30 % муки, и при этом 40 % считается наиболее эффективным показателем. Цементный камень, усиленный кварцевой мукой, способен выдерживать температуры до 200 °С благодаря своей улучшенной

термостойкости, а состав с 30 % кварцевого песка даже способен выдержать температуры до 315 °С [71].

Исследования специалистов из разных стран, включая советских ученых, подтверждают, что зола, выбрасываемая тепловыми электростанциями, эффективно улучшает термостойкость цементного камня [20, 58, 66, 72-81]. Этот факт также сопровождается увеличением прочности материала, как было экспериментально доказано [20, 66, 79]. Кроме того, стекловидные активные минеральные добавки, такие как туф и трасс, оказывают положительное воздействие на термостойкость портландцемента.

Существующие литературные данные о воздействии активных минеральных добавок осадочного происхождения, таких как опока, трепел, диатомит, и техногенной аморфной кремнекислоты, например, силикагеля, представляют разнородные результаты. Это может быть связано с различным составом и степенью метаморфизма осадочных пород, и, следовательно, разным химическим свойством кремнезема в них. В этом контексте, как компоненты для создания термостойких смесей, они не всегда так эффективны, как кварцевый песок, зола, туфы или трасс и так далее. Именно поэтому пуццолановые портландцементы не получили широкого распространения как материалы, устойчивые к высоким температурам [75, 77, 79-81].

При рассмотрении причин, почему аморфные виды кремнезема, такие как диатомит, трепел, опока и силикагель, не проявляют благоприятного влияния на повышение термостойкости цементного камня, как кварц, следует учитывать несколько факторов. Во-первых, гидратные фазы, образующиеся из аморфных минеральных добавок, менее кристаллические и более растворимы, чем продукты взаимодействия извести с кварцем. Во-вторых, состав гидратных фаз, образующихся из аморфной кремнекислоты, менее однороден, чем из кварца, из-за несовершенной структуры кремнекислоты. В-третьих, добавление диатомита и других разновидностей аморфной кремнекислоты, в отличие от кварца, увеличивает водопотребление суспензий, приводит к увеличению пористости цементного камня и росту коэффициента диффузии. Кроме того, процессы гидратации и формирования фаз в цементе происходят быстрее при использовании аморфной кремнекислоты по сравнению с кварцем. Все это объясняет, почему аморфные виды кремнезема не

являются наилучшим выбором для повышения термостойкости цементного камня, хотя при определенных условиях их использование может быть оправданным [74, 77, 82].

Для достижения желаемых характеристик цементного камня в термовлажностных условиях предпочтительны метаморфизованные разновидности активных минеральных добавок, полученных из техногенных или осадочных источников и содержащих кремнекислоту, перешедшую в опаловидную или стекловидную форму. В этом отношении предпочтительнее использование опоки как добавки для высокотемпературных цементов по сравнению с силикагелем, диатомитом или треплом, так как опока является более плотной породой [58, 77]. Содержание алюминатных минералов в таких высокоактивных минеральных добавках может значительно варьироваться, поэтому целесообразно выбирать разновидности с минимальным содержанием оксида алюминия [58, 77, 82-83].

Для создания стойких цементных материалов, применяемых в строительных работах при высоких температурно-влажностных воздействиях, важно уделить внимание основным направлениям исследований по минеральным добавкам. Одним из ключевых требований является увеличение объема добавляемой минеральной компоненты, который должен составлять от 30 % до 50 % от общей массы смеси. В России, в частности, проблема производства термостойких тампонажных материалов успешно решена путем использования доменных гранулированных шлаков в качестве связующего вещества, в сочетании с кварцевым песком и другими минеральными добавками, которые позволяют регулировать плотность и другие характеристики растворов в широком диапазоне [16, 82, 84-87]. Однако стойкость цементных материалов в условиях эксплуатации инфраструктурных объектов требует отдельного рассмотрения.

Снижение основности гидросиликатов кальция с 2 до 1-0,8 приводит к уменьшению их растворимости и соответствующему повышению термостойкости цементного камня, тогда как снижение основности лишь до 1,5-1,8 оказывается неэффективным, поскольку образующиеся в этом случае гидросиликаты (особенно  $C_2SH(A)$ ) сохраняют высокую растворимость и кристаллизационную активность, что объясняет недостаточность введения 10-15% кремнеземистых пород (включая глины)

для повышения термостойкости и обуславливает необходимость применения минимальной дозировки 20-30 %, обеспечивающей достижение оптимальной основности гидросиликатов около 1.

При разработке минеральных добавок для создания облегченного термостойкого тампонажного цементного камня ключевыми направлениями являются: необходимость введения добавок в значительных количествах (30-50 % от массы смеси), при этом использование бентонита в таких пропорциях приводит к недопустимо высокому повышению водопотребности суспензий до 1-1,5, что диктует выбор в пользу малопластичных запесоченных глиносодержащих пород с максимально дисперсной песчаной фракцией, к которым относятся суглинки, лессовые породы, грубодисперсные высококремнеземистые гидрослюдистые глины и супеси [3].

Вышеизложенные теоретические положения дают научное обоснование специфике термовлажностного воздействия.

#### **1.4. Процессы старения цементного камня и их регулирование**

В работе П.А. Ребиндера [88] отмечается, что цементный камень представляет собой термодинамически неустойчивую систему. Это обусловлено тем, что области коагуляционных и кристаллизационных контактов, особенно подверженные механическим нагрузкам, обладают повышенной растворимостью в жидкой фазе по сравнению с более крупными свободно растущими частицами. В результате возможно растворение первых и последующий рост вторых за их счет, что особенно выражено при высоких температурах. Данный процесс приводит к старению цементного камня и ухудшению его эксплуатационных свойств. При нормальных температурах эти изменения происходят крайне медленно и занимают десятилетия. Однако в условиях цементных колец нефтяных и газовых скважин, где температура обводненной среды может составлять 80–250 °С, старение материала начинается уже через 1–3 месяца [79, 81].

Движущей силой «старения» материала служат энергетические процессы [78].

Устойчивость структуры цементирующей матрицы зависит от свободной поверхностной энергии, которая определяется минералогическим составом, морфологией и размером частиц новообразований. Различия в устойчивости частиц разного фазового состава и размера стимулируют эволюцию структуры цементирующего материала. К основным процессам эволюции структуры цементного камня в зависимости от условий эксплуатации относят [17, 70, 73]:

1. дальнейшее образование гидросиликатов кальция и других соединений за счет гидратации клинкерных компонентов;
2. старение — рекристаллизация цементирующих веществ и геля в стабильные формы;
3. удаление или поглощение свободной, капиллярной и адсорбционной воды;
4. изменение минералогического состава при взаимодействии гидратов с химическими веществами;
5. преобразование продуктов разложения цементирующих веществ (дегидратация, кристаллизация гелей, переход в стабильные формы).

Термодинамическая направленность этих изменений связана со стремлением системы к минимуму свободной энергии. Такие преобразования реализуются через структурные превращения, которые могут быть самопроизвольными (без внешнего воздействия) или принудительными (под влиянием физико-химических факторов среды) [64].

Самопроизвольные изменения включают формирование новообразований и их рекристаллизацию в более стабильные формы. Выделяют три стадии рекристаллизации [89]:

1. первичная — образование новых недеформированных кристаллов, поглощающих искаженные;
2. собирательная — рост недеформированных зерен за счет друг друга, увеличивающий их средний размер;
3. вторичная — избирательный рост отдельных кристаллов, приводящий к неоднородной структуре.

Рекристаллизация повышает термодинамическую устойчивость в связи с тем, что

собираетельная и вторичная стадии уменьшают общую поверхность границ между зернами, а первичная — снижает деформационные искажения. Эти процессы изменяют структурные характеристики и свойства материала. Принудительные процессы зависят от условий окружающей среды. Совместное действие самопроизвольных и принудительных процессов переводит материал из высокоэнергетического состояния в более стабильное, что может как улучшать, так и ухудшать его свойства [89-90].

Рекристаллизация («перегонка») часто накладывается на другие процессы. Старение начинается с момента появления первых новообразований. На ранних стадиях, при малом количестве частиц и высоком пересыщении раствора, преобладает кристаллизация. По мере накопления цементирующего вещества роль рекристаллизации возрастает и в итоге процесс сводится к "старению" частиц. Обычно он протекает медленнее, чем кристаллизация, но в некоторых случаях их скорости сопоставимы. Рекристаллизация увеличивает размер зерен, устраняет дефекты и повышает термодинамическую устойчивость, постепенно затухая со временем.

В работе [91] предложено математическое обоснование скорости рекристаллизации кристаллических образований. Исследователи называют основной причиной деструкции собираетельную рекристаллизацию, скорость которой описывается уравнением [89-90, 92]:

$$\frac{dr}{d\tau} = 2D * \frac{M*\sigma}{\rho RT} c \left( \frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \frac{1}{r} \quad (1.1)$$

где  $r$  - радиус растущего кристалла, нм;  $\tau$  - время, с;  $D$  - коэффициент диффузии ионов, из которых состоит вещество,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $M$  - молекулярная масса, г/моль;  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе раздела кристалл-среда, Дж·м/моль;  $\rho$  - плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $R$  - газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  - температура, К;  $c$  - растворимость рекристаллизующихся частиц;  $\bar{r}$  - средневзвешенный радиус полидисперсного материала, который претерпевает рекристаллизацию, нм.

При наличии коагуляционных и кристаллизационных контактов, особенно под нагрузкой, скорость рекристаллизации возрастает. Свободная энергия сростка превышает энергию изолированных кристаллов на величину  $\Delta G$  [89-90]. Поскольку

гидраты вяжущих относятся к слаборастворимым соединениям, их активность приблизительно равна растворимости ( $a \sim c$ ), то разница в растворимости между изолированными и сросшимися кристаллами выражается уравнением:

$$\Delta G = \frac{VP^2}{2N} \quad (1.2)$$

где  $V$  - объем сросшейся зоны кристаллов,  $\text{нм}^3$ ;  $P$  - внутреннее напряжение в зоне срастания, Па;  $N$  - модуль сдвига сrostка, Па.

Растворимость вещества связана со свободной энергией соотношением:

$$\Delta G = RT \ln a \quad (1.3)$$

где  $a$  - активность ионов раствора.

С учетом малой растворимости гидратных фаз, когда активность близка к растворимости ( $a \sim c$ ), разность растворимостей изолированных и сросшихся кристаллов принимает вид:

$$\Delta c = \exp \frac{VP^2}{2NRT} \quad (1.4)$$

Растворимость сrostка  $c_{\text{ср}}$  равна:

$$c = c_{\text{из}} + \exp \frac{VP^2}{2NRT} \quad (1.5)$$

Зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается уравнением:

$$D_T = D_0 \exp(-E/RT) \quad (1.6)$$

где  $E$  – энергия активации диффузии, Дж/моль.

Преобразованное уравнение (1.1) линейной скорости роста кристаллов в процессе рекристаллизации с использованием приведенных формул приобретает вид [91]:

$$\frac{dr}{d\tau} = 2 * \frac{M * \sigma}{\rho RT} * D_0 * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(c_{\text{из}} + \exp \frac{VP^2}{2NRT}\right) * \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r}\right) \frac{1}{r} \quad (1.7)$$

Из уравнения следует, что линейная скорость рекристаллизации сrostка, содержащего коагуляционные и кристаллизационные связи, прямо пропорционально возрастает при увеличении следующих параметров: растворимости частиц, межфазного поверхностного натяжения на границе растущего кристалла и окружающего раствора, коэффициента диффузии, равновесной растворимости изолированных кристаллов, объема зоны срастания, величины внутренних

напряжений в области контакта, а также разницы между радиусом растущих кристаллов и средним размером частиц поликристаллического сростка.

При этом, наблюдается обратная зависимость между скоростью рекристаллизации сростка и такими параметрами, как энергия активации диффузии, модуль сдвига кристаллического сростка и радиус растущих кристаллов – их увеличение приводит к замедлению процесса, тогда как рост температуры вызывает резкое ускорение диффузии и, как следствие, интенсификацию рекристаллизации. Согласно уравнению (1.7), для снижения скорости старения цементного камня в данных условиях необходимо минимизировать поверхностное натяжение на границе «растущие кристаллы-раствор», уменьшить коэффициент диффузии  $D$  и снизить равновесную растворимость гидратов вяжущего вещества – «с».

Известно, что уменьшение основности гидросиликатов кальция с 1,5-2 до 0,8-1 приводит к почти десятикратному снижению их равновесной растворимости в водной среде, что объясняет существенное повышение термостойкости цементного камня при введении кварцевого песка как одного из ключевых модифицирующих компонентов.

Среди гидратных фаз цементного и шлакового камня гидроксид кальция демонстрирует наиболее выраженную кристаллизационную способность, что обусловлено его сравнительно высокой равновесной растворимостью в водной среде в сочетании с исключительно высокой подвижностью гидроксид-ионов, коэффициент диффузии которых значительно превышает аналогичный показатель для более крупных и сложных алюмосиликатных анионов, являющихся структурными компонентами гидросиликатов и гидроалюминатов [91-93]. Введение в цементные растворы замедлителей схватывания, которые формируют адсорбционные оболочки на поверхности частиц вяжущего и их гидратов, приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз между этими частицами и раствором, одновременно создавая препятствия для диффузионного перемещения ионов в пористой структуре цементного камня.

Гидроалюминатные фазы характеризуются более высокой кристаллизационной активностью по сравнению с гидросиликатными [94-95], что обуславливает необходимость строгого ограничения содержания оксида алюминия в составе

вяжущих, используемых для эксплуатации в термовлажностных условиях, с целью предотвращения нежелательных процессов интенсивной кристаллизации [97-102].

### **1.5 Применение ультразвукового метода для контроля структурно-механических свойств бетона**

Бетонные конструкции в процессе длительной эксплуатации подвергаются как естественному старению, так и различным неблагоприятным внешним факторам, не предусмотренным проектной документацией [103-106]. Для объективного анализа их текущего состояния и прогнозирования дальнейшей эксплуатации необходимо учитывать фактические физико-механические характеристики материала, а также выявлять и оценивать параметры имеющихся дефектов [107-110].

В этой связи возникает потребность в проведении многофакторных исследований, включающих детальное визуальное обследование, инструментальные измерения, лабораторный анализ материалов и поверочные расчеты на соответствие проектным требованиям и возможностям дальнейшей эксплуатации [111-115]. Однако реализация таких исследований сопряжена с рядом трудностей, что подчеркивает необходимость разработки и внедрения новых подходов к диагностике деструкции бетона [116-120].

Одним из наиболее эффективных методов для оценки различных характеристик бетона является ультразвуковая диагностика [121-123]. Этот метод широко применяется для контроля прочности [124-126], оценки морозостойкости, выявления структурных дефектов [127-129], анализа трещинообразования [130-132], диагностики последствий воздействия повышенных температур [128], определения водонепроницаемости материала [133-134] и других параметров. Его принцип основан на измерении времени прохождения ультразвуковых волн через бетон: снижение скорости сигнала свидетельствует о развитии микродефектов и изменениях в структуре материала.

Одним из ключевых преимуществ ультразвуковой диагностики является возможность проведения исследований непосредственно на объекте без риска повреждения конструкции [124, 127]. Это делает данный метод востребованным при

обследовании эксплуатационных сооружений, позволяя проводить как разовые проверки, так и регулярный мониторинг состояния бетона.

Нормативные документы, регламентирующие инструментальный контроль, были разработаны еще в середине XX века и в основном ориентированы на проверку прочности сборного бетона и железобетона при их изготовлении на заводах, а также монолитных конструкций в процессе возведения. При использовании методов неразрушающего контроля для оценки фактических характеристик бетона после длительной эксплуатации приходится учитывать ряд допущений [123-124]. Это связано с тем, что под воздействием внешних факторов и эксплуатационных нагрузок однородность материала изменяется даже в пределах одной конструкции, а объем доступной исходной информации оказывается ограниченным.

Поскольку большинство методов неразрушающего контроля (НК), используемых для оценки прочности бетона, являются косвенными, данная характеристика определяется на основе корреляционной зависимости между информационным параметром НК и фактической прочностью бетона. Эта зависимость устанавливается при совместных исследованиях, включающих как разрушающие испытания контрольных образцов на прессе, так и применение методов НК к исследуемым конструкциям [135].

С течением времени характеристики бетона изменяются относительно исходных. В зависимости от состава и условий эксплуатации прочность может как увеличиваться в 1,5–3 раза, так и снижаться из-за воздействия различных неблагоприятных факторов. Ультразвуковой (УЗ) метод позволяет оценить прочность бетона, выявлять внутренние дефекты и определять глубину трещин [129].

Метод сквозного прозвучивания позволяет получить интегральную оценку прочности бетона по всему сечению конструкции, а также выявить скрытые дефекты, способные повлиять на эксплуатационные характеристики сооружения. При поверхностном прозвучивании оцениваемая глубина зависит от характеристик прибора и частоты преобразователей, обычно не превышая 150–300 мм [125]. Для минимизации погрешности измерений, отклонение отдельных значений скорости или времени распространения ультразвука на участке от среднеарифметического значения не должно превышать 2 %.

Специалистами отмечается [134], что при обследовании сооружений в реальных условиях использование ультразвуковых приборов без функции визуализации недопустимо, поскольку это не позволяет корректно отслеживать приход первой продольной волны. При слабом сигнале возможно ошибочное фиксирование последующих волн, что увеличивает риск информационных погрешностей. Кроме того, в условиях поверхностного прозвучивания, где продольные волны подвергаются значительному затуханию, на дисплее прибора могут доминировать поперечные волны с большей амплитудой, регистрируемые пороговыми детекторами.

Однако скорость распространения поперечных волн в бетоне в 1,5–2 раза ниже скорости продольных волн и их природа существенно отличается. В нормативных документах корреляция между прочностью бетона и скоростью ультразвука устанавливается именно для продольных волн.

Ультразвуковые методы диагностики, обладая высокой скоростью проведения измерений и возможностью использования непосредственно на объекте, требуют учета множества факторов, влияющих на точность результатов. К ним относятся уровень влажности, наличие дефектов, присутствие арматуры, неоднородность структуры бетона и условия его эксплуатации.

К настоящему времени вопрос о проведении исследований термовлажностной деструкции бетона с помощью ультразвукового метода малоизучен. Применение этого метода позволит более глубоко изучить особенности фазообразования в цементных системах при повышенных температурах и влажности, и выявить новые принципы повышения термовлажностной стойкости бетонных изделий и конструкций. При этом определяется не механическая прочность, а интегральная характеристика, характеризующая комплекс структурно-механических свойств материала: прочность, пористость, трещинообразование, внутреннее напряжение структуры и т.д. В этой связи применение импульсного ультразвукового метода при исследовании термовлажностной коррозии является весьма перспективным.

Таким образом, анализируя вышеизложенное, была разработана декомпозиция дизайна исследования, которая включает следующие этапы:

- исследование деградации цементного камня в условиях повышенной

температуры и влажности;

- изучение влияния минеральных наполнителей и заполнителей различной степени кристалличности на термовлажностную коррозию цементных систем;
- исследование термовлажностной коррозии мелкозернистого бетона на основе заполнителей из кварцитопесчаника и гранита;
- разработка состава бетона, стойкого к термовлажностной коррозии.

## 1.6 Выводы по главе 1

1. Из информации, приведенной в литературных источниках следует, что длительная эксплуатация бетонных изделий и конструкций в термовлажностных условиях приводит к значительному ухудшению физико-механических свойств, включая снижение прочности, рост пористости и ускоренное разрушение. Это особенно критично для объектов энергетической инфраструктуры (градирни, гидроэлектростанции, деривационные туннели), где температура может превышать 80°C, а влажность достигает 100 %. Несмотря на важность проблемы, механизмы термовлажностной коррозии остаются малоизученными, что требует дополнительных исследований.

2. Специалистами по тампонажным материалам показано, что для минимизации термовлажностной коррозии цементного камня целесообразно использовать минеральные добавки с высокой степенью кристалличности (кварц), которые обеспечивают более стабильные гидратные фазы по сравнению с аморфными формами кремнезёма (трепел, диатомит). Однако существует принципиальное различие между строительными бетонами и тампонажными материалами и технологиями их производства. В этой связи актуальна проблема разработки термовлажностостойких бетонов и поиск наполнителей и заполнителей, способствующих повышению долговечности бетона, эксплуатирующихся в термовлажностных условиях.

3. Ультразвуковые методы являются перспективным инструментом для оценки структурных изменений в бетоне при термовлажностной коррозии, позволяя фиксировать снижение скорости распространения волн из-за роста пористости и

трещинообразования. При этом необходима разработка новых подходов к применению и интерпретации результатов неразрушающего контроля испытуемых в термовлажностных условиях бетонных образцов для аутентичной корреляции между ультразвуковыми параметрами и структурно-механическими характеристиками.

4. Из анализа опубликованных в научно-технической литературе результативных данных отечественных и зарубежных ученых следует, что исследования в области долговечности бетонных конструкций при длительном воздействии горячей воды представляют собой важное направление в строительном материаловедении, которое требует дальнейшего развития и углубленного изучения. Повышение научной базы в этой области позволит разработать более эффективные методы защиты и улучшения стойкости бетонных конструкций в условиях экстремальных воздействий.

## 2 ПРИМЕНЯЕМЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

Исследования проводились в лабораториях кафедры «Строительного материаловедения, изделий и конструкций» и на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова, с использованием оборудования Центра коллективного пользования.

### 2.1 Применяемые методы исследований

Физико-механические свойства образцов бетона нормального и термовлажностного твердения исследовались с использованием сертифицированного испытательного оборудования. Методики испытаний были выбраны с учетом рекомендаций по контролю качества и требований нормативных документов для строительных материалов [136].

Для измерения удельной поверхности тонкодисперсных компонентов использовался прибор дисперсионного анализа ПСХ-10а (рисунок 2.1). В приборе применяется метод газопроницаемости по Козени и Карману через слой предварительно уплотненного материала в соответствии с ГОСТ [137]. Прибор позволяет проводить измерения удельной поверхности в диапазоне от 10 до 6000 м<sup>2</sup>/кг, а также определять средний размер частиц в пределах от 0,1 до 250 микрон.



**Рисунок 2.1** – Прибор ПСХ-10а для измерения удельной поверхности тонкодисперсных материалов

Сроки схватывания и нормальную плотность определяли с использованием

прибора Вика (ГОСТ 24544-2020) [138].

Для анализа минерального состава сырьевых компонентов и цементной матрицы бетона использовали метод рентгенофазового анализа (РФА).

Основной принцип метода заключается в анализе дифракционной картины с помощью прибора и сопоставлении отражений с установленными параметрами кристаллических фаз [136]. Для рентгенофазового анализа исследуемых образцов использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9900 Work Station (см. рисунок 2.2). Этот прибор оснащён встроенной системой дифракции, охватывающей диапазон двойных углов  $2\theta$  от 4 до  $56^\circ$ , с применением трубки с Cu-анодом.



**Рисунок 2.2** – Рентгено-флуоресцентный спектрометр серии ARL 9900 WorkStation

Для идентификации гидратных фаз цементного камня, твердевшего в нормальных и термовлажностных условиях, использовали дифференциально-термический анализ (ДТА). Исследования проводились на синхронном термоанализаторе «STA 449 F1 Jupiter NETZSCH», который включает термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) (рисунок 2.3).

Для исследования микроструктуры образцов, подвергнутых твердению в нормальных условиях и при повышенных температурах и влажности, использовали растровый электронный микроскоп Tescan Mira 3 (рисунок 2.4). В основе прибора лежит трехлинзовая электронная оптика. При анализе структуры, а также физических и химических свойств исследуемых образцов применялись программы автоматической обработки изображений, полученных с помощью РЭМ [136]. Эти программы позволяют получать практически все морфологические показатели микроструктуры. Технические параметры РЭМ приведены в таблице 2.1.



**Рисунок 2.3** – Термоанализатор STA 449 F1 Jupiter NETZSCH

**Таблица 2.1** – Технические характеристики РЭМ Tescan Mira 3

Наименование показателя	Значение
Источник электронов	Автоэмиссионный катод Шоттки высокой яркости.
Разрешение. Режим высокого вакуума (In-Beam SE)	3.5 нм при 1 кэВ
Разрешение. Режим высокого вакуума (SE типа ET)	1.2 нм при 30 кэВ
Разрешение в режиме низкого вакуума (BSE)	2.0 нм при 30 кэВ, детектор
Разрешение в режиме низкого вакуума (LVSTD)	1.5 нм при 30 кэВ, детектор
Увеличение	от $\times 4$ до $\times 1\,000\,000$ раз
Диапазон энергий электронного пучка, падающего на образец	от 200 эВ до 30 кэВ
Ток пучка электронов	от 2 пА до 100 нА
В режиме высокого вакуума	$< 1 \times 10^{-3}$ Па



**Рисунок 2.4** – Сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira 3

Испытание образцов на прочность при изгибе и сжатии проводилось в соответствии с ГОСТ 24544-2020 и ГОСТ 18105-2018 [138-139] с использованием лабораторного гидравлического пресса ПГМ-100МГ4, с максимальным пределом

нагрузки 100 кН (рисунок 2.5). Образцы размерами 2,5х2,5х10 см и 3х3х3 см, подвергали периодическим испытаниям на прочность в сроки 1, 3, 6 и 12 мес. Твердение образцов каждого состава осуществлялось в водной среде при температуре 20 и 80 °С.



**Рисунок 2.5** – Лабораторный гидравлический пресс ПГМ-100МГ4

Для контроля скорости распространения ультразвука при поверхностном прозвучивании образцов бетона размером 4х4х16 см применяли ультразвуковой дефектоскоп неразрушающего воздействия ПУЛЬСАР-2.2 (рисунок 2.6).



**Рисунок 2.6** – Ультразвуковой дефектоскоп неразрушающего воздействия ПУЛЬСАР-2.2

Для достижения однородной консистенции бетонных смесей использовался лабораторный планетарный двухскоростной смеситель МИКС-Ц (рисунок 2.7).



**Рисунок 2.7** – Лабораторный планетарный двухскоростной смеситель МИКС-Ц

Для твердения образцов бетона в воде с постоянной температурой 80 °С использовалась баня лабораторная LOIP LB-163 (рисунок 2.8).



**Рисунок 2.8** – Баня лабораторная LOIP LB-163

Сырьевые компоненты, используемые в исследованиях, подвергались измельчению путем дробления и помола с использованием щековой лабораторной дробилки Вибротехник ЩД-6 (рисунок 2.9).



**Рисунок 2.9** – Лабораторная щековая дробилка Вибротехник ЩД-6

Уплотнение бетонных образцов осуществлялось на лабораторной виброплощадке СМЖ-435А в течении 60 сек (рисунок 2.10).



**Рисунок 2.10** – Лабораторная виброплощадка СМЖ-435А

Активность минеральных компонентов определяли по количеству поглощенного СаО (метод Запорожца) [140]. Перемешивание минеральных заполнителей и наполнителей осуществлялось на универсальном орбитальном шейкере LOIP LS-110 (рисунок 2.11).



**Рисунок 2.11** – Универсальный орбитальный шейкер LOIP LS-110

## 2.2 Применяемые материалы

При изготовлении бетонных образцов в качестве вяжущего применялся портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ЗАО «Осколцемент» (г. Старый Оскол), соответствующий требованиям ГОСТ 30108-2016 [141]. Характеристики портландцемента представлены в таблице 2.2.

**Таблица 2.2** – Характеристики портландцемента типа ЦЕМ I 42,5Н

Наименование показателя	Регламентированные значения согласно НД	Фактические значения
<b>Физико-механические и химические показатели цемента</b>		
Прочность цемента на сжатие в возрасте 2 суток, МПа	не менее 10	22,3
Прочность цемента на сжатие в возрасте 28 суток, МПа	42,5-62,5	56,2
Коэффициент вариации активности за предшествующие 3 месяца, %		3,5
Начало схватывания, мин	Не ранее 60	230
Нормальная плотность цементного теста, %	-	26,0
Признаки ложного схватывания	-	нет
Содержание оксида серы (IV) SO <sub>3</sub> , %	не более 3,5	2,93
Массовая доля для щелочных оксидов (Na <sub>2</sub> O и K <sub>2</sub> O) в пересчете на Na <sub>2</sub> O, %	-	0,59
Содержание оксида магния в цементе, %	не более 5	0,80
<b>Химико-минералогические показатели клинкера</b>		
Содержание оксида магния MgO, %	не более 5	0,96
Трехкальциевый силикат (C <sub>3</sub> S), %	-	61,59
Двухкальциевый силикат (C <sub>2</sub> S), %	-	14,2
Трехкальциевый алюминат (C <sub>3</sub> A), %	-	6,83
Четырехкальциевый алюмоферрит (C <sub>4</sub> AF), %	-	13,73
Массовое отношение оксида кальция к оксиду кремния, %	Не менее 2	3,10

В качестве заполнителей использовались:

1) Мелкий полифракционный кварцевый песок производства ООО «Формматериалы» Подгоренского месторождения Воронежской области с насыпной плотностью  $\rho_{н(неуп)}=1315$  кг/м<sup>3</sup>, истинной плотностью  $\rho_{ист}=2650$  кг/м<sup>3</sup>, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ» [142]. Гранулометрический состав полифракционного кварцевого песка представлен в таблице 2.3.

**Таблица 2.3** – Гранулометрический состав песка

№ сита	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	<0,16
Частные остатки, %	-	-	14,48	43,21	39,74	2,57
Полные остатки, %	-	-	14,48	57,69	97,43	100

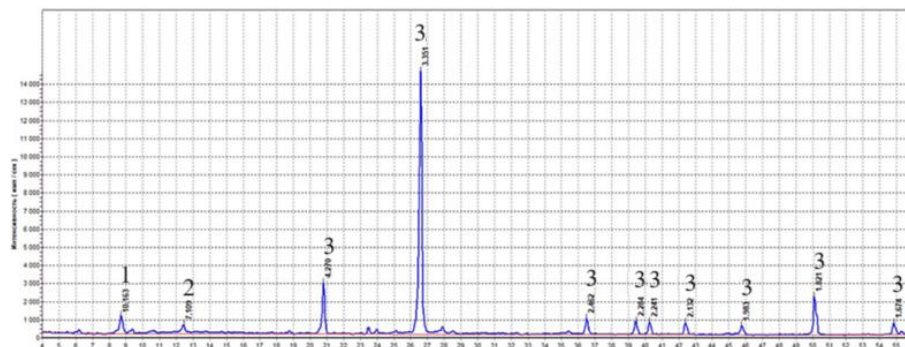
2) Крупный полифракционный кварцевый песок производства ООО «Евростройкомплект», Донецкого месторождения, Ростовская область, с насыпной плотностью в неуплотненном состоянии  $\rho_{н(неуп)}=1479$  кг/м<sup>3</sup>, истинной плотностью  $\rho_{ист}=2671$  кг/м<sup>3</sup>, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ» [142]. Гранулометрический состав полифракционного кварцевого песка крупной фракции представлен в таблице 2.4.

**Таблица 2.4** – Гранулометрический состав песка крупной фракции

№ сита	1,25	0,63
Частные остатки, %	56,66	43,34
Полные остатки, %	56,66	100

3) Отсев дробления кварцитопесчаника и продукт дробления кварцитопесчаника Лебединского месторождения с использованием лабораторной щековой дробилки, характеризуются истинной плотностью, равной  $\rho_{ист}=2700$  кг/м<sup>3</sup>, и насыпной плотностью в неуплотненном состоянии, составляющей  $\rho_{н(неуп)}=1413$  кг/м<sup>3</sup>. Гранулометрический состав отсева дробления кварцитопесчаника и мелкого заполнителя из кварцитопесчаника, полученного на лабораторной щековой дробилке приведены в таблицах 2.5-2.6. Рентгенофазовый анализ заполнителя из кварцитопесчаника представлен на рисунке 2.11.

Основным минералом данного заполнителя, относящегося к метаморфическому генезису, является кварц, содержание которого составляет около 86,24 % (таблица 2.7).



**Рисунок 2.11** – Рентгенограмма кварцитопесчаника: 1 – мусковит ( $d=10,03; 4,52; 3,34; 2,86; 2,32... \text{Å}$ ); 2 – хлорит ( $d=7,50... \text{Å}$ ); 3 – кварц ( $d=4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 2,231; 1,975; 1,813; 1,668... \text{Å}$ )

Физико-механические свойства кварцитопесчаника приведены в таблице 2.5.

**Таблица 2.5** – Физико-механические характеристики кварцитопесчаника

Свойства	Показатель
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	2630
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2600
Пористость, %	0,9
Пустотность, %	46
Прочность, МПа	283,3
Коэффициент размягчения	0,92
Водопоглощение	0,09
Лещадность, %	33 %
Марка по дробимости	1200

Зерновой состав отсева дробления кварцитопесчаника и мелкого заполнителя из кварцитопесчаника, полученного на лабораторной щековой дробилке приведены в таблицах 2.6-2.7.

**Таблица 2.6** – Гранулометрический состав отсева дробления кварцитопесчаника (ОДКВП)

№ сита	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	<0,16
Частные остатки, %	51,7	12,36	18,86	8,29	7,32	1,47
Полные остатки, %	51,7	64,06	82,92	91,21	98,53	100

**Таблица 2.7** – Гранулометрический состав мелкого заполнителя из кварцитопесчаника

№ сита	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	<0,16
Частные остатки, %	26,2	14,17	15,23	23,27	19,47	1,66
Полные остатки, %	26,2	40,37	55,6	78,87	98,34	100

Химический состав кварцитопесчаника приведен в таблице 2.8.

**Таблица 2.8** – Химический состав кварцитопесчаника

Содержание оксидов, масс. %									
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
86,24	0,27	2,39	2,16	1,58	0,89	1,34	0,69	0,11	0,06

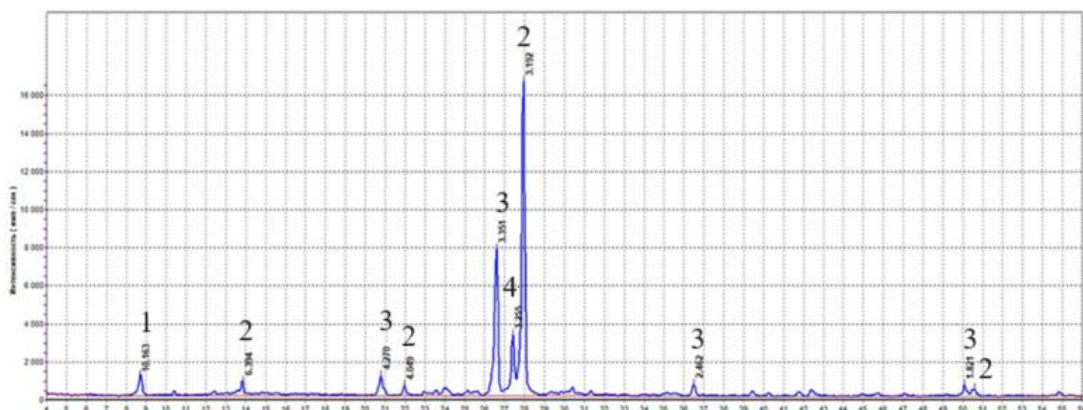
4) Гранитный щебень АО «Павловск-Неруд» (г. Воронеж). Физико-механические характеристики щебня (таблица 2.9) соответствуют ГОСТ 32495–2013 [143]. Гранулометрический состав гранитного щебня представлен в таблице 2.10. Рентгенофазовый анализ заполнителя из гранитного щебня представлен на рисунке 2.12.

**Таблица 2.9** – Физико-механические свойства гранита АО «Павловск Неруд»

Показатель	Значение
Насыщенная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1452
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	2630
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2600
Пористость, %	0,9
Пустотность, %	46
Прочность, МПа	283,3
Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	39,00
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	0,50
Содержание глины в комках, %	0,00
Содержание зерен слабых пород, %	0,50
Коэффициент размягчения	0,92

## Продолжение таблицы 2.9

Водопоглощение	0,09
Лещадность, %	33
Марка щебня по дробимости	1200
Марка по морозостойкости	F50
Устойчивость структуры щебня против всех видов распада, %	0,77



**Рисунок 2.12** – Рентгенограмма гранита: 1 – биотит ( $d=9,92; 3,37; 2,53; 2,02... \text{Å}$ ); 2 – хлорит ( $d=7,50... \text{Å}$ ); 2 – ортоклаз ( $d=6,44; 4,02; 3,33; 3,183... \text{Å}$ ); 3 – кварц; 4 – микроклин ( $d=3,22... \text{Å}$ )

**Таблица 2.10** – Гранулометрический состав гранитного щебня

№ сита	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	<0,16
Частные остатки, %	42,31	16,72	13,24	9,28	17,31	1,14
Полные остатки, %	42,31	59,03	72,27	81,55	98,86	100

Химический состав дробленого гранита приведен в таблице 2.11.

**Таблица 2.11** – Химический состав гранита

Содержание оксидов, масс. %											
п.п.п	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
0,24	3,82	1,57	15,59	63,57	4,65	2,90	0,62	0,094	6,31	0,21	0,03

В качестве наполнителей использовались:

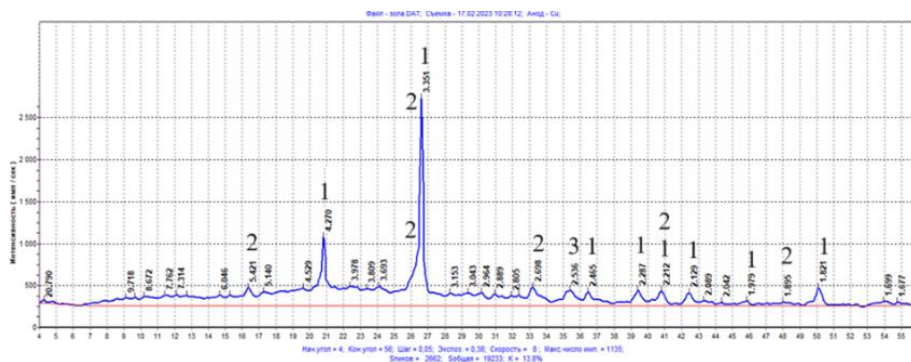
- 1) тонкодисперсный кварц с удельной поверхностью 4000 см<sup>2</sup>/г;

2) зола-унос Смоленской ГЭС. Химический состав золы-унос Смоленской ГЭС представлен в таблице 2.13. Рентгенофазовый анализ наполнителя из золы представлен на рисунке 2.13;

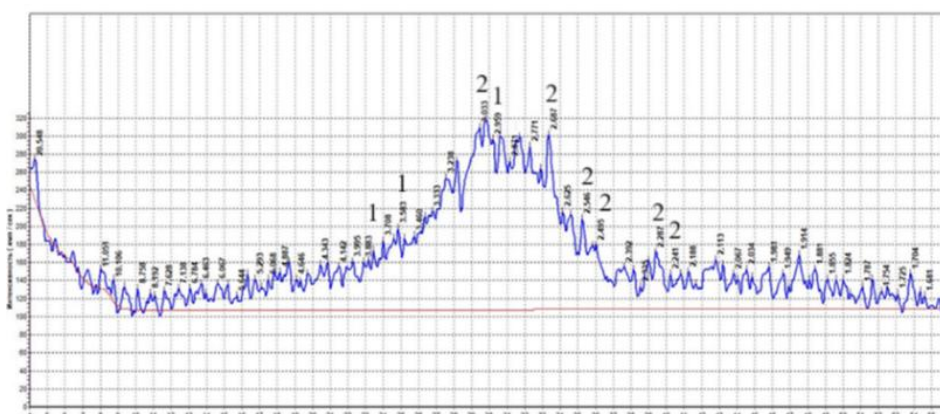
3) шлак доменный гранулированный Новолипецкого металлургического комбината. Применяемый шлак доменный гранулированный удовлетворяет требованиям ГОСТ 3476-2019 [144]. Основные показатели и химический состав шлака доменного гранулированного приведены в таблице 2.14. Рентгенофазовый анализ доменного гранулированного шлака представлен на рисунке 2.14.

**Таблица 2.13** – Химический состав золы Смоленской ГЭС

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ППП
9,18	19,60	7,41	58,30	1,14	0,05	0,74	0,12	0,61	0,8	1,82



**Рисунок 2.13** – Рентгенограмма золы-унос: 1- кварц (SiO<sub>2</sub>); 2 – магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>);  
3 – муллит (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)



**Рисунок 2.14** – Рентгенограмма шлака: 1- волластонит (Ca<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)); 2 – мелилит (Ca<sub>2</sub> (Al, Mg, Si) Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

**Таблица 2.14** – Химический состав доменного гранулированного шлака АО «Новолипецкий металлургический комбинат»

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	ппп
40,08	7,5	0,51	41,66	9,3	0,45	0,63	0,45

В качестве суперпластификатора использовали «Полипласт ПК тип S» на основе поликарбоксилатных эфиров (ТУ №20.59.59-098-58042865-2022) производства ООО «Полипласт-Сибирь». Рекомендуемый диапазон дозировок «Полипласта ПК тип S» в зависимости от требований к бетону составляет:

- в форме порошка — 0,2–0,5% от массы цемента;
- в форме водного раствора — 0,2–0,6% от массы цемента.

### **2.3 Применение метода ультразвуковой диагностики для исследования кинетики термовлажностной коррозии цементных композитов**

Методика исследований структурно-фазовых трансформаций образцов цементных композитов при термовлажностной коррозии основана на принципах ультразвукового неразрушающего контроля, изложенных в ГОСТ 17624-2021 «Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности» [126]. Данный ГОСТ регламентирует ультразвуковые измерения в бетоне методами сквозного или поверхностного прозвучивания. Определение прочности бетона проводят, как правило, способом поверхностного прозвучивания [126]. Положения стандарта были адаптированы для исследования кинетики деструктивных процессов в образцах при длительном термовлажностном воздействии. В основу методики положено утверждение, что средняя скорость прохождения УЗ-импульса в образце представляет собой интегральный параметр, отражающий совокупность структурно-механических характеристик материала (прочность, пористость, трещинообразование, внутреннее напряжение структуры и т.д.). Процессы термовлажностной деструкции сопровождаются повышением пористости и проницаемости, что фиксируется снижением скорости УЗ-импульса. В этой связи исследование кинетики скорости УЗ-импульса позволяет отслеживать поэтапные

структурно-механические изменения, которые, соответственно, согласовываются с фазовыми трансформациями.

На первом этапе исследований были изготовлены образцы из порошкового и мелкозернистого бетона размерами  $4 \times 4 \times 16$  см. Допускается использование образцов иных типоразмеров при условии, что их геометрические параметры превышают размеры базы прозвучивания применяемого прибора, так как термовлажностная деструкция развивается по всему объему образца. Необходимо использовать образцы одинакового размера для получения сопоставимых результатов. После изготовления образцы выдерживались в формах в течение 1 сут в камере нормального твердения. Затем их расформовывали и оставляли твердеть в воде 1 сут, после чего образцы каждой серии делили на две части для хранения в различных условиях. Первая часть продолжала твердеть в воде при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , вторую часть помещали в водяную баню с постепенным нагревом до температуры  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Контроль динамики изменения структурно-механических свойств образцов по скорости прохождения УЗ-импульса в образцах осуществлялся еженедельно с помощью ультразвуковых измерений, которые проводились на приборе «Пульсар 2.2» в следующей последовательности:

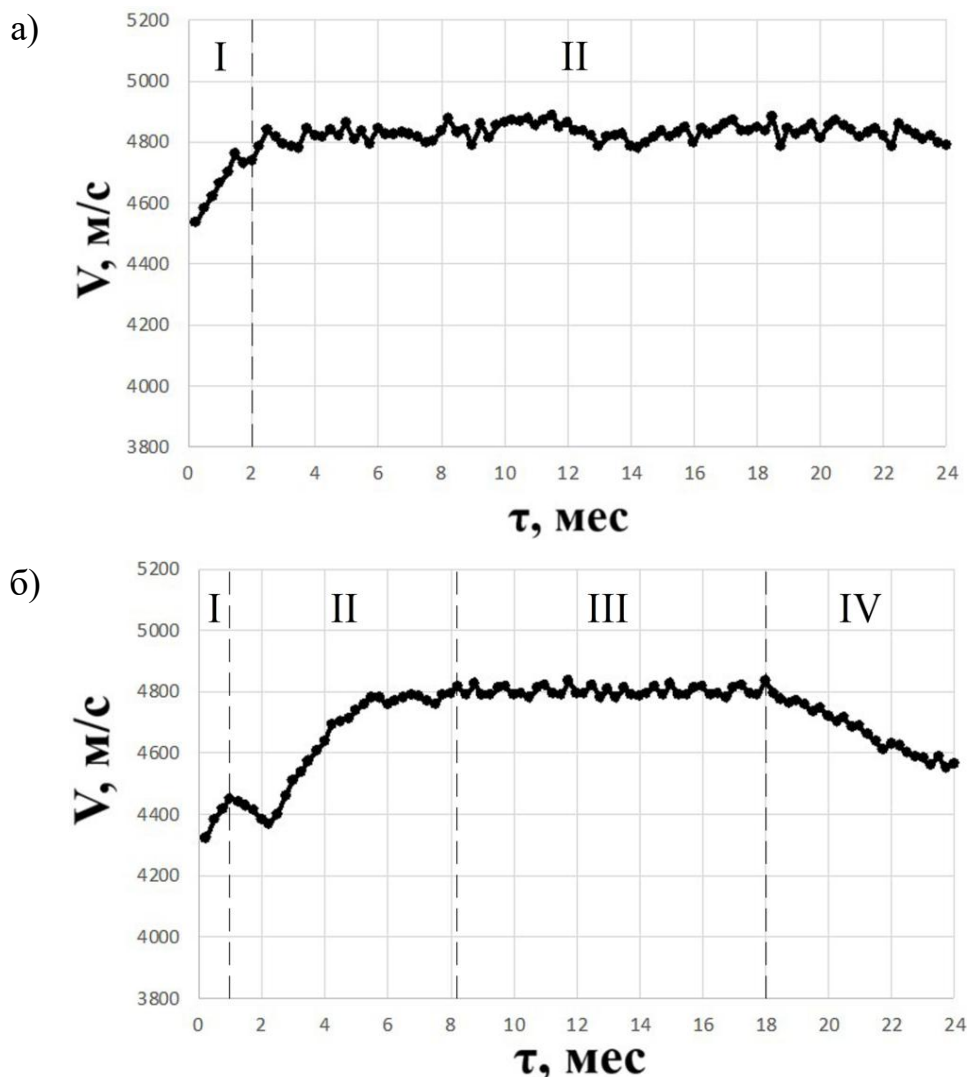
- подготовка образца. Излишки влаги на поверхности образца перед измерением удалялись с помощью пропиточной ткани;

- калибровка прибора. Перед каждой серией измерений выполнялась калибровка прибора по стандартному эталонному образцу с известной скоростью прохождения ультразвука;

- проведение измерения. Скорость прохождения УЗ-импульса измерялась методом поверхностного прозвучивания в заранее маркированных контрольных точках на образце. Для обеспечения сопоставимости результатов все повторные измерения в каждой серии проводились в строго фиксированных точках.

Обработка и интерпретация полученных результатов проводились по завершению установленных сроков исследования. По полученным данным строилась кривая кинетики прохождения средней скорости УЗ-импульса через испытываемые образцы. Типичные кривые изменения скорости прохождения УЗ-импульса через образцы, твердевшие в термовлажностных и нормальных условиях, приведены на

рисунке 2.15. Кривая скорости прохождения УЗ-импульса в образцах, твердевших в нормальных условиях (20 °С), имеет характерный вид монотонно возрастающей кривой (рисунок 2.15 а). Рост кривой скорости в первый месяц наблюдается за счет интенсивной гидратации клинкерных минералов, после чего кривая скорости УЗ-импульса выполаживается, что свидетельствует о замедлении процессов гидратации и структурообразования. В отдаленные сроки может наблюдаться стабилизация скорости.



**Рисунок 2.15** – Схема изменения скорости УЗ-импульса в образцах бетона: а) при 20 °С; б) при 80 °С

При твердении в воде при 80 °С кинетическая кривая УЗ-импульса представляет более сложную конфигурацию, отражающую различные этапы твердения и структурно-фазовой трансформации. Наиболее характерными являются следующие этапы, которые могут встречаться в разной комбинации.

I этап: интенсивный рост УЗ-импульса, связанный с ускоренной гидратацией клинкерных минералов, длящийся от нескольких суток до 2-3 недель. Данный период обусловлен ускоренной гидратацией клинкерных минералов при повышенной температуре.

II этап: продолжающийся рост скорости, связанный с развитием пуццолановых реакций, в случае использования кремнеземсодержащих компонентов. Данный этап характеризуется преобладанием структурирующих процессов.

III этап: Стабилизация скорости прохождения УЗ-импульса, обусловленная сбалансированностью структурирующих и деструктурирующих процессов.

IV этап: снижение скорости УЗ-импульса, что свидетельствует о преобладании деструктивных процессов в цементной матрице испытываемых образцов, связанных с процессами рекристаллизации и перекристаллизации гидратных фаз, сопровождающихся ростом пористости и развитием микротрещин.

Таким образом, постоянный контроль (мониторинг) кинетики средней скорости прохождения УЗ-импульса в образцах позволяет отслеживать изменения интегрального показателя, как совокупности структурно-механических характеристик материала, отражающих динамику развития структурирующих и деструктурирующих процессов. Рост скорости УЗ-импульса обусловлен процессами гидратации и пуццолановыми реакциями, снижение – процессами рекристаллизации и перекристаллизации, стабилизация скорости – относительной сбалансированностью структурирующих и деструктивных процессов. Эти данные позволяют получать новые сведения о поэтапном развитии сложных структурно-фазовых трансформаций в образцах бетона и на этой основе выбирать стойкие составы к термовлажностной коррозии.

## **2.4 Выводы по главе 2**

1. Экспериментально-аналитической основой в процессе выполнения научных исследований является применение комплексного подхода при анализе сырьевых компонентов. Достоверность получаемых результатов обеспечивается строгим соблюдением регламентов стандартизированных методов и средств измерений, а

также применением современного оборудования, сконцентрированного в научно-исследовательских лабораториях и профильных подразделениях БГТУ им. В.Г. Шухова;

2. Предложена методика ультразвукового контроля, обеспечивающая непрерывный мониторинг кинетики структурных изменений в цементных композитах. На основе анализа изменения скорости прохождения УЗ-импульса идентифицируются стадии, обусловленные гидратацией, пуццолановыми реакциями, рекристаллизацией и перекристаллизацией гидратных фаз, что создает научную основу для разработки составов, стойких к термовлажностной коррозии;

3. Оценку физико-механических свойств цементных материалов определяли согласно нормативным документам на поверенном и сертифицированном оборудовании. Оценка структурных особенностей, физико-химических свойств производилась с использованием методов и методик, применяемых в различных областях научных исследований: микроскопия, РФА, ДТА, и т.д.

### 3 ДЕГРАДАЦИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЛАЖНОСТИ

Исследования, касающиеся деструкции бетона строительных конструкций при продолжительном контакте с горячей водой на инфраструктурных объектах, немногочисленны, что отражает слабую изученность существующей проблемы [145-146]. Это во многом связано со сложностью и многообразием физико-химических процессов, протекающих в цементном камне и бетоне при длительном тепловлажностном воздействии [147-150].

В данной главе предложены результаты исследований структурно-механических и фазовых изменений при деградации цементного камня в условиях повышенной температуры и влажности.

Из теста нормальной густоты на портландцементе ЦЕМ I 42,5Н (ГОСТ 31108-2020, ЗАО «Осколцемент») были заформованы образцы 3х3х3 см, половина из которых твердела в течение 12 мес в воде при 20 °С. Через 2 сут оставшаяся часть после изготовления помещалась в водяную баню при температуре 80 °С. При твердении в горячей воде (80°С) прочность цементного камня уменьшилась практически в два раза по сравнению с цементным камнем нормального твердения, коэффициент термовлажностной стойкости составил 0,47 (таблица 3.1). Коэффициент термовлажностной стойкости рассчитывали как отношение предела прочности при сжатии образцов, твердевших в воде при температуре 80°С, к пределу прочности образцов при сжатии, твердевших в воде при температуре 20°С:

$$K_{\text{терм.ст}} = R_{\text{сж}}^{80} / R_{\text{сж}}^{20}$$

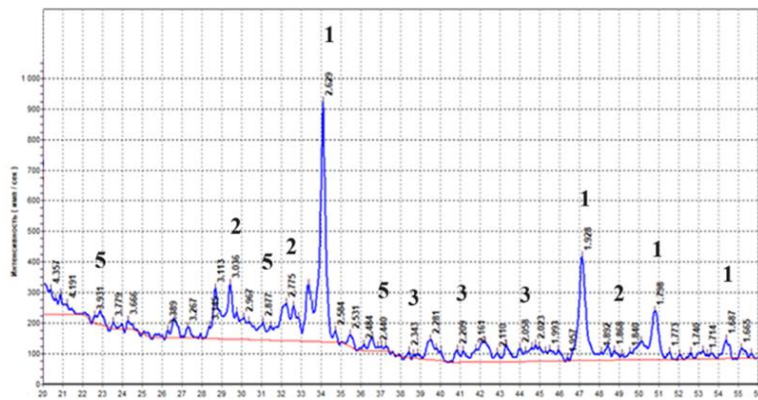
**Таблица 3.1** – Прочность цементного камня через 12 мес твердения

Материал	В/Ц	$R_{\text{сж}}^{20}$ , МПа	$R_{\text{сж}}^{80}$ , МПа	$K_{\text{терм.ст}}$
Цементный камень	0,26	81,2	38,3	0,47

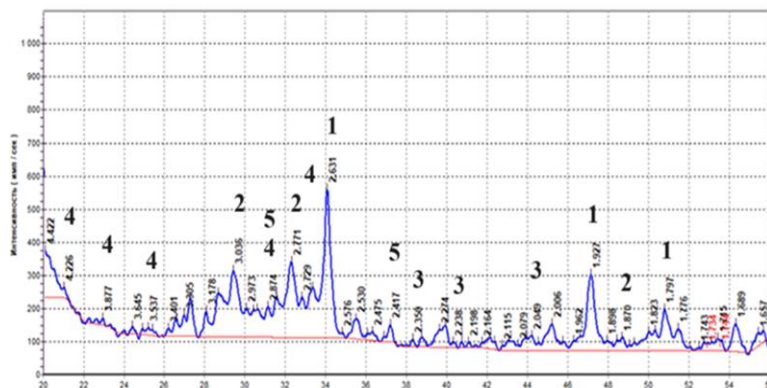
Резкое падение прочности обусловлено прежде всего процессами рекристаллизации высокодисперсных частиц гидратных фаз при повышенной температуре и влажности, которые сопровождаются укрупнением кристаллов, и

перекристаллизацией первичных гидросиликатов кальция различной основности. Для выявления особенностей фазообразования в цементном камне при твердении в различных термовлажностных условиях использовали методы рентгенофазового и дериватографического анализа.

Сравнительный анализ рентгенограмм на рисунках 3.1 и 3.2 показал, что у образцов цементного камня, твердевших при температуре 80 °С по сравнению с образцами нормального твердения, заметно уменьшается интенсивность дифракционных максимумов, характерных для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d=2,63; 1,93... \text{Å}$ ), при этом появляются дифракционные максимумы, соответствующие  $\alpha$ -гидрату двухкальциевого силиката  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  ( $d=4,22; 3,9; 3,54; 3,27... \text{Å}$ ).



**Рисунок 3.1** – Рентгенограмма цементного камня, твердевшего при температуре 20 °С: 1 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 2 –  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , 3 –  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , 5 –  $\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$



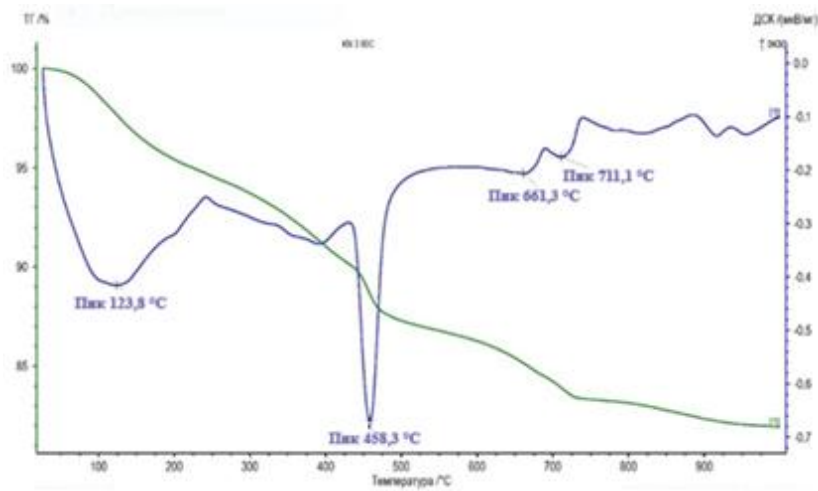
**Рисунок 3.2** – Рентгенограмма цементного камня, твердевшего при температуре 80 °С: 1 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 2 –  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , 3 –  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , 4 –  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ , 5 –  $\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$

Минимальное содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у образцов цементного камня при твердении в горячей воде свидетельствует о связывании значительной части извести в

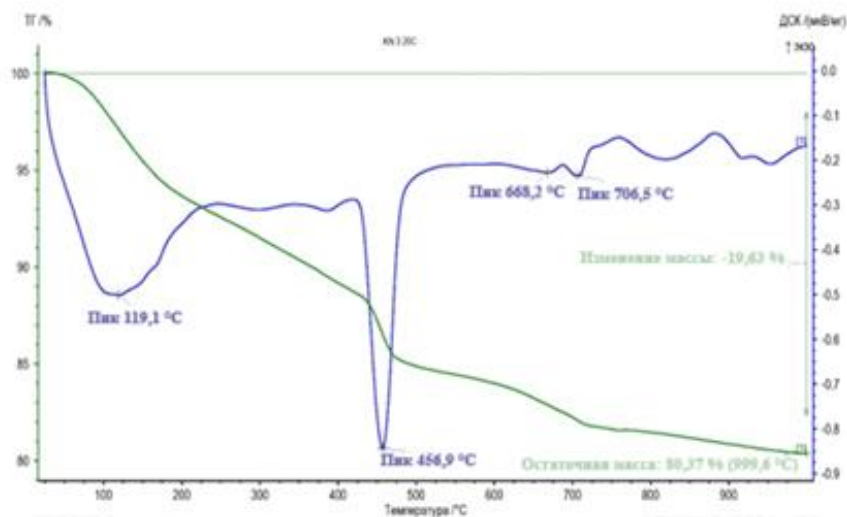
высокоосновные гидросиликаты кальция. На рентгенограммах присутствуют линии основных гидратных фаз:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d=2,63; 1,93 \dots \text{Å}$ ),  $\text{C}_2\text{SH}_2$  ( $3,03; 2,8 \dots \text{Å}$ ),  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $d=2,30; 2,23; 2,04 \dots \text{Å}$ ),  $\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$  ( $d=4,46; 3,99; 2,87; 2,28 \dots \text{Å}$ ),  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  ( $d=3,9; 3,54; 3,27 \dots \text{Å}$ ).

Результаты термического анализа цементного камня нормального и термовлажностного твердения, приведенные на рисунках 3.3 и 3.4, показывают совпадение зафиксированных эндотермических эффектов, но с измененными конфигурациями пиков и амплитуды, разным расширением интервала температур. Термограммы цементного камня различного твердения имеют четыре основных эндотермических эффекта. Первый эндоэффект  $100-150 \text{ }^\circ\text{C}$  связан с потерей свободной и капиллярной воды, присутствующей в гелеобразных продуктах, а также характерен для дегидратации высокоосновных продуктов  $\text{C-S-H}$ ,  $\text{C-A-H}$  и  $\text{C-A-S-H}$ . Эндотермический эффект при  $420-480 \text{ }^\circ\text{C}$  на кривой нагревания характеризует разложение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Значительно уменьшается высота и площадь эндотермического эффекта у камня термовлажностного твердения, что свидетельствует о связывании извести в новые высокоосновные продукты, что хорошо коррелирует с данными РФА.

Эндотермические остановки при температуре  $661,3 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $711,1 \text{ }^\circ\text{C}$  (термовлажностное твердение),  $668,2 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $705,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (нормальное твердение) связаны с разложением аморфного и кристаллического карбоната кальция. Эндоэффект при  $700-750 \text{ }^\circ\text{C}$  на кривой нагревания цементного камня термовлажностного твердения отличается большей площадью и амплитудой пика, что возможно связано с наложением термических эффектов, отображающих образование гидросиликатов различного состава. Особое внимание следует уделить достаточно выраженному эндотермическому эффекту при  $350-430 \text{ }^\circ\text{C}$  у цементного камня термовлажностного твердения, который является результатом разложения гидросиликата  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ . Полиминеральный состав новообразований затрудняет идентификацию фаз с помощью только термографического и рентгенофазового анализа. Поэтому целесообразно комплексное использование термографии и РФА с растровой электронной микроскопией.

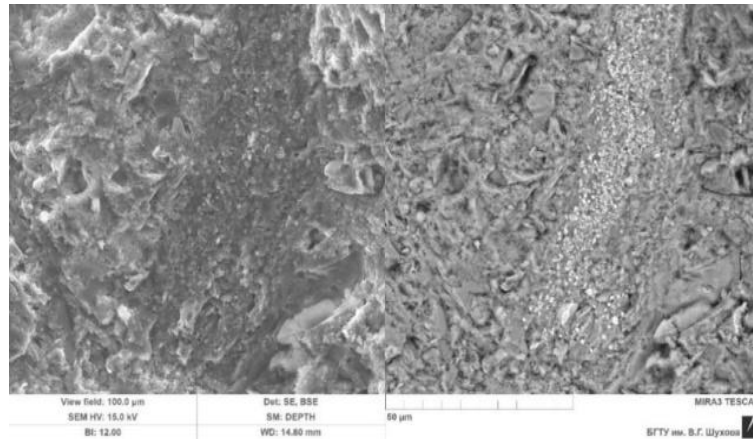


**Рисунок 3.3** – Термограмма цементного камня после 12 мес твердения в условиях повышенной температуры (80 °C) и влажности



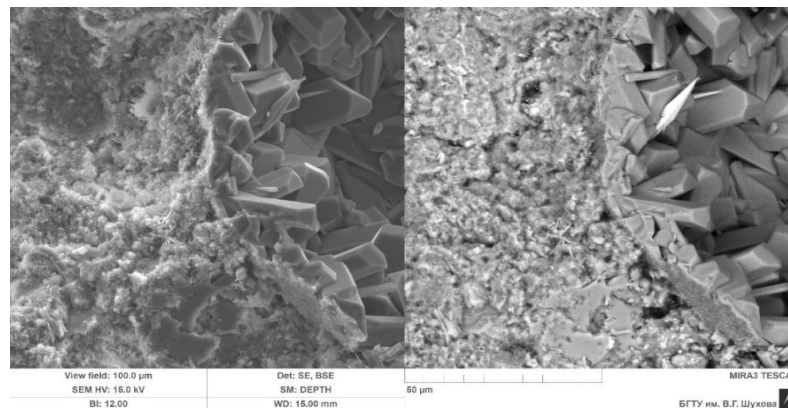
**Рисунок 3.4** – Термограмма цементного камня после 12 мес твердения в нормальных условиях

Электронно-микроскопические исследования образцов цементного камня после 12 мес твердения позволили выявить особенности микроструктуры в зависимости от температурно-влажностных условий. Цементный камень, твердевший в воде при 20 °C состоит из плотно сросшихся частиц гидросиликатного геля (рисунок 3.5).



**Рисунок 3.5** – Микроструктура цементного камня нормального твердения (20 °С), гидросиликаты, 12 мес

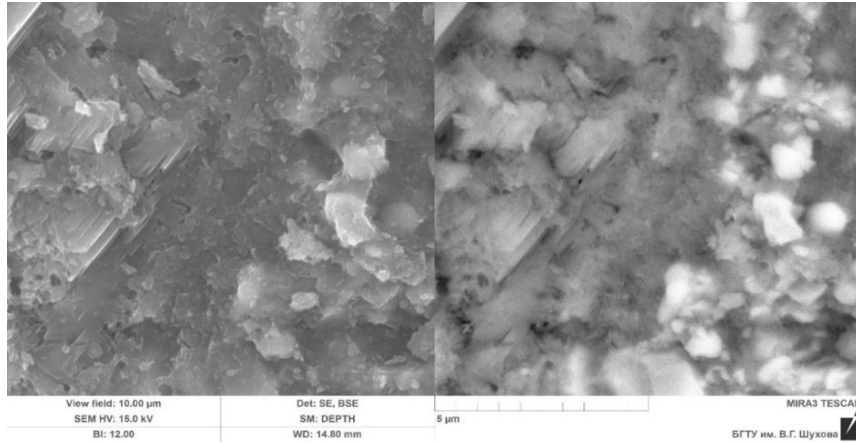
На фото (рисунок 3.6) цементного камня после 12 мес хранения в воде при 80 °С ясно видны друзы хорошо ограненных крупных призматических кристаллов  $\alpha$ -гидрата двухкальциевого силиката  $C_2SH(A)$ , образование которых в плотном теле неизбежно вызывает значительные местные напряжения. Именно этим и можно объяснить падение прочности цементного камня при длительном твердении в горячей воде. Для уменьшения их негативного влияния необходимо предпринимать меры для обеспечения их отложенного образования в минимальных количествах.



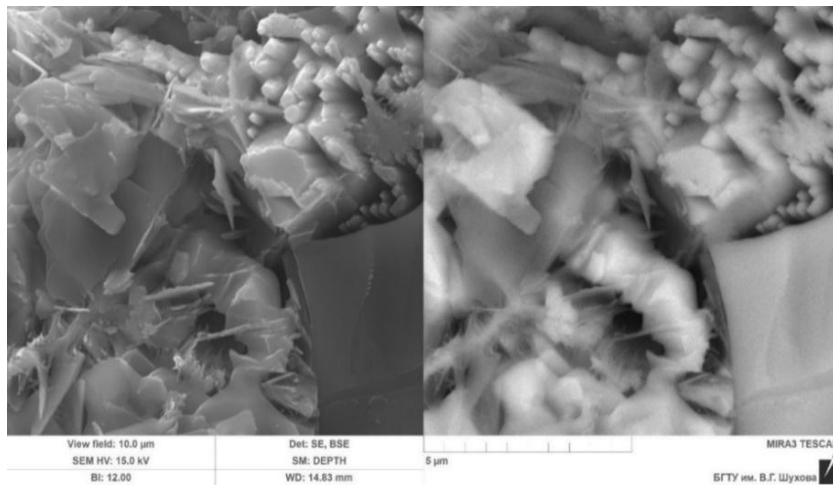
**Рисунок 3.6** – Микроструктура цементного камня термовлажностного твердения (80 °С), гидросиликаты, 12 мес

При более сильном увеличении (рисунок 3.7 и рисунок 3.8) ярко прослеживаются особенности морфологии гидросиликатов кальция при различных тепловлажностных воздействиях среды. На фото (рисунок 3.7) цементирующее вещество нормального твердения состоит из плотно сросшихся частиц чешуйчатой и

тонковолокнистой формы наноразмерного уровня. Для цементирующего вещества термовлажностного твердения характерно появление хорошо закристаллизованных гидросиликатов кальция различного типа, сопровождающееся сокращением числа контактов срастания, что неизбежно влечет за собой повышение пористости и проницаемости материала (рисунок 3.8).



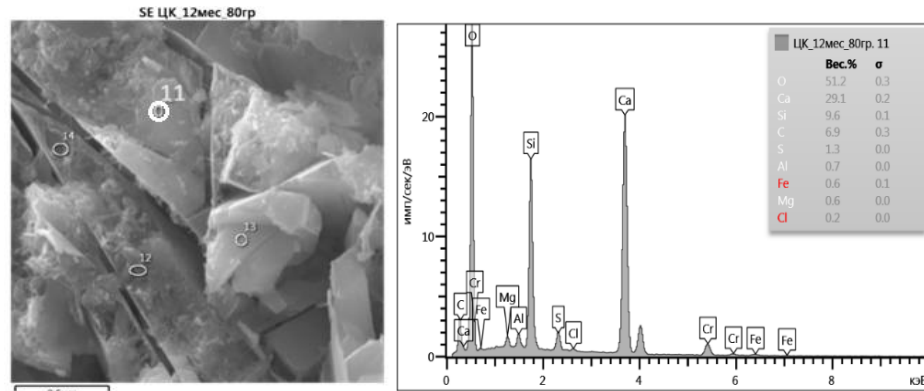
**Рисунок 3.7** – Микроструктура цементного камня нормального твердения (20 °С), гидросиликаты, 12 мес



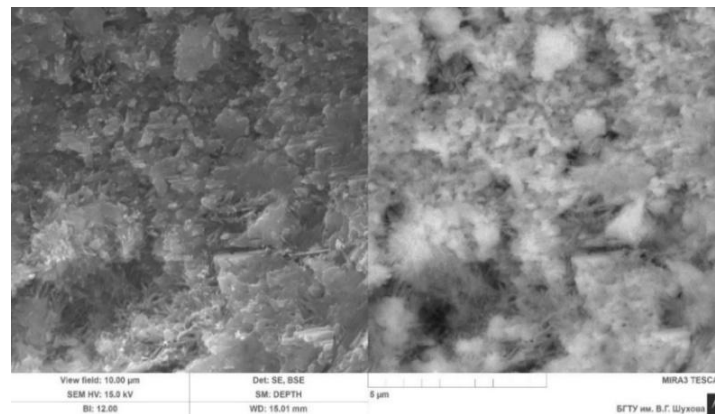
**Рисунок 3.8** – Микроструктура цементного камня термовлажностного твердения (80 °С), гидросиликаты, 12 мес

В условиях длительного воздействия повышенной температуры и влажности интенсифицируются реакции рекристаллизации гидратных фаз, основанные на процессах растворения наноразмерных частиц гидратных новообразований с образованием более крупных, с хорошо выраженной кристаллической формой (рисунок 3.9). Местами встречаются гелеобразные продукты (рисунок 3.10) в виде

зернистых микрочастиц и частиц волокнистой формы наноразмерного уровня. Выявленные морфологические особенности продуктов гидратации свидетельствуют о многостадийности и сложности процессов термовлажностного твердения.



**Рисунок 3.9** – Микроструктура цементного камня термовлажностного твердения (80°C), гидросиликаты, 12 мес

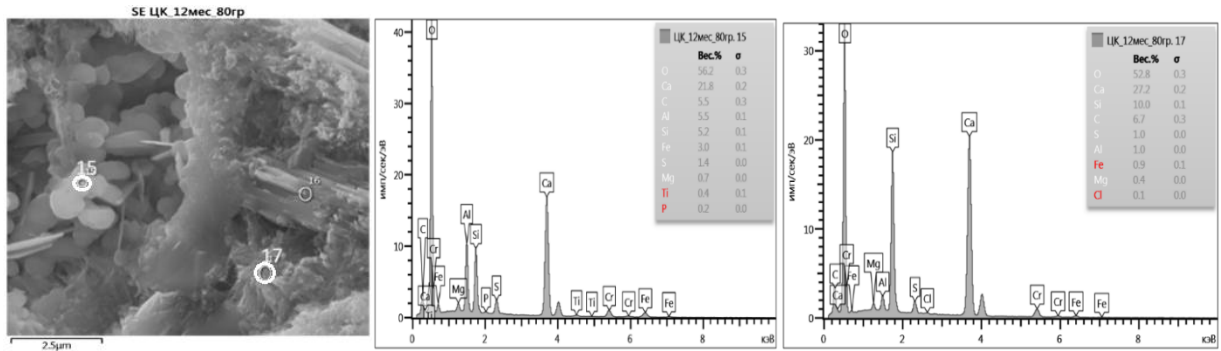


**Рисунок 3.10** – Микроструктура цементного камня термовлажностного твердения (80 °C), гидросиликаты, 12 мес

Данные элементного состава (рисунок 3.11) позволяют идентифицировать наряду с гидросиликатами кальция (поз. 17), новообразования, которые относятся к группе гидрогранатов в соответствии с установленным элементным составом. Они представлены в виде скоплений изометрических кристаллов (поз. 15), окруженных тонкозернистой массой.

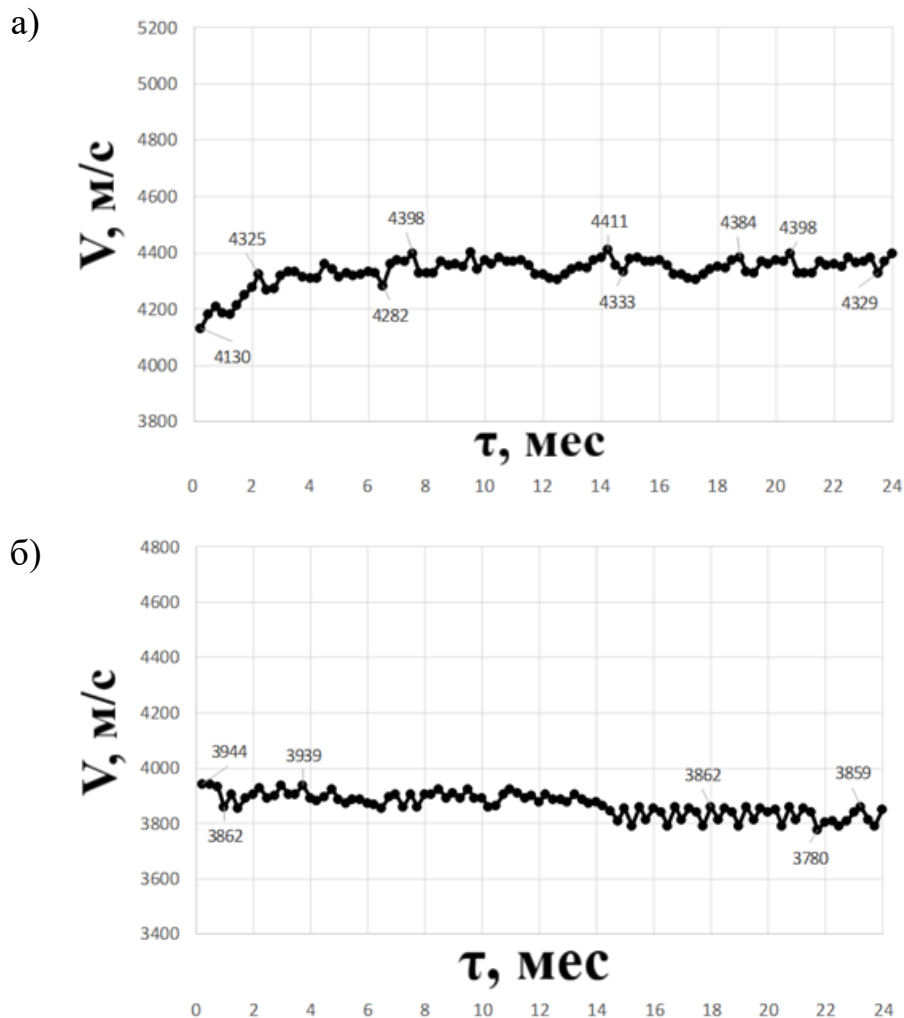
Результаты анализа микроструктуры цементного камня, твердевшего при повышенных тепловых и влажностных нагрузках ярко свидетельствуют об активной трансформации первичных гидратных фаз в хорошо закристаллизованные кристаллогидраты различного состава и морфологии. Эти данные согласуются с

рентгенограммами и термограммами образцов цементного камня.



**Рисунок 3.11** – Микроструктура цементного камня термовлажностного твердения (80 °С), гидросиликаты, гидрогранаты, 12 мес

Кривая скорости прохождения ультразвукового сигнала в образце цементного камня нормального твердения (20 °С) (рисунок 3.12, а) продемонстрировала интенсивный рост в течение первых двух месяцев, после чего произошел постепенный плавный набор скорости вплоть до 7,5 мес. Далее наблюдалась стабилизация скорости прохождения УЗ-сигнала до завершения испытаний (24 мес). Для образца цементного камня, твердевшего при температуре 80 °С (рисунок 3.12 б) характерен стабильный показатель скорости прохождения УЗ-сигнала в первые три недели. Затем произошло заметное снижение в интервале около 6 и 14 мес. На этапе 14–24 мес наблюдались колебания скорости прохождения УЗ-сигнала с большой амплитудой, что свидетельствует о наступлении значительных структурных трансформаций в цементном камне.



**Рисунок 3.12** – Скорость прохождения ультразвука в образцах цементного камня, твердевших при температуре 20 °С (а) и 80 °С (б)

Таким образом, при длительном термовлажностном твердении структура цементного камня непрерывно изменяется, происходит снижение количества гелевидной фазы и увеличивается количество кристаллической фазы и размеры кристаллов. Укрупнение частиц гидратов, сокращение числа контактов между ними и с другими структурными элементами, возрастающее кристаллизационное давление растущих кристаллов, приводит к ухудшению сцепления и ослаблению структуры.

### 3.1 Выводы по главе 3

1. Результаты комплексного анализа новообразований (РФА, ДТА, РЭМ) показывают, что при длительном тепловлажностном твердении цементного камня

возникают высокоосновные гидратные новообразования различного состава и морфологии кристаллов. Причиной низкой прочности цементного камня при температуре 80 °С являются процессы внутрифазовой рекристаллизации термодинамически нестабильных высокодисперсных частиц гидратов коллоидальных размеров, обусловленные ростом кристаллов, а также перекристаллизацией первичных гидросиликатов в высокоосновный  $\alpha$ -гидрат двухкальциевого силиката, которая сопровождается частичным их обезвоживанием. Образование  $\alpha$ -гидрата двухкальциевого силиката, обладающего плохими вяжущими свойствами, приводит к резкому повышению пористости цементного камня, и, соответственно, падению прочности.

## **4 ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОВЛАЖНОСТНУЮ КОРРОЗИЮ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**

### **4.1 Влияние крупности частиц кварца на деградацию цементного камня при термовлажностном воздействии**

#### **4.1.1 Термовлажностная стойкость цементных систем с кварцевым заполнителем**

Академик Ребиндер П.А. утверждал, что цементный камень является термодинамически неустойчивой системой, состоящей из гидратированных новообразований, часть которых срастается между собой, образуя монолитное тело, а небольшая часть находится в свободном изолированном состоянии. Зоны срастания гидратированных частиц имеют несовершенную структуру и отличаются повышенной растворимостью по сравнению с новообразованиями, которые находятся в более или менее изолированном состоянии. Это приводит к тому, что с течением времени зоны срастания, имеющие избыточный термодинамический потенциал и повышенную растворимость по сравнению с изолированными, начинают растворяться, а изолированные частицы увеличиваться в размере. Движущей силой процесса является разность растворимости изолированных частиц и сросшихся. Это приводит к тому, что цементный камень вначале набирает механическую прочность до тех пор, пока не произойдет полная гидратация компонентов цементного камня, только после этого начинаются указанные выше процессы. Вначале наблюдается снижение механической прочности камня и повышение его общей и открытой пористости, в конце концов цементный камень превращается в порошок. Эти явления происходят достаточно долго и поэтому не угрожают цементным системам, находящимся в сухой среде, так как процессы растворения продуктов гидратации вяжущих идут крайне медленно.

Для замедления фазовых переходов при повышенных температурах и

влажности целесообразно вводить в бетон кремнеземсодержащие минеральные компоненты, что позволит увеличить содержание низкоосновных гидросиликатов кальция. Образование низкоосновных гидросиликатов в цементном камне оказывает благоприятное влияние на снижение разницы между растворимостью зон срастания и изолированных частиц, что является значимым положительным фактором для повышения термовлажностной устойчивости системы.

В настоящее время вопрос о влиянии кварцевых заполнителей на термовлажностную стойкость бетона мало исследован. В этой связи данный этап работы посвящается изучению трансформации структурно-механических свойств бетона на основе кварцевого песка различной крупности при твердении в термовлажностных условиях.

Для исследований использовали мелкий кварцевый песок фр. 0,16-0,63 мм; крупный кварцевый песок фр. 0,63-2,5 мм. Изготавливали образцы мелкозернистого бетона 1:3 из смеси нормальной консистенции (ГОСТ 310.4-81): состав 2 – мелкий песок, В/Ц=0,5; состав 3 – крупный песок, В/Ц=0,35. Через 2 сут после изготовления половина образцов помещалась в водяную баню при температуре 80 °С, а оставшаяся часть твердела при 20 °С. В возрасте 1, 3, 6 и 12 мес определяли предел прочности при сжатии и изгибе с помощью гидравлического пресса «ПГМ-100МГ4».

Полученные экспериментальные данные (таблица 4.1) свидетельствуют о том, что твердение образцов бетона зависит от размера частиц кварцевого песка. Наиболее слабое твердение в воде при 80 °С по сравнению с нормальным твердением показали образцы с заполнителем из крупного кварцевого песка. Напротив, образцы с заполнителем из мелкого кварцевого песка лучше твердеют при температуре 80 °С, чем при 20 °С.

**Таблица 4.1** – Кинетика твердения образцов бетона в нормальных и термовлажностных условиях

№	Состав Ц:Зап	Заполнитель	В/Ц	20 °С				80 °С			
				Время, мес				Время, мес			
				1	3	6	12	1	3	6	12
Предел прочности при сжатии, МПа											
2	1:3	Фр. 0,16-0,63 мм	0,50	34,16	24,65	33,13	35,52	34,60	26,40	42,76	49,59
3	1:3	Фр. 0,63-2,5 мм	0,36	36,16	41,60	38,51	50,00	36,73	43,12	30,14	41,80

## Продолжение таблицы 4.1

Предел прочности при изгибе, МПа											
2	1:3	Фр. 0,16-0,63 мм	0,50	7,94	11,22	15,39	16,82	7,40	13,14	10,16	20,50
3	1:3	Фр. 0,63-2,5 мм	0,36	14,18	17,84	19,91	19,45	3,90	9,53	19,95	11,12

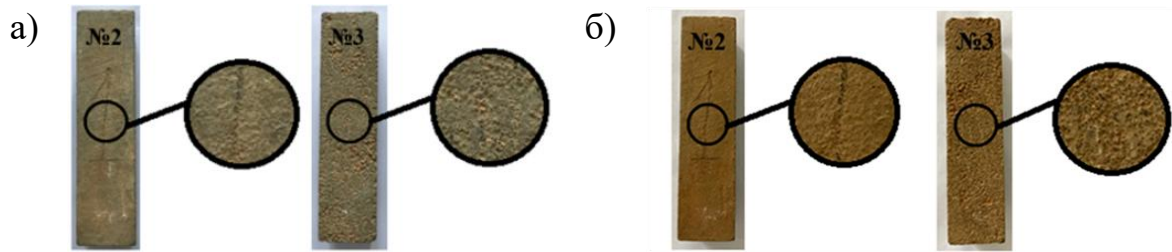
В нормальных условиях образцы мелкозернистого бетона (1:3) на крупном кварцевом песке превосходят по прочности образцы бетона на мелком песке, что обусловлено в первую очередь пониженной водопотребностью. По данным прочности при сжатии рассчитан коэффициент термовлажностной стойкости (таблица 4.2). Как видно из приведенных данных, крупность частиц кварцевого песка оказывает существенное влияние на термовлажностную стойкость цементных образцов.

Таблица 4.2 – Коэффициент термовлажностной стойкости

№	ПЩ:Заполнитель	Размер частиц, мм	Время, мес			
			1	3	6	12
2	1:3	0,16-0,63	1,01	1,07	1,29	1,4
3	1:3	0,63-0,25	1,02	1,04	0,78	0,84

Причиной повышения термовлажностной стойкости образцов с мелким кварцевым песком является более высокая активность по поглощению извести при повышенной температуре. В течение длительного воздействия повышенной температуры активизируется взаимодействие поверхности частиц мелкого кварцевого песка с гидроксидом кальция жидкой фазы цементного камня, в результате количество низкоосновных новообразований существенно возрастает, чем в образцах с крупным кварцевым песком, что является причиной роста прочности. При твердении цементных образцов с крупным кварцевым песком активность проявляется в меньшей степени.

У образцов с крупным песком после 6 мес твердения в воде при температуре 80 °С поверхностный слой приобрел рыхлую структуру, наблюдалось выкрашивание частиц песка и цементного камня, изменение окраски (рисунок 4.1). Образцы на мелком песке не имели видимых изменений.



**Рисунок 4.1** – Образцы 4x4x16 см составов №2-№3 после 6 (а) и 12 мес (б) твердения при температуре 80 °С

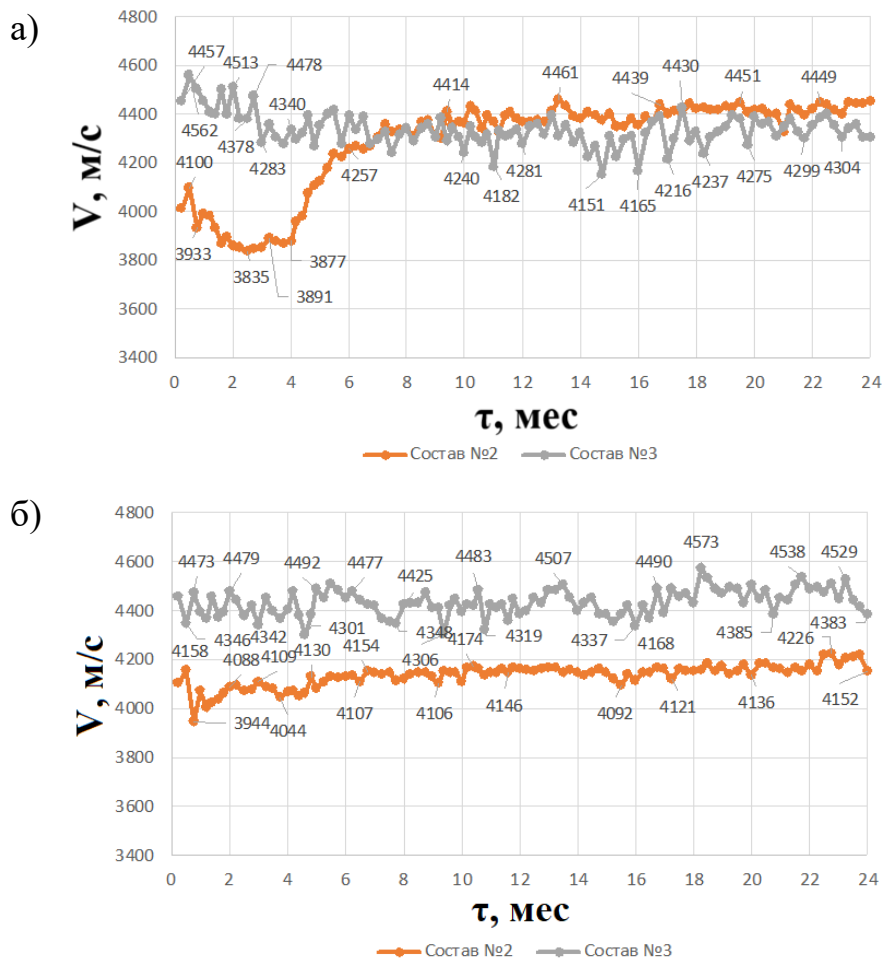
Таким образом, из полученных данных следует, что кинетика набора прочности образцов при повышенной температуре существенно зависит от крупности частиц кварцевого песка, в то время как в нормальных условиях твердения подобная разница нивелируется. В водяной бане с температурой 80 °С образцы бетона с мелким кварцевым песком демонстрируют наилучшие результаты по прочности, в то время как образцы с крупным песком значительно им уступают, так как подвержены в большей степени деструктивным изменениям, вызванным длительным воздействием высоких температур и влажности.

#### **4.1.2 Исследование кинетики термовлажностной коррозии бетона с кварцевым заполнителем при помощи импульсного ультразвукового метода**

При исследовании термовлажностной коррозии весьма перспективным является применение импульсного ультразвукового метода, который позволяет определять интегральный параметр, характеризующий комплекс структурно-механических свойств материала: прочность, пористость, трещинообразование, внутреннее напряжение структуры и т.д. Для определения скорости прохождения УЗ-сигнала в образцах использовали ультразвуковой дефектоскоп «ПУЛЬСАР-2.2». При поверхностном прозвучивании образцов мелкозернистого бетона были получены данные скорости прохождения УЗ-импульса в зависимости от времени твердения и температурно-влажностных условий (рисунок 4.2).

Анализируя приведенные на рисунке 4.2 зависимости скорости

распространения ультразвукового сигнала в цементных образцах с кварцевым песком различной крупности при температуре 80 °С, можно выделить основные этапы структурно-механических изменений. Характерно, что у обоих составов *первый этап твердения* охватывает меньше месяца, типичным является скачкообразное изменение скорости УЗ-сигнала. Этот период связан с интенсивной гидратацией клинкерных минералов и ростом прочности, так как скорость процессов гидратации и степень гидратации вяжущего при повышенной температуре в наиболее активной фазе повышается.



**Рисунок 4.2** – Скорость прохождения УЗ-сигнала через образцы, твердевших в воде при температуре 80 °С (а) и 20 °С (б) (составы по таблице 4.2)

Известно, что наиболее энергично на рост температуры реагируют минералы  $C_3A$  и  $C_4AF$ , при температуре 50 °С они гидратируются практически полностью в течение 1-3 сут [16]. Алит при 50 °С гидратируется на 90 %, а белит на 31 % к 7 сут, при более высокой температуре 90 °С алит гидратируется на 90 %, а белит на 22 % за

1 сут, при этом к 28 сут степень гидратации последнего достигает 87 %. Эти данные позволяют предположить, что наиболее активная фаза гидратации проходит в течение первых 1-2 недель, переходящая в более медленную фазу твердения и гидратации вяжущего, обусловленную формированием слоя из закристаллизованных гидратных новообразований, образующих плотную оболочку вокруг частично гидратированных клинкерных частиц, препятствующую диффузии молекул воды, тем самым замедляя внутренний массообмен. Параллельно развиваются процессы взаимодействия извести с кремнеземом, ослабевающие по мере увеличения крупности частиц кварцевого песка.

Опираясь на полученные результаты (рисунок 4.2) следует, что *на втором этапе твердения* (после 1 мес) характерный вид кривых скорости распространения ультразвукового сигнала отличается в зависимости от размера частиц песка. Причиной расхождений в структуре и свойствах затвердевших композитов могут быть изменения основности гидросиликатов и количественного соотношения образующихся фаз. Образцы мелкозернистого бетона 1:3 демонстрируют снижение УЗ-сигнала в течение от 1 до 3 мес: у образцов на мелком песке на 150 м/с, у образцов на крупном кварце на 280 м/с. Снижение обусловлено тем, что преобладающим процессом является снижение числа гелевидных частиц и одновременный рост количества кристаллической фазы и размера кристаллов в цементном камне.

*На 3-м этапе* у образцов мелкозернистого бетона 1:3 на мелком песке от 3 до 8 мес интенсивно растет скорость УЗ-сигнала на 470 м/с, что свидетельствует о том, что мелкий кварцевый песок при высокой температуре в течение длительного периода приобретает активность по взаимодействию с известью. Чем меньше размер частиц, тем энергичнее кварц связывает гидроксид кальция, выделяющийся при гидратации алита, понижая основность гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. У образцов на крупном кварцевом песке скорость УЗ-сигнала скачкообразно снижается на 100 м/с между 3 и 7 мес. Причиной падения скорости является формирование более грубодисперсной структуры новообразований, увеличение размера частиц гидратных фаз с сокращением числа контактов срастания за счет их растворения, обусловленной термодинамической нестабильностью. Это связано с тем, что процесс взаимодействия извести жидкой фазы цементного камня с крупными

частицами слабо выражен. Параллельно развиваются процессы межфазной перекристаллизации с образованием двухосновного  $\alpha$ -гидрата  $C_2S$ .

4-й этап наблюдается после 7-8 мес твердения. У образцов на крупном песке наблюдается постепенный, скачкообразный спад скорости УЗ-сигнала, что свидетельствует о прогрессировании деструктивных процессов за счет разложения и перекристаллизации ранее сформированных метастабильных гидратных фаз. У образцов на мелком песке наблюдалась стабилизация значений скорости УЗ-сигнала с незначительными колебаниями.

Кривые скорости прохождения УЗ-сигнала в образцах при твердении в воде при температуре 20 °С имеют схожий вид независимо от крупности частиц кварцевого песка: увеличение скорости с последующей стабилизацией на протяжении всего временного интервала (рисунок 4.2). Проведение ультразвуковых испытаний продемонстрировано на рисунке 4.3.



**Рисунок 4.3** – Ультразвуковая диагностика образца мелкозернистого бетона через 12 мес твердения в воде при 80 °С

Применение мелкого кварцевого песка позволяет создать более устойчивую структуру, по сравнению с крупным. С уменьшением размера частиц активность кварца возрастает, усиливается образование низкоосновных гидросиликатов кальция  $CSH(B)$ , что способствует повышению прочности и стойкости образцов.

#### **4.1.3 Исследование фазовых и структурных трансформаций в цементных системах с кварцевым песком через 6 мес испытаний**

При длительном твердении в воде при температуре 80 °С в цементном камне протекают фазовые превращения гидратных новообразований, вызывающие

деструктивные последствия. В этой связи исследовали влияние кварцевого песка различной крупности на фазовый состав новообразований гидратированного цемента в образцах мелкозернистого бетона.

По данным А.В. Волженского [62], растворимость обычного природного кварца в нормальных условиях составляет 4 мг/л, а в щелочной среде (рН=12,8) при повышении температуры до 100 °С достигает 475 мг/л (таблица 4.3), т.е. активность кварца превосходит нормативные показатели по растворимости в щелочах практически в 12 раз. Это свидетельствует о том, что в условиях высокой щелочности жидкой фазы бетона и повышенных температурах кварц проявляет себя как реакционно-способный компонент.

**Таблица 4.3** – Сравнительная растворимость минералов

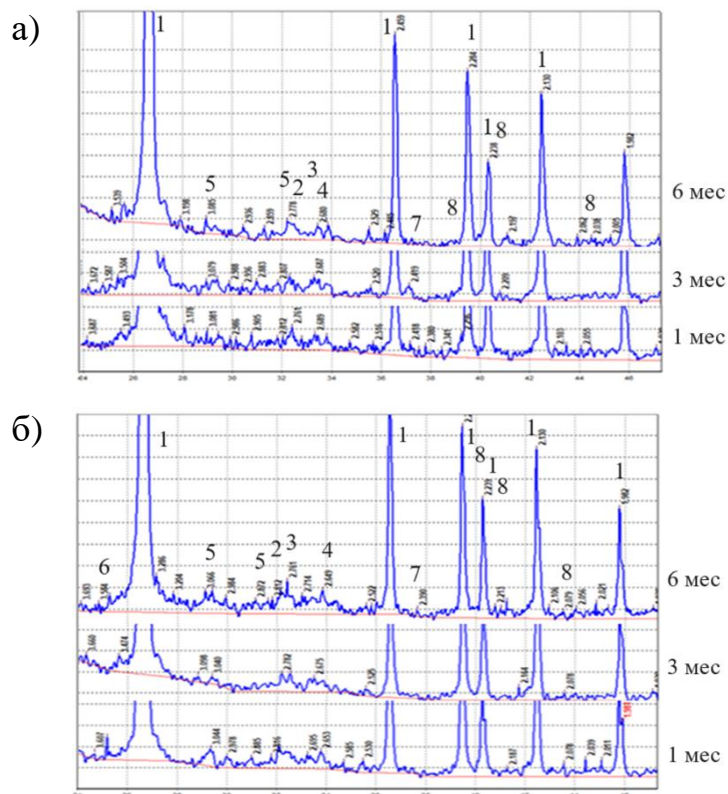
Минерал	Концентрация SiO <sub>2</sub> , мг/г, в зависимости от рН жидкой фазы и ее температуры, °С				Поглощение СаО за 15 титрований, мг на 1 г
	рН=6,7		рН=12,8		
	20	100	20	100	
Кварц природный	4	27	75	475	11
Кристобалит	26	82	336	2350	39
Тридимит	112	-	402	2625	-
Кварцевое стекло	36	98	375	2675	41
Альбит	11	22	125	383	-
Микроклин	8	21	112	350	-
Мусковит	29	88	730	1890	-
Биотит	20	39	670	1800	-

Стабильность существования гидратных фаз цементного камня зависит от концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе бетона, образующегося при гидратации алита. По мере взаимодействия Са(ОН)<sub>2</sub> с кремнеземом и снижения рН жидкой фазы бетона, происходит уменьшение концентрации извести. Когда концентрация извести снижается ниже 1,12-1,18 г/л, высокоосновные гидросиликаты кальция переходят в метастабильное состояние. Они подвергаются гидролизу с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция и извести, которая в свою очередь связывается новыми количествами растворенного кремнезема. Низкоосновные гидросиликаты кальция более стабильны, чем высокоосновные при низкой концентрации извести до 0,031-0,052 г/л. Если концентрация гидроксида

кальция в жидкой фазе бетона не будет снижаться, процесс на этом остановится. Но если происходит дальнейшее снижение концентрации извести ниже равновесных значений для стабильного существования гидратных фаз, будет осуществляться высвобождение молекулы извести и снижение основности гидрата. Чем выше основность гидратных фаз, тем больше их равновесная растворимость и меньше их устойчивость.

Так как для исследований использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н с содержанием алита 61,59 %, выделяющиеся при его гидратации ионы  $\text{Ca}^{2+}$  насыщают жидкую фазу, что предопределяет образование высокоосновного гидросиликата кальция. Сравнительный рентгенофазовый анализ образцов мелкозернистого бетона на кварцевом песке различной крупности показал, что при твердении в горячей воде при 80 °С в начальный период образуются те же продукты гидратации, что и в нормальных условиях твердения, прочность увеличивается в связи с ростом степени гидратации (рисунок 4.5). Из анализа рентгенограмм следует, что образцы 1:3 на мелком песке при твердении в течение 1, 3 и 6 мес при температуре 80 °С содержат портландит, на наличие которого указывает присутствие характерных линий в интервале углов  $\Theta=32-40^\circ$  ( $d=2,63; 1,93 \dots \text{Å}$ ), что позволяет идентифицировать присутствие высокоосновных гидросиликатов  $\text{C}_2\text{SH}_2$  ( $d=3,07; 2,8 \dots \text{Å}$ ). При этом снижение интенсивности линий портландита в процессе твердения от 1 до 6 мес свидетельствует о том, что параллельно формируется структура низкоосновных гидросиликатов  $\text{CSH(B)}$  ( $d=3,07; 2,8 \dots \text{Å}$ ), образующихся при взаимодействии кварца с гидроксидом кальция при длительном твердении в горячей воде, рефлексы высоко- и низкоосновных гидросиликатов накладываются друг на друга. Из полученных рентгенограмм следует, что после 1 мес алит практически гидратировался, на рентгенограммах отсутствуют характерные линии. Интенсивность портландита ( $d=2,63; 1,93 \dots \text{Å}$ ) у образцов мелозернистого бетона на крупном песке (состав №3) мало меняется с течением времени твердения от 1 до 6 мес, что свидетельствует о малоактивном процессе взаимодействия между гидроксидом кальция и кварцем, сопровождающимся переходом высокоосновных гидросиликатов в низкоосновные. При этом к 6 мес обнаруживаются следы высокоосновного  $\alpha$ -гидрата  $\text{C}_2\text{S}$ , который обладает слабыми связующими свойствами и вызывает снижение прочности

цементной матрицы бетона.



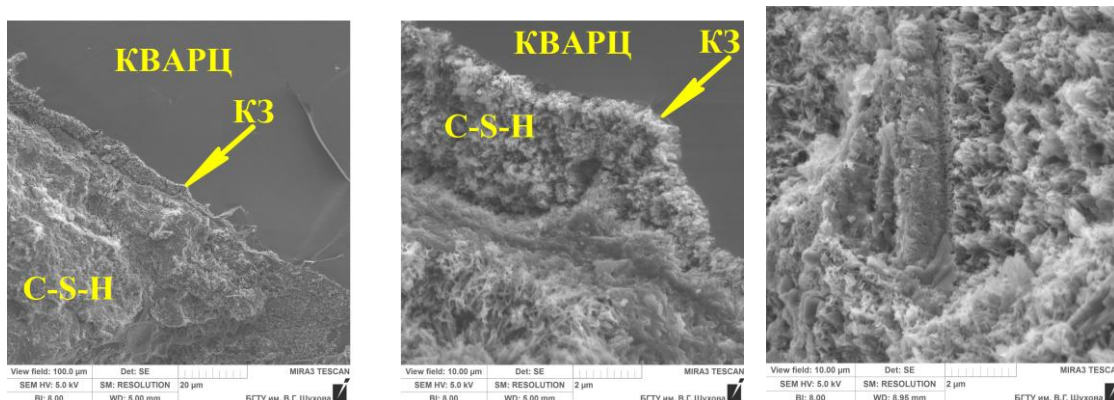
**Рисунок 4.4** – Рентгенограммы образцов, твердевших при температуре 80 °С:

а) мелкий кварц (1:3); б) крупный кварц (1:3): 1 -  $\text{SiO}_2$ ; 2 -  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ; 3 -  $\text{C}_3\text{S}$ ; 4 -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  
5 -  $\text{CSH}(\text{II})+\text{CSH}(\text{I})$ ; 6 -  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ; 7 -  $\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ; 8-  $\text{C}_3\text{AH}_6$

Таким образом сравнительный анализ рентгенограмм образцов 1:3 с мелким и крупным песком позволил установить, что размер частиц кварцевого песка оказывает значительное влияние на фазообразование в цементной матрице при твердении в горячей воде (80 °С) уже в первые месяцы твердения. Следует отметить, что наличие большого количества кварца в составах №2-№3 вызывает определенные затруднения при исследовании процессов фазообразования в цементном камне при помощи РФА.

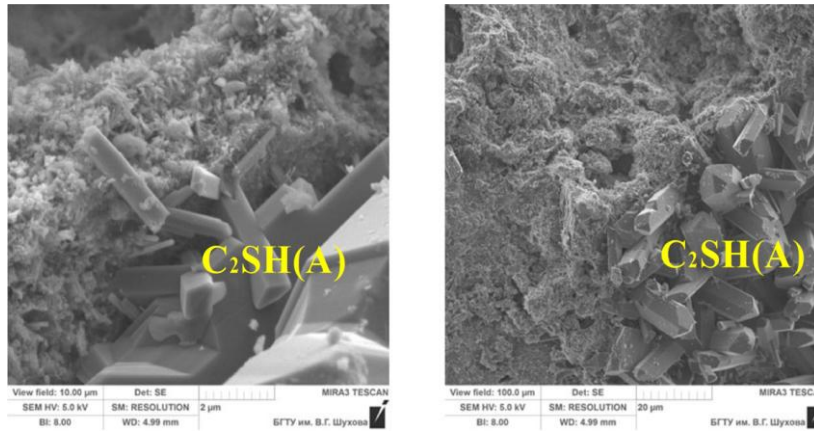
Электронно-микроскопические исследования через 6 мес испытаний в горячей воде цементных образцов показали, что на контакте мелкозернистого кварцевого песка с цементным камнем (рисунок 4.5) выделяется узкая зона 0,1-5 мкм хорошо закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция, прочно связанных с кварцевой подложкой, которые выделяются от остальной CSH-фазы упорядоченно расположенными волокнистыми частицами. Это свидетельствует о большой скорости растворения кремнеземистого компонента. С уменьшением размера зерен

кварца увеличивается реакционная способность с гидратными фазами цементной матрицы, что способствует повышению количества гидросиликатов кальция низкой основности.

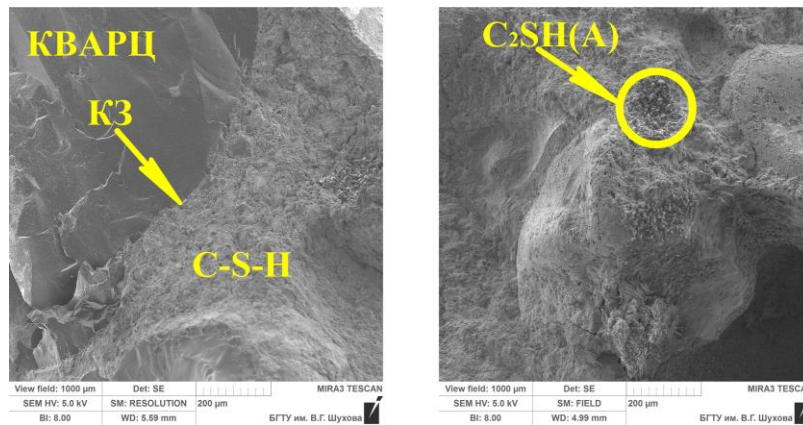


**Рисунок 4.5** – Микроструктура зоны контакта и цементной матрицы (1:3, мелкий песок); 6 мес; 80 °С

У образцов на крупнозернистом кварцевом песке в процессе перекристаллизации происходит неравномерное распределение частиц гидросиликатов кальция, присутствуют друзы хорошо ограненных призматических кристаллов, характерных для двухосновного  $\alpha$ -гидрата  $C_2S$  (рисунок 4.6). С повышением крупности кварцевого песка происходит уменьшение удельной поверхности, что приводит к увеличению толщины цементной оболочки вокруг частиц заполнителя, по сравнению с мелким песком. Сокращение удельной поверхности крупнозернистого песка уменьшает площадь контакта, где в основном наблюдается химическое взаимодействие гидратных фаз и прежде всего гидроксида кальция при температуре 80 °С с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция. Следует также учесть, что растворимость кварца снижается с увеличением размера зерен. Это приводит к тому, что влияние реакционной активности крупных частиц кварцевого песка ослабевает, гидросиликаты в основном представлены продуктами с высокой основностью, которые термодинамически неустойчивы и в первую очередь перекристаллизуются в  $C_2SH(A)$ , что подтверждается данными микроструктуры (рисунок 4.6, рисунок 4.7).



**Рисунок 4.6** – Микроструктура цементной матрицы (1:3; крупный кварц); 6 мес; 80 °С;  $C_2SH(A)$



**Рисунок 4.7** – Микроструктура зоны контакта цементной матрицы с крупнозернистым кварцем (а); скопление кристаллов  $C_2SH(A)$  (б), 6 мес; 80 °С

Крупные кристаллы двухосновного гидросиликата  $C_2SH(A)$  располагаются локально приблизительно на расстоянии 100-200 мкм от поверхности крупных кварцевых частиц (рисунок 4.7). Скопления двухосновного гидросиликата  $C_2SH(A)$  представлены крупными призматическими кристаллами (2-20 мкм), объединенными в друзы, с малой удельной поверхностью и низким числом контактов срастания, что обуславливает плохие связующие свойства.

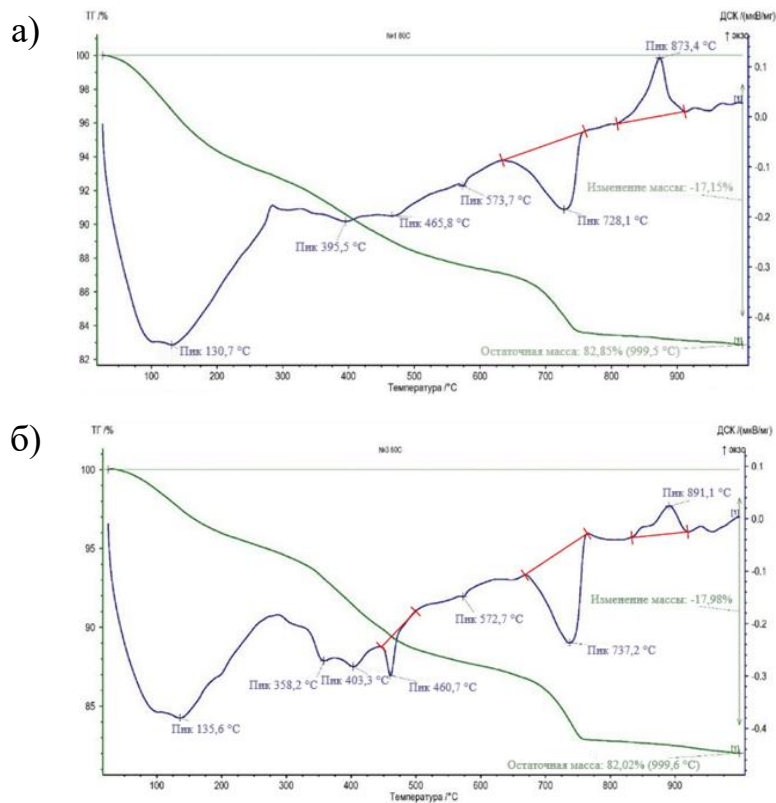
#### 4.1.4 Влияние кварцевого песка различной крупности на фазо- и структурообразование в цементной матрице при длительном водотепловом воздействии

Фазовые изменения в цементной матрице к 12 мес твердения в различных термовлажностных условиях в зависимости от размера частиц кварцевого песка исследовали методами РФА и ДТА. Термограммы исследованных образцов представлены на рисунке 4.8 и рисунке 4.10. Полученные результаты подтверждают влияние размера частиц кварца на процессы формирования гидросиликатов в цементном камне.

В образцах термовлажностного твердения (рисунок 4.8) некоторые температурные остановки значительно ослабевают, а при 710-730 °С усиливаются, при этом экзотермический эффект при 870-891 °С заметно возрастает у образцов на мелком кварцевом песке. Максимум экзотермического эффекта 891 °С наблюдался у образцов с мелким кварцевым песком. Первая эндотермическая остановка 90 - 140 °С вызвана потерей свободной и капиллярной влаги, присутствующей в гелеобразных продуктах новообразований, уменьшение эндоэффекта отражает снижение содержания гелеобразных продуктов. Эндотермический эффект, соответствующий гидроксиду кальция у образцов с мелким кварцевым песком (465,8 °С) практически исчезает, но сохраняется небольшой интенсивности у образцов с крупным кварцем (460,7 °С). Предшествующие эндотермические остановки при 395,5 °С у состава с мелким кварцевым песком и при 358,2 °С у образца с крупным кварцевым песком соответствуют обезвоживанию гидросиликатов. У образцов с крупным кварцевым песком отмечается эндотермическая остановка при 403,3 °С, что относится к  $C_2SH(A)$ . Слабовыраженный эндотермический эффект при 575 °С у всех составов связан с полиморфным превращением кварца. Эндотермическая остановка при 710-740 °С связана с обезвоживанием гидросиликатов различной основности (гиролит, авфиллит). Экзотермическая остановка при 870-891 °С соответствует низкоосновным гидросиликатам кальция. Кривые ДТА показывают, что величина данного экзотермического эффекта уменьшается по мере повышения крупности кварца: максимальное значение у образцов с мелким кварцевым песком и в три раза меньшей

интенсивности у образцов с крупным песком. Смещение максимума эффекта с 891 до 873 °С свидетельствует о наибольшем снижении основности гидросиликатов у образцов с мелким кварцем. Расширение основания пика объясняется наличием гидросиликатов различного состава.

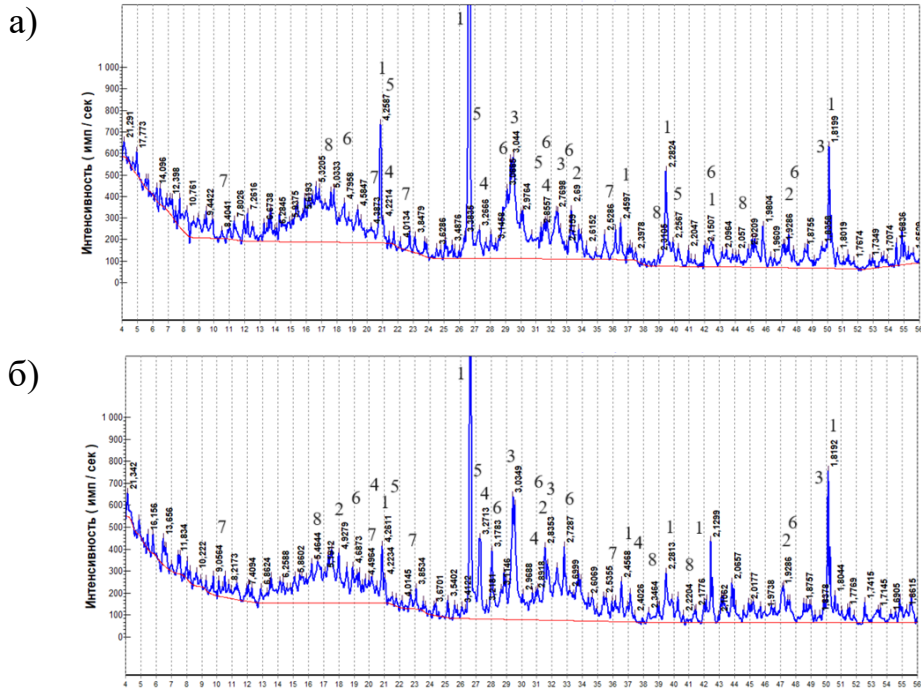
Из полученных данных следует, что в образцах с мелким кварцевым песком реакции с гидроксидом кальция протекают достаточно интенсивно, при этом в продуктах новообразований образуются гидросиликаты кальция низкой основности типа CSH(B).



**Рисунок 4.8** – Термограммы образцов, твердевших при температуре 80 °С, 12 мес:  
а) мелкий кварцевый песок (1:3); б) крупный кварцевый песок (1:3)

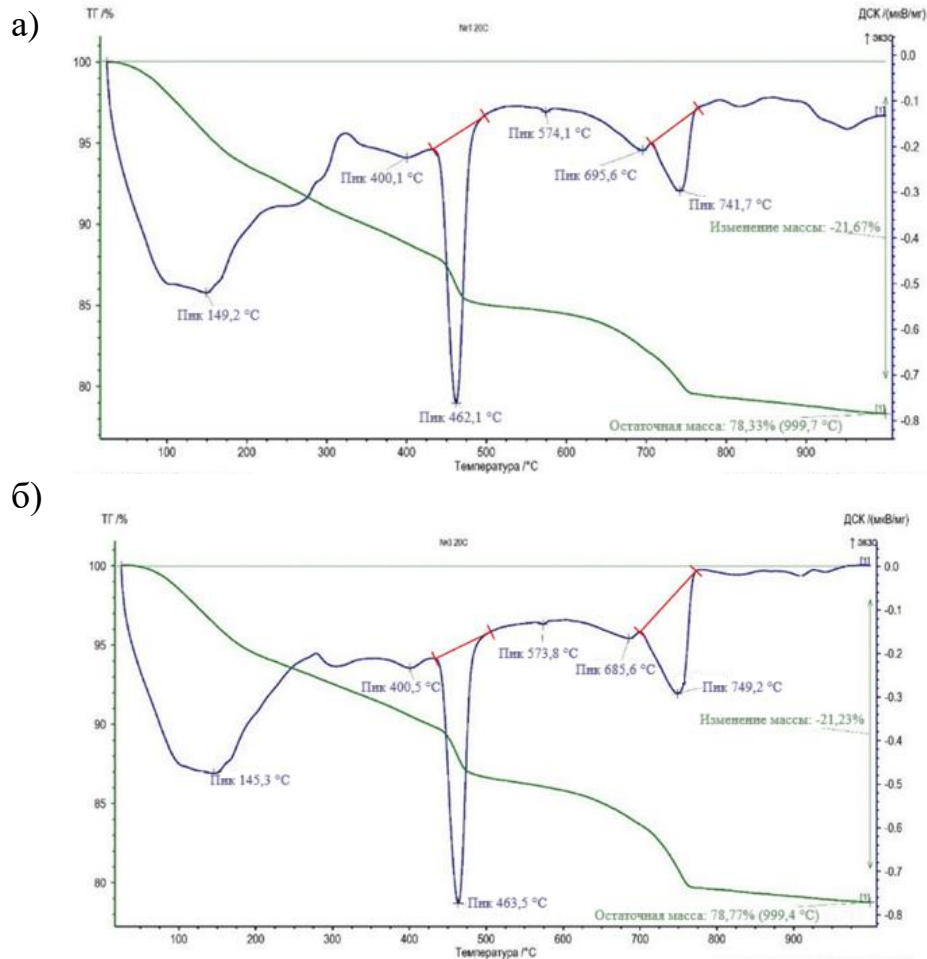
Эти данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рисунок 4.9). Анализ значений межплоскостных расстояний показывает, что в образцах термовлажностного твердения образуются гидросиликаты кальция различной основности с разной степенью кристалличности. С уменьшением размера частиц кварца повышается его растворимость, что способствует росту новообразований. Следует отметить, что к 12 мес термовлажностного твердения образцов с крупным песком часть гидроксида кальция связалась с кремнеземом в гидросиликаты кальция,

но с более высокой основностью.



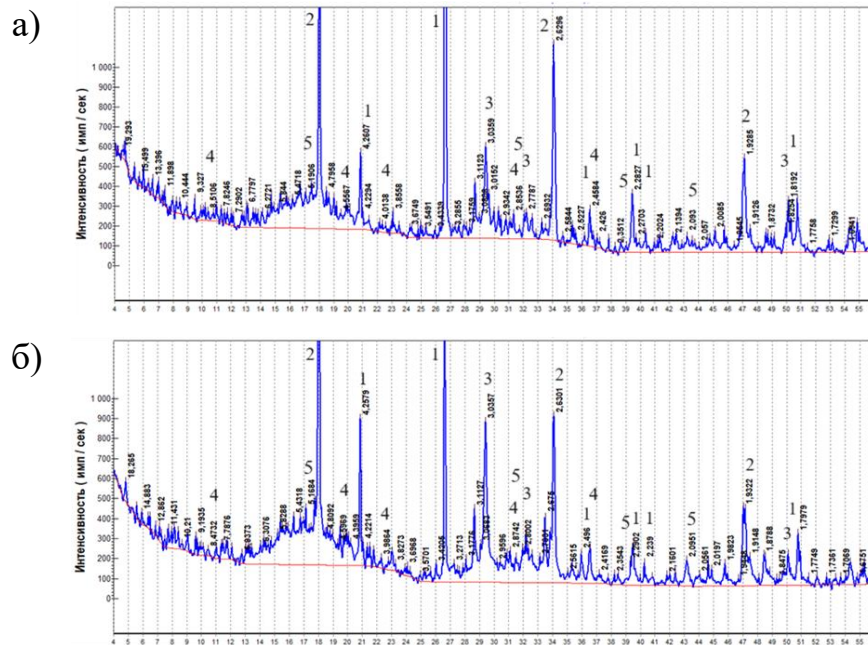
**Рисунок 4.9** – Рентгенограммы цементных образцов, твердевших при температуре 80 °С, 12 мес: а) мелкий кварцевый песок; б) крупный кварцевый песок  
 1 – SiO<sub>2</sub> (d=4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 2,23; 2,12; 1,813... Å); 2 – Ca(OH)<sub>2</sub> (d=4,93; 2,63; 1,93...Å); 3 – CSH(B) (d=3,07; 2,80; 1,83...Å); 4 – C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>(A) (d=4,22; 3,27; 2,87; 2,41... Å); 5 – C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (d=4,24; 3,36; 2,85; 2,25...Å); 6 – C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (d=4,73; 3,19; 2,84; 2,74; 2,145; 1,949... Å); 7 – C<sub>3</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub> (d=8,92; 4,46; 3,99; 2,87... Å); 8 – C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (d=5,14; 2,82; 2,30; 2,04... Å)

Термограммы образцов нормального твердения имеют схожесть конфигурации (рисунок 4.10). На термограммах можно выделить 5 эндотермических эффектов. Эндозффекты у всех составов при 90-150 °С связаны с потерей свободной воды и влаги геля. Температурные остановки у составов от мелкого песка к крупному при 462,1 °С и 463,2 °С вызваны обезвоживанием Ca(OH)<sub>2</sub>, а температурные остановки при 400,1 °С и 400,4 °С связаны с обезвоживанием гидросиликатов. Эндозффекты при 574 °С связаны с полиморфным превращением кварца, а двухступенчатые эндозффекты при 650-750 °С вызваны обезвоживанием гидросиликатов различного состава.



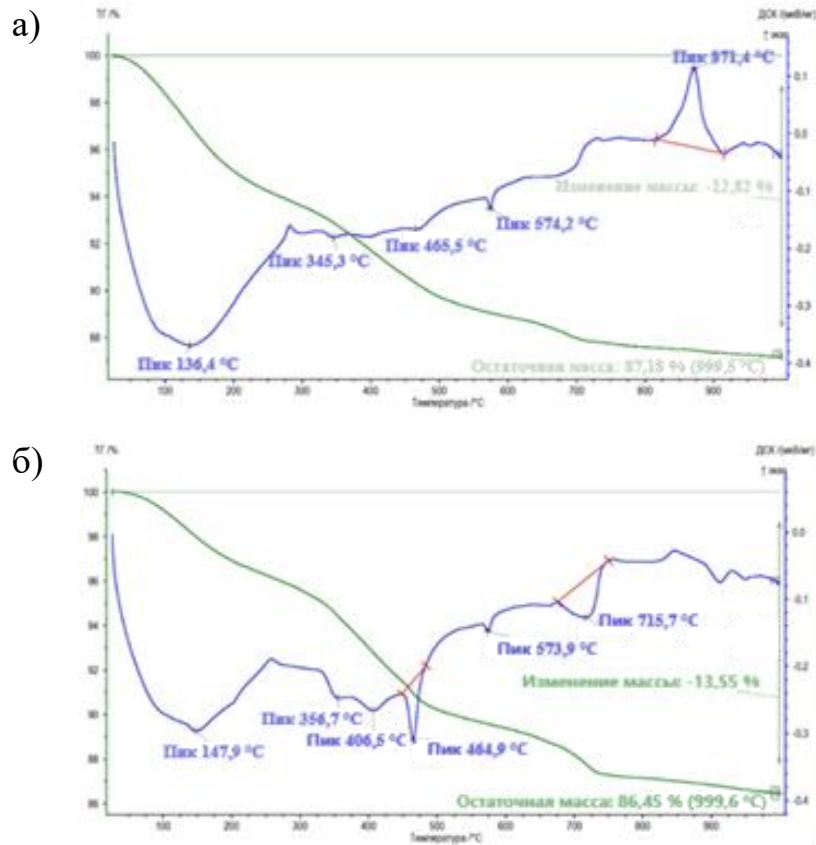
**Рисунок 4.10** – Термограммы цементных образцов, твердевших при температуре 20 °С, 12 мес: а) мелкий кварцевый песок; б) крупный кварцевый песок

Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 4.11), что в продуктах гидратации у всех образцов нормального твердения присутствует  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , независимо от крупности кварцевого песка, характеризующийся линиями на рентгенограммах практически одинаковой интенсивности, фиксируются гидроалюминаты  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , гидросульфоалюминат  $\text{C}_3\text{ASH}_{12}$ . В значительных количествах присутствует кремнезем, основным продуктом гидратации является высокоосновный гидросиликат кальция типа  $\text{C}_2\text{SH}_2$ .



**Рисунок 4.11** – Рентгенограммы цементных образцов с кварцем, твердевших при температуре 20 °С, 12 мес: а) мелкий кварцевый песок; б) крупный кварцевый песок  
 1 –  $\text{SiO}_2$  ( $d=4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 2,23; 2,12; 1,813\dots \text{Å}$ ); 2 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d=4,93; 2,63; 1,93\dots \text{Å}$ ); 3–  $\text{C}_2\text{SH}_2(\text{A})$  ( $d=3,07; 2,8; 1,83\dots \text{Å}$ ); 4 –  $\text{C}_3\text{ASiH}_{12}$  ( $d=8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45\dots \text{Å}$ ); 5 –  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $d=5,14; 2,82; 2,30; 2,04\dots \text{Å}$ )

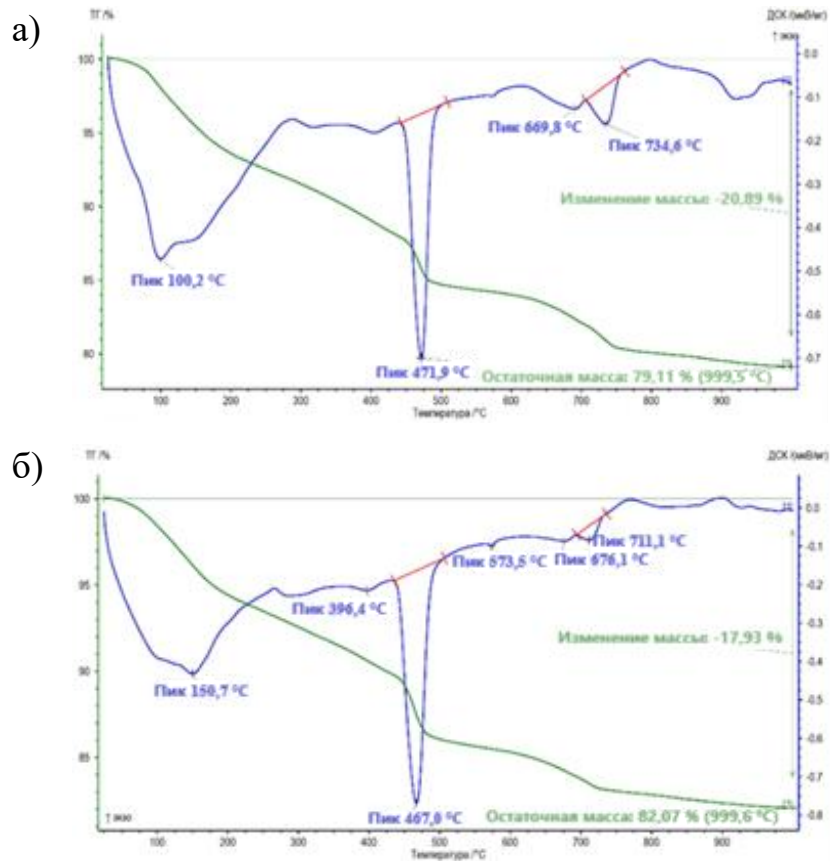
Дериватографические исследования фазового состава через 2 года твердения в термовлажностных условиях показали, что на термограммах образцов с крупным кварцевым песком (рисунок 4.12) количество свободного гидроксида кальция после 1 года мало изменилось, однако, заметно уменьшился эндоэффект при 715,7 °С и снижение пика экзоэффекта при 870-890 °С. Это свидетельствует о продолжающемся процессе перекристаллизации гидросиликатов кальция низкой и промежуточной основности. На термограммах образцов с мелким песком (рисунок 4.12 а, б) к 2 годам твердения в термовлажностных условиях практически исчезла эндотермическая остановка, четко выраженная через 1 год твердения при 714,9 °С, характерная для гидросиликатов типа гиролита. Таким образом, уменьшение эффектов при 130 °С, а также практически полное исчезновение эффектов при 460 и 575 °С говорит о том, что при добавлении мелкого кварцевого песка образуются хорошо закристаллизованные низкоосновные гидросиликаты в результате полного связывания извести кремнеземом заполнителя.



**Рисунок 4.12** – Термограммы цементных образцов, твердевших при температуре 80 °С, 24 мес: а) мелкий кварцевый песок (1:3); б) крупный кварцевый песок (1:3)

Эти данные свидетельствуют о том, что мелкий кварцевый песок проявляет при длительном твердении при повышенной температуре высокую активность, что является весомым основанием при выборе сырьевых компонентов для бетона, предназначенного для термовлажностных условий эксплуатации.

Термограммы образцов с песком различной крупности нормального твердения (2 года) достаточно схожи (рисунок 4.13).



**Рисунок 4.13** – Термограммы цементных образцов, твердевших при температуре 20 °С, 24 мес: а) мелкий кварцевый песок (1:3); б) крупный кварцевый песок (1:3)

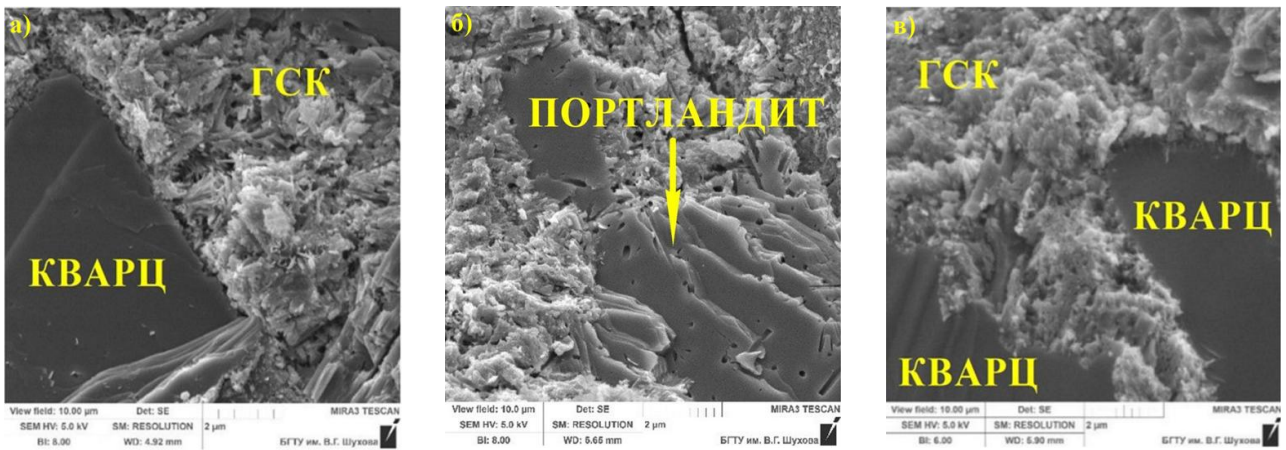
Основным отличием конфигурации термограмм образцов после 1 года твердения от образцов 2-х летнего твердения является заметное уменьшение двухступенчатых эндоэффектов при 650-750 °С, связанных с обезвоживанием гидросиликатов и диссоциацией карбоната кальция. Причем наибольший эндоэффект в данном интервале температур через 1 год твердения наблюдался в образце на крупном песке, а через 2 года он практически исчез. Температурные остановки у составов с мелким и крупным песком при 471,9 °С и 467,0 °С, вызванные обезвоживанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , свидетельствуют о незначительных преобразованиях портландита в интервале 1-2 года.

*Исследование микроструктуры цементных систем при помощи электронной микроскопии*

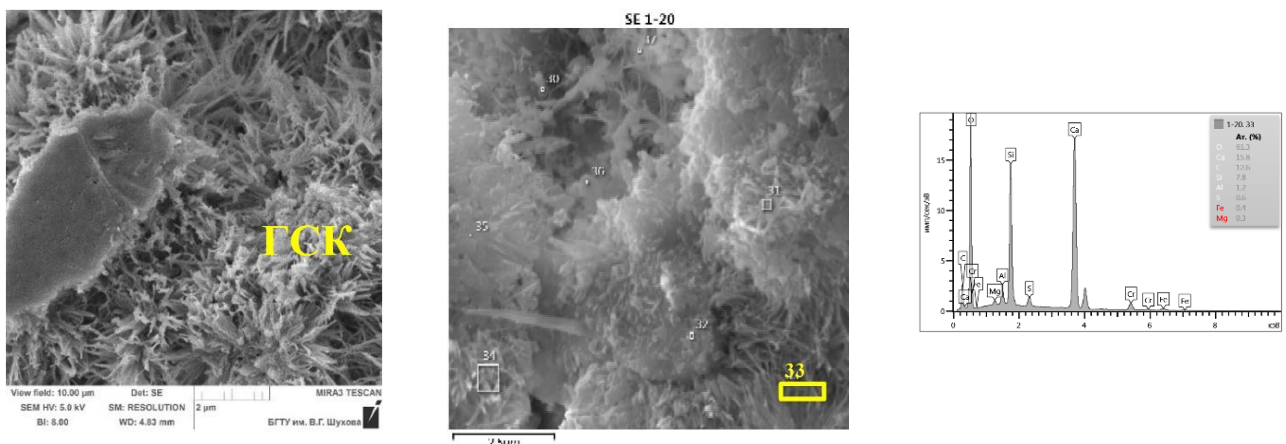
Исследования структурных изменений в цементной матрице бетона и

контактной зоне «цементный камень–заполнитель» с кварцевым песком различной крупности через 1 и 2 года твердения при помощи электронной микроскопии позволили установить ряд особенностей.

Микроструктура цементной матрицы бетона на мелком песке (состава 1:3) нормального твердения через 1 и 2 года представлена в основном плотным гидросиликатным гелем, тесно сросшимся с крупными кристаллами портландита (рисунок 4.14). При этом уже через год твердения в нормальных условиях, наблюдаются локальные участки с хорошо различимыми при помощи растрового электронного микроскопа укрупненными волокнистыми кристаллами гидросиликатов кальция, достигающих размеры в диаметре около 100 нм и длиной 2-3 мкм (рисунок 4.15.).

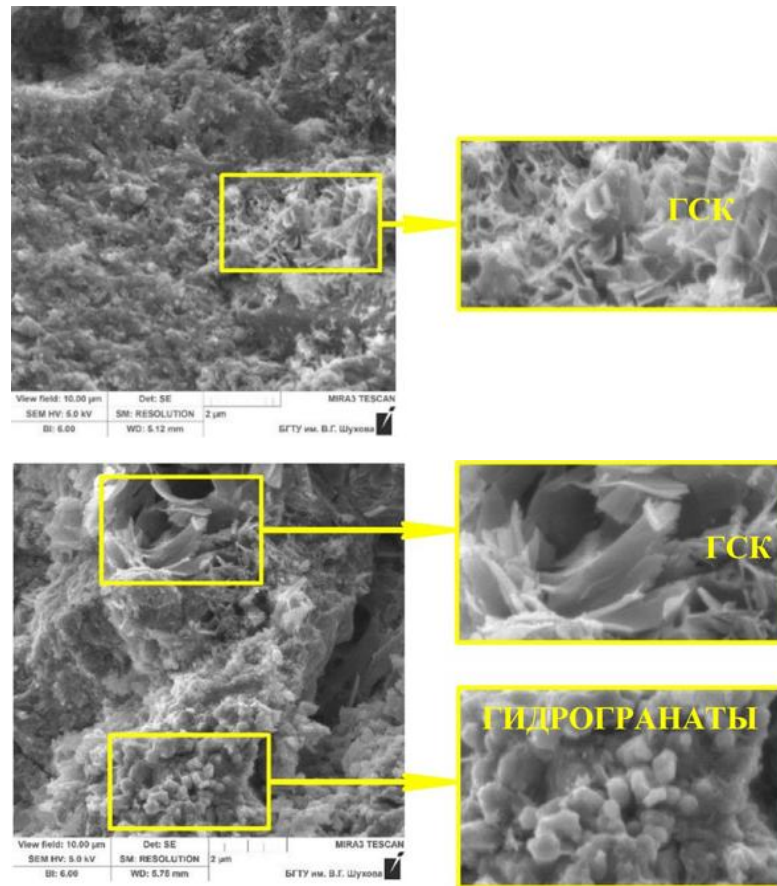


**Рисунок 4.14**– Микроструктура бетона на мелком песке (1:3), 20 °С, 12 мес (а) и (б); 24 мес (в)



**Рисунок 4.15** – Микроструктура цементной матрицы бетона на мелком песке (1:3), гидросиликаты, 12 мес, 20 °С

К 2 годам нормального твердения довольно распространенным обстоятельством является наличие крупных чешуйчатых и пластинчатых гидросиликатов кальция, изометрических кристаллов гидрогранатов (рисунок 4.16.).



**Рисунок 4.16** – Микроструктура цементной матрицы бетона на мелком песке (1:3), гидросиликаты, гидрогранаты, 24 мес, 20 °С

Анализируя особенности микроструктуры бетона на мелком песке (1:3) термовлажностного твердения в течение 1-2 года, можно отметить, что уже к 1 году твердения гидросиликатная фаза содержит хорошо сформированные волокнистые, листоватые и чешуйчатые, призматические кристаллы гидросиликатов кальция (рисунок 4.17). К 2 годам термовлажностного твердения изменения незначительные. Встречаются сросшиеся пластинчатые кристаллы портландита, с четко выраженной слоистой текстурой, хотя их количество достаточно ограничено, о чем свидетельствуют данные ДТА (рисунок 4.18). Наблюдаются агломерации гидрогранатов (2 года).

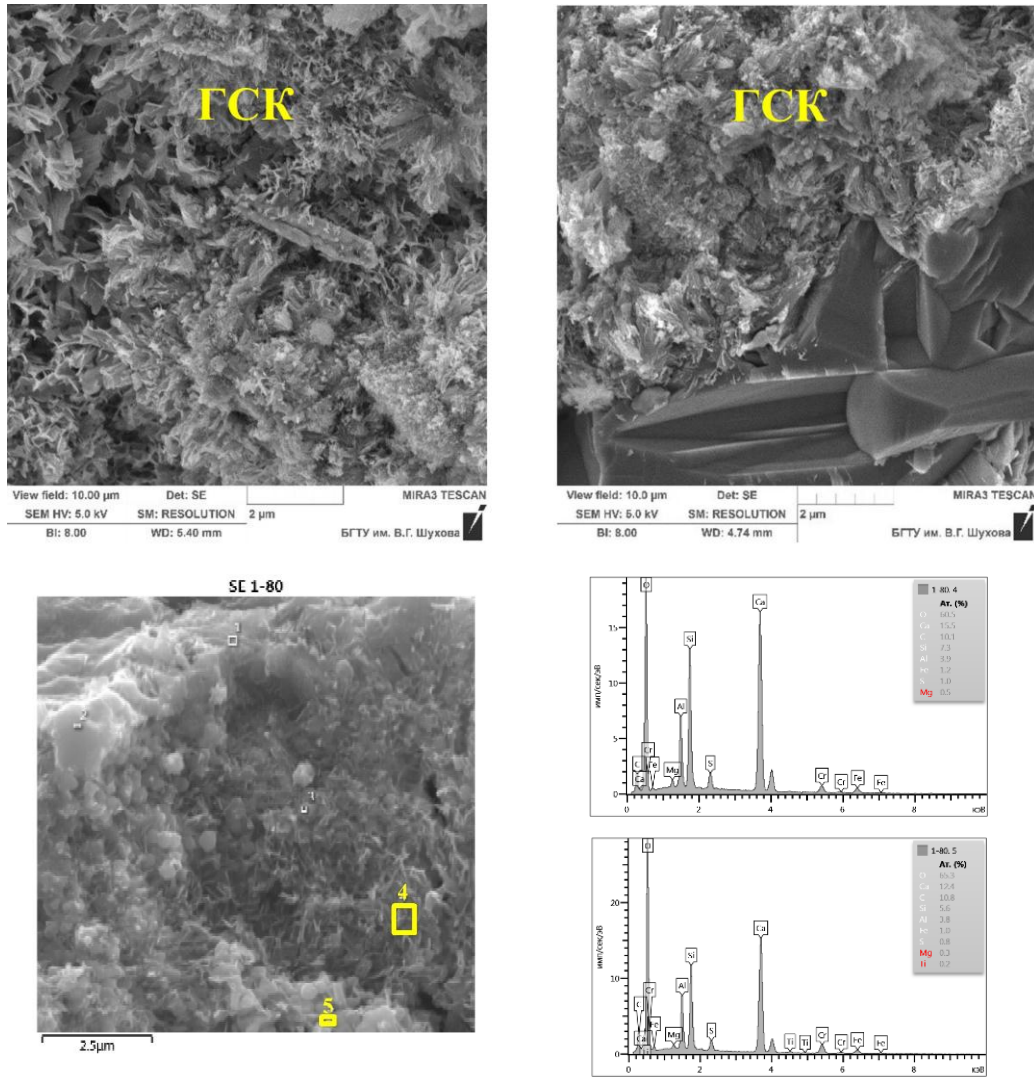


Рисунок 4.17 – Микроструктура бетона на мелком кварце (1:3), гидросиликаты, гидрогранаты, 12 мес, 80 °С

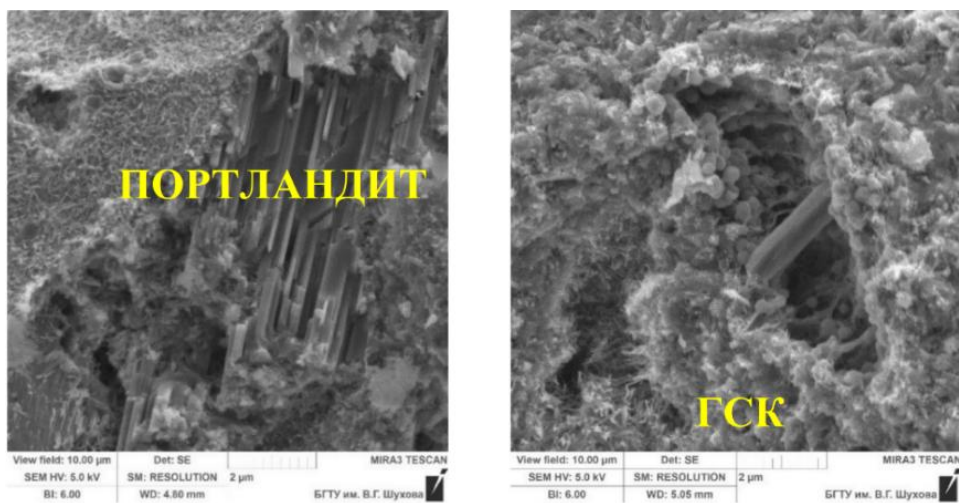
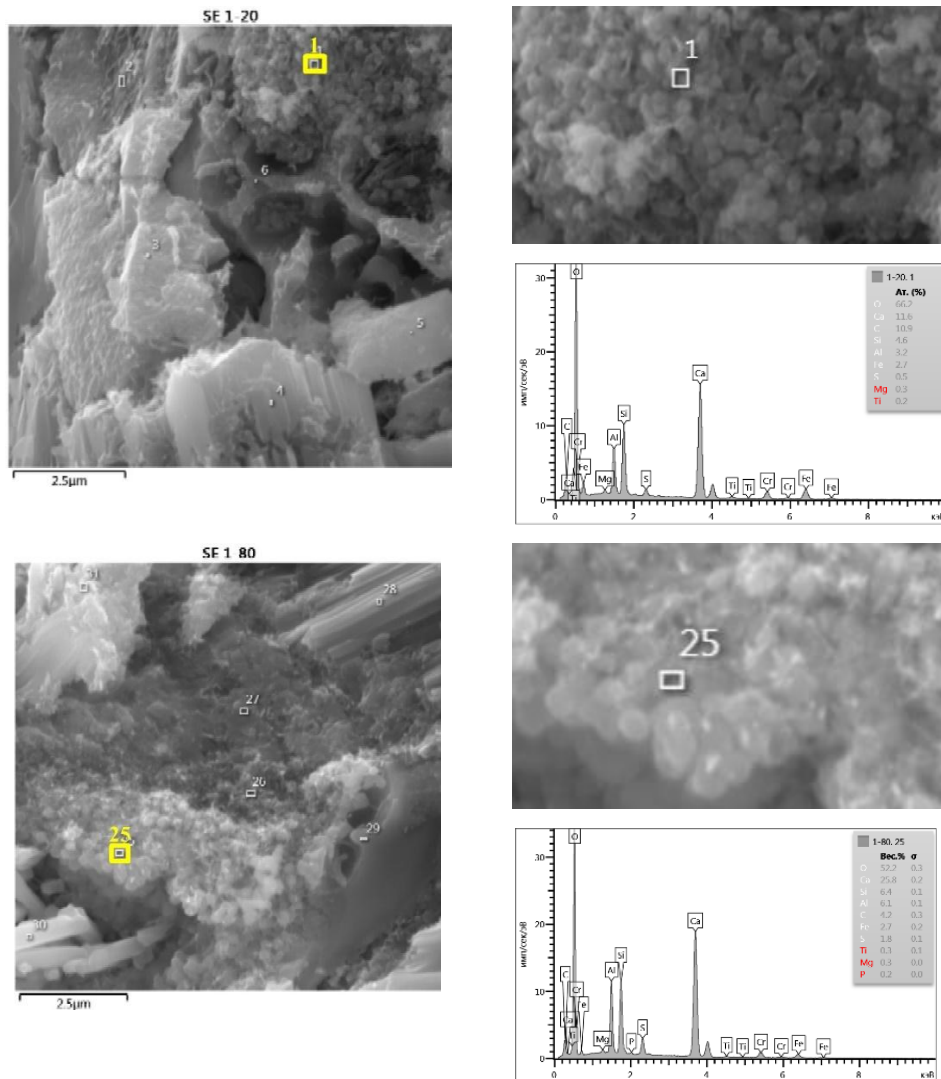


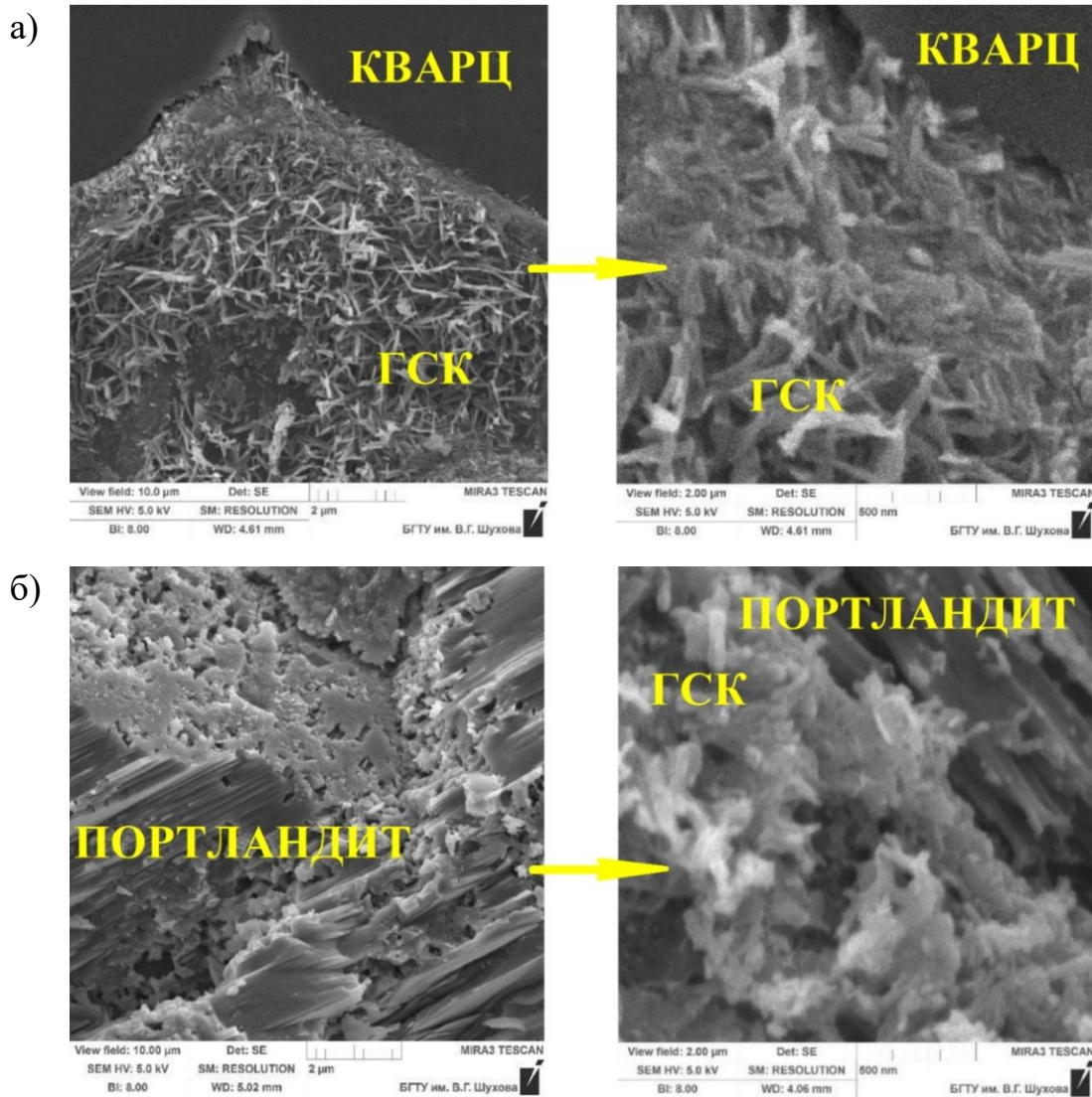
Рисунок 4.18 – Микроструктура бетона на мелком кварце (1:3), 24 мес, 80 °С

Интерес вызывает тот факт, что через 12 мес твердения независимо от термовлажностных условий среды, в цементном камне выявлены агломерации гидрогранатов кальция (рисунок 4.19).



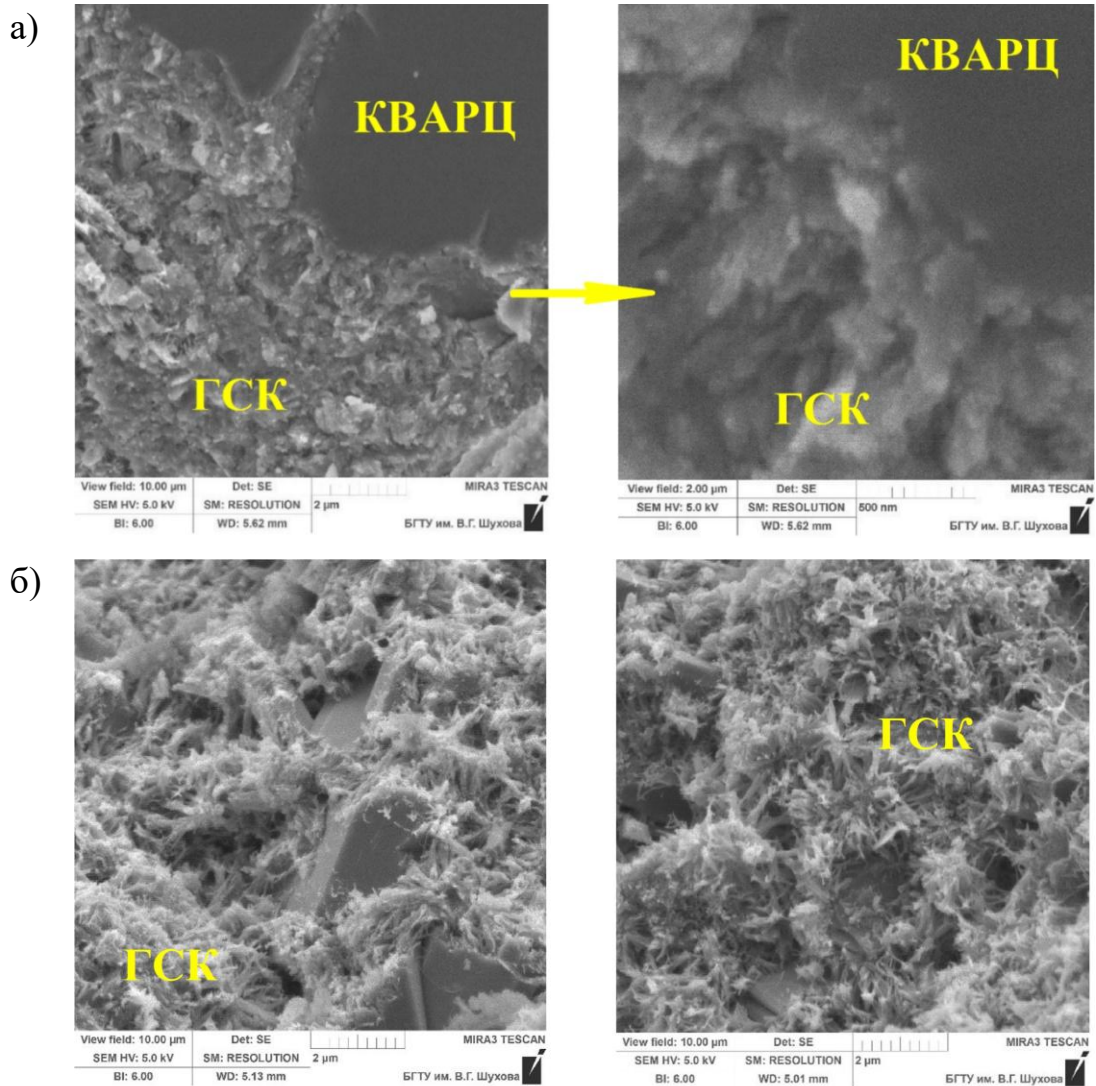
**Рисунок 4.19** – Микроструктура бетона на мелком кварце (1:3), гидрогранаты, 12 мес: а) 20 °С; б) 80 °С

Наиболее сильные изменения в микроструктуре и их отличительные особенности обнаружены в образцах бетона на крупном кварце (1:3). К 12 мес твердения в нормальных условиях достаточно хорошо сформированы крупные волокнистые гидросиликаты кальция (рисунок 4.20). Наблюдаются крупные агломераты со слоистой текстурой из сросшихся кристаллов портландита.



**Рисунок 4.20** – Микроструктура бетона на крупном песке (1:3), 12 мес, 20 °С: а) контактная зона; б) гидросиликаты кальция, портландит

Большой интерес вызывает структура цементной матрицы с крупным кварцем через 2 года твердения в нормальных условиях. Здесь отчетливо проявляется порфировая структура, когда крупные призматические кристаллы гидросиликатов кальция рассредоточены в тонкозернистой структуре (рисунок 4.21).



**Рисунок 4.21** – Микроструктура бетона на крупном песке (1:3), 24 мес, 20 °С:

а) контактная зона; б) гидросиликаты кальция

Более хаотичная структура наблюдается в образцах на крупном кварцевом песке к 12 мес твердения при температуре 80 °С, где крупные кристаллы  $C_2SH(A)$  достаточно хорошо сформированы и образуют массивные скопления (рисунок 4.22). Через 2 года твердения образцов бетона на крупном песке в термовлажностных условиях дальнейшие изменения структуры протекают менее заметно. Сохраняется общая тенденция, направленная на укрупнение частиц гидратных фаз (рисунок 4.23).

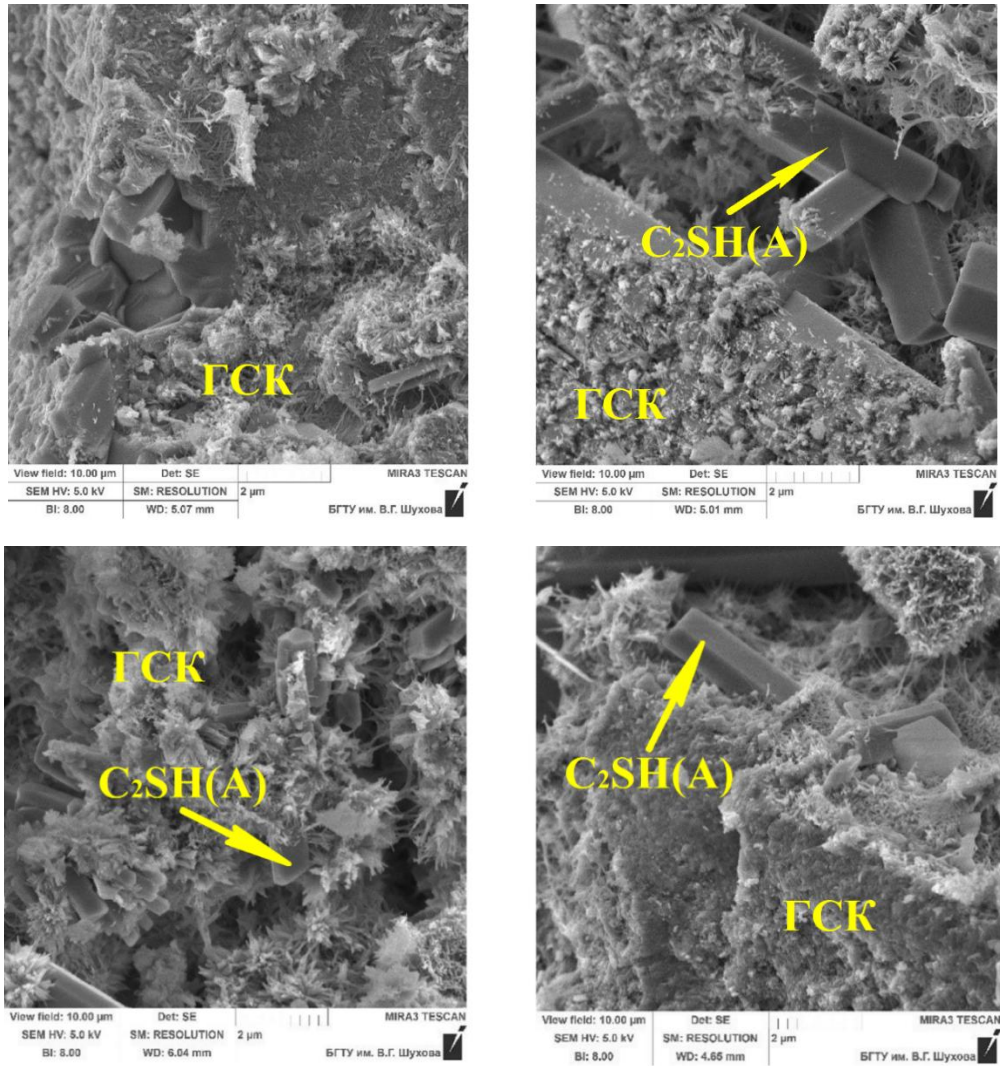


Рисунок 4.22 – Микроструктура бетона на крупном песке (1:3), 12 мес, 80 °С: гидросиликаты кальция

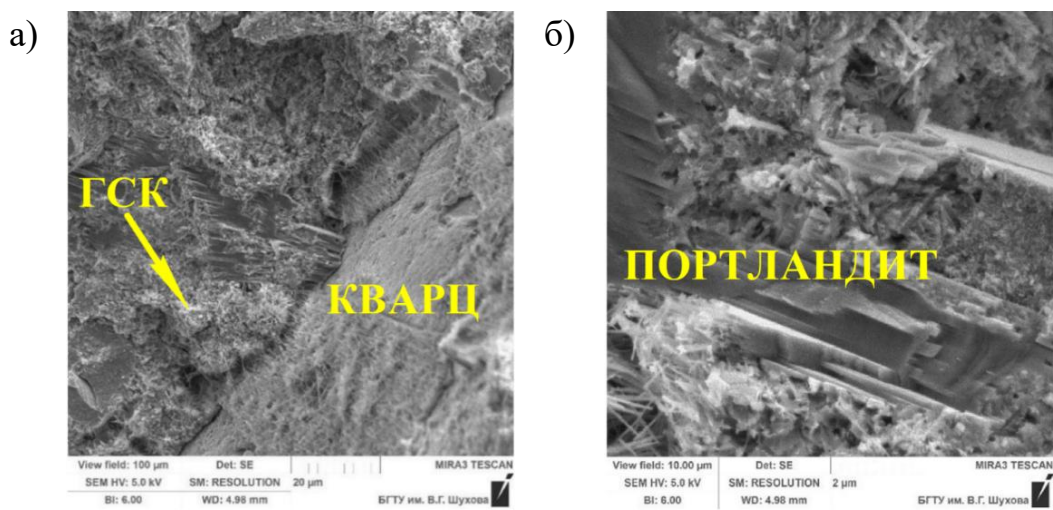


Рисунок 4.23 – Микроструктура бетона на крупном песке (1:3), 24 мес, 80 °С: а) контактная зона; б) гидросиликаты кальция, портландит

Таким образом, процессы интенсивной трансформации структуры наблюдаются в течение первого года твердения. В термовлажностных условиях структурные изменения более значительны, что усиливает старение цементного камня. Затем они переходят в более медленную деструктурирующую фазу. Процессы старения протекают при различных условиях твердения, но в термовлажностных условиях твердения они более динамичны.

Крупность кварцевого песка отражается на скорости межфазовой и внутрифазовой трансформации гидросиликатов кальция. Чем больше размер частиц кварца, тем сильнее деструктурирующие процессы. И наоборот, по мере уменьшения частиц кварца структурные преобразования ослабевают.

## **4.2 Исследование термовлажностной коррозии цементных систем с минеральными добавками**

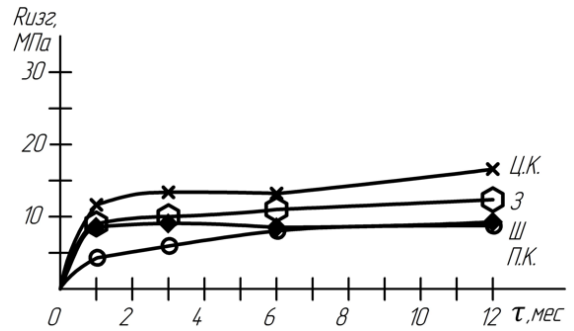
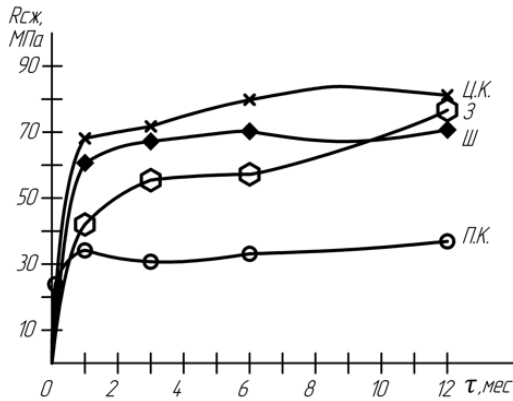
### **4.2.1 Влияние минеральных добавок на термовлажностную стойкость цементного камня**

Целью данного этапа работы является исследование влияния минеральных добавок на термовлажностную стойкость цементного камня при длительном твердении в условиях повышенной температуры и влажности. Использовали золу Смоленской ГЭС ( $S_{уд}=3780 \text{ см}^2/\text{г}$ ), доменный гранулированный шлак Новолипецкого металлургического комбината ( $S_{уд}=3800 \text{ см}^2/\text{г}$ ), тонкодисперсный кварц ( $S_{уд}=3870 \text{ см}^2/\text{г}$ ), характеристика которых приведена в главе 2. Основными компонентами золы являются аморфные  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с кристаллическими включениями кварца ( $\text{SiO}_2$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ). Доменный гранулированный шлак относится к мелилитовой группе и обладает в основном стекловидной структурой, включает слабо закристаллизованный волластонит ( $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ ) и мелилит ( $\text{Ca}_2(\text{Al, Mg, Si})\text{Si}_2\text{O}_7$ ), модуль основности  $M_0 = 1,07$ . Образцы изготавливали из теста нормальной плотности (ГОСТ 310.3-81), НГ=26,5 % (ПЦ:зола=100:40), НГ=26,7 % (ПЦ:шлак=100:40), НГ=26,0 % (ПЦ:кварц=100:40), НГ (ПЦ=100 %) =26,0 %. Твердение образцов проходило в нормальных (20 °C) и термовлажностных условиях

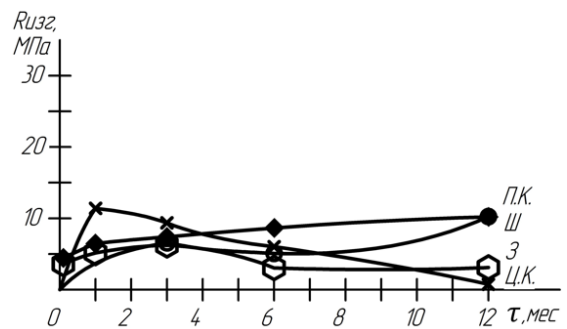
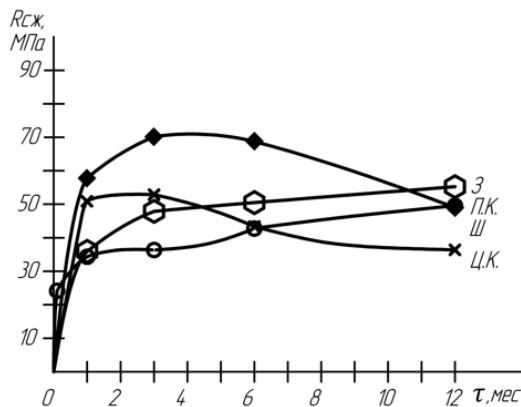
(80 °С) в лабораторной водяной бане LOIP LB-163. Предел прочности образцов при изгибе и сжатии определяли после 1, 3, 6 и 12 мес твердения.

Результаты периодических определений предела прочности образцов при изгибе и сжатии приведены на рисунке 4.24.

20 °С



80 °С



**Рисунок 4.24** – Изменение предела прочности образцов при изгибе и сжатии, твердевших в различных термовлажностных условиях: ЦК- цементный камень; З – ПЦ:зола=100:40; Ш – ПЦ:шлак =100:40; ПК- ПЦ:кварц ( $S_{уд}=3870 \text{ см}^2/\text{г}$ )

У образцов, твердевших в нормальных условиях (20 °С), наблюдался устойчивый рост прочности как при сжатии, так и при изгибе в течение первых трех месяцев, после чего темп набора прочности замедлился. После 6 мес твердения набор прочности у шлако-цементных образцов стабилизировался, у образцов с добавкой золы и кварцевого наполнителя отмечался рост прочности. Твердение образцов с добавкой золы в термовлажностных условиях (80 °С) характеризовалось большей стабильностью. Образцы из чистого цементного камня показали наименьшую

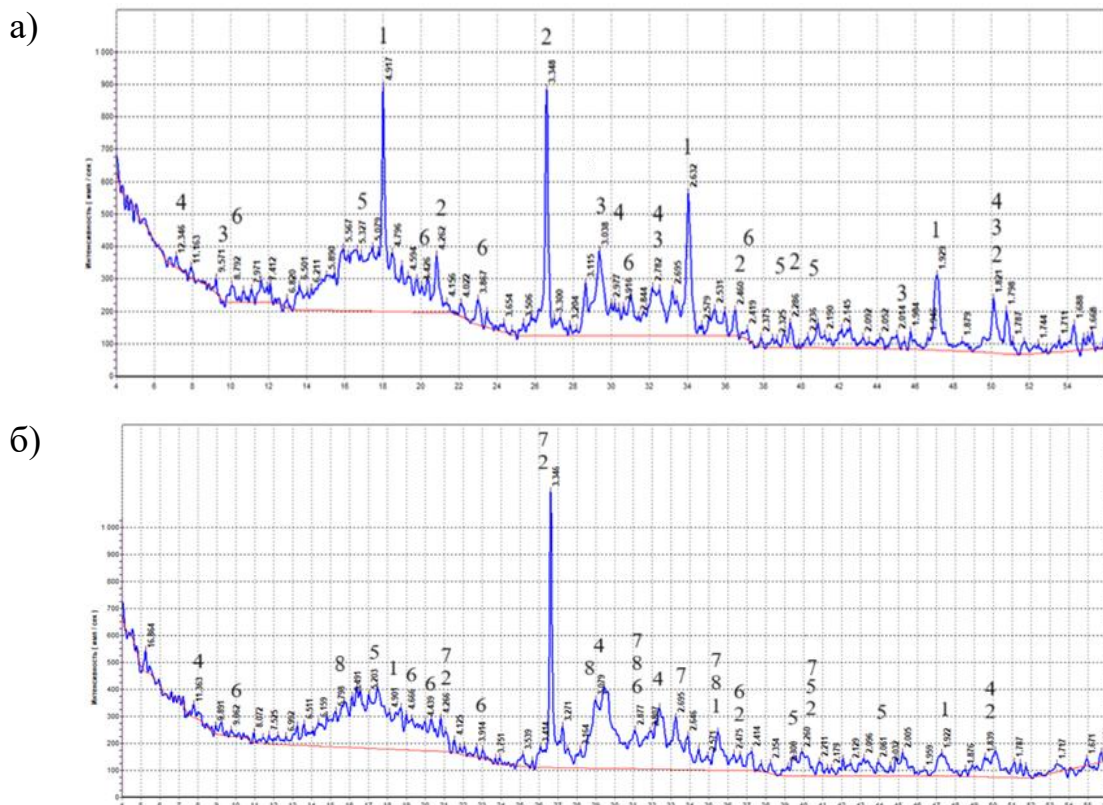
прочность и постепенное снижение после 3 мес, что вызвано интенсификацией деструктивных напряжений в цементном камне. У шлако-цементных образцов и образцов с кварцевым наполнителем прочность при сжатии снизилась к 12 мес твердения. Набор прочности при изгибе образцов в нормальных условиях проходил практически синхронно, независимо от вида минеральной добавки.

Коэффициент термовлажностной стойкости (12 мес) у золо-цементного камня составил  $K_{\text{терм.ст}}^{12}=0,72$ , у шлако-цементного камня  $K_{\text{терм.ст}}^{12}=0,69$ , что превышает практически в 1,5 раза коэффициент термовлажностной стойкости у чистого цементного камня ( $K_{\text{терм.ст}}^{12}=0,47$ ). А коэффициент термовлажностной стойкости образцов с кварцевым наполнителем достиг наивысшего значения:  $K_{\text{терм.ст}}^{12}=1,15$ . Причиной повышения термовлажностной стойкости образцов с тонкодисперсным кварцем является значительная активность по поглощению извести при повышенной температуре. Как показано в работе [16], молотый кварцевый песок имеет высокую активность близкую к активности опок при температуре 75 °С, он энергично взаимодействует с гидроксидом кальция, в результате количество низкоосновных новообразований существенно возрастает, а основность гидросиликатов кальция в цементном камне снижается. Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии наполнителей на термовлажностную стойкость цементного камня.

#### **4.2.2 Исследование влияния термовлажностного воздействия на фазообразование в цементном камне с минеральными добавками**

Особенности процессов фазообразования в цементном камне с минеральными добавками в нормальных условиях и при повышенной температуре исследовали при помощи рентгенофазового анализа через 12 мес твердения образцов (рисунки 4.25-4.27). Рентгенограммы исследованных проб свидетельствуют о том, что у образцов всех составов при температуре 80 °С по сравнению с образцами нормального твердения (20 °С) заметно уменьшается интенсивность дифракционных максимумов портландита ( $d=4,93$ ; 2,63; 1,93... Å). При этом в шлако-цементном камне

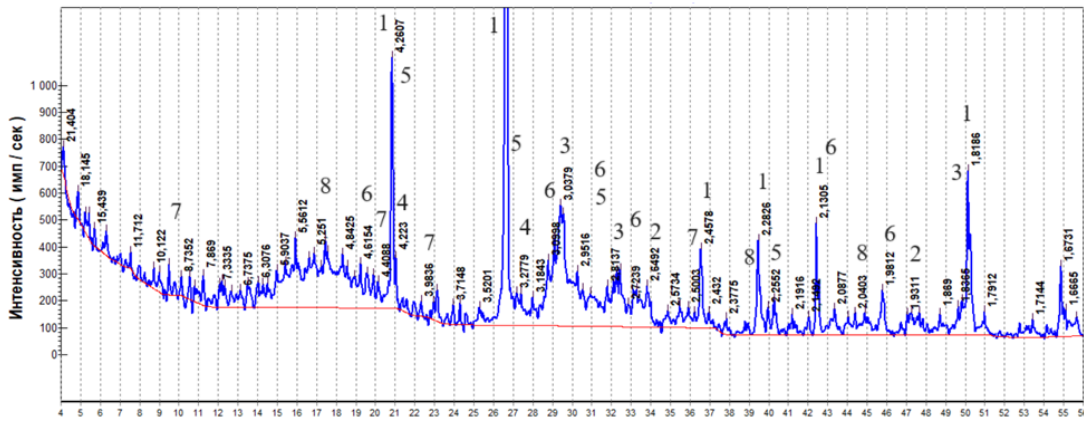
диагностируется свободный гидроксид кальция, в то время как в золо-цементном камне и в образце с кварцевым наполнителем он практически отсутствует (рисунок 4.25, б; 4.26, 4.27, б). Минимальное содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у образцов при твердении в горячей воде свидетельствует о связывании значительной части извести в более термически устойчивые низкоосновные гидросиликаты кальция, соответственно, основность гидратов, образующихся при твердении цементного камня состава ПЦ+зола и ПЦ+кварц, особенно гидросиликатов, будет ниже, чем содержащихся в камне на основе ПЦ+шлак.



**Рисунок 4.25** – Рентгенограмма золо-цементного камня, твердевшего 12 мес при температуре 20 °C (а) и 80 °C (б): 1 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d=4,93; 2,63; 1,93; 1,79\dots \text{Å}$ ); 2 –  $\text{SiO}_2$  ( $d=4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81\dots \text{Å}$ ); 3 –  $\text{C}_2\text{SH}_2$  ( $d=9,8; 3,07; 2,80; 2,00; 1,83\dots \text{Å}$ ); 4 –  $\text{CSH}(\text{B})$  ( $d=12,5; 3,07; 2,80; 1,83\dots \text{Å}$ ); 5 –  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $d=5,14; 2,30; 2,23; 2,04\dots \text{Å}$ ); 6 –  $\text{C}_3\text{AS}\cdot\text{H}_{12}$  ( $d=8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45\dots \text{Å}$ ); 7 –  $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$  ( $d= 4,24; 3,36; 2,85; 2,65; 2,25\dots \text{Å}$ ); 8 –  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  ( $d=5,74; 4,73; 3,19; 2,84; 2,74; 2,145\dots \text{Å}$ )

В образцах золо-цементного камня и цементного камня с кварцевым наполнителем термовлажностного твердения (80 °C) диагностированы преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция типа  $\text{CSH}(\text{B})$ ,

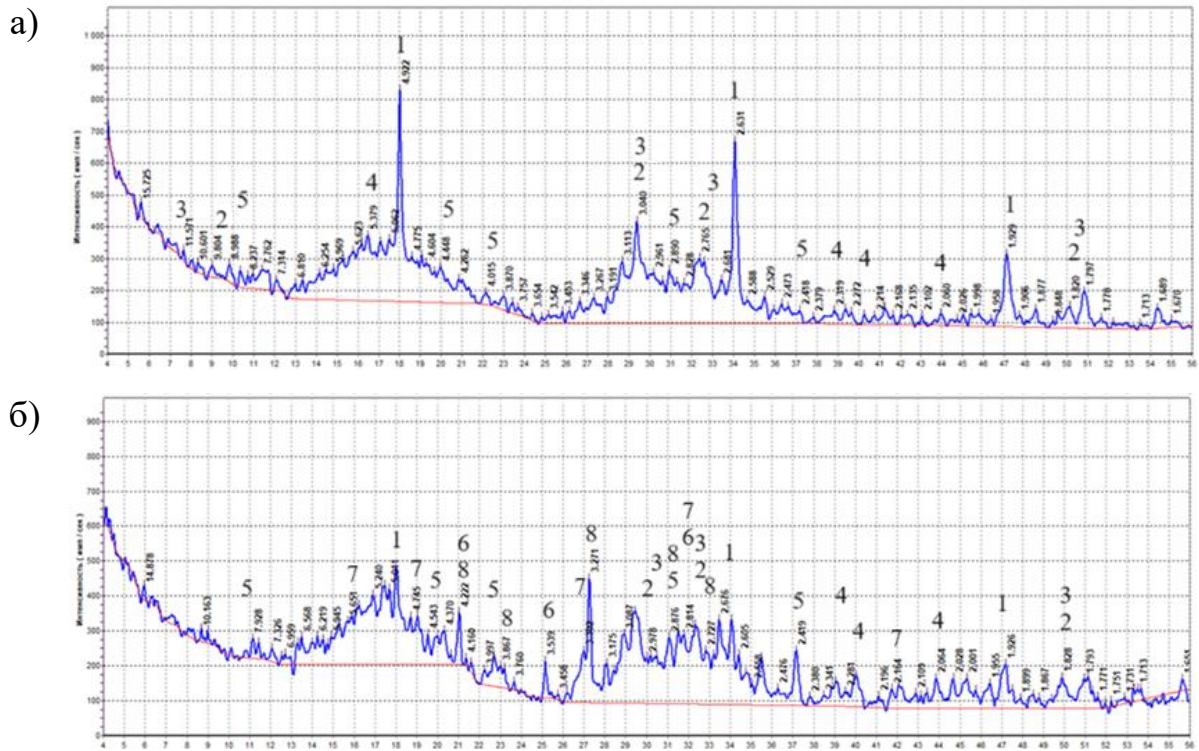
присутствуют гидросиликаты типа гиролита  $C_2S_3H_2$  и афвиллита  $C_3S_2H_3$  (рисунок 4.25, рисунок 4.26).



**Рисунок 4.26** – Рентгенограмма цементных образцов с кварцевым наполнителем, твердевших при температуре 80 °С, 12 мес: 1 –  $SiO_2$  ( $d=4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 2,23; 2,12; 1,813... \text{Å}$ ); 2 –  $Ca(OH)_2$  ( $d=4,93; 2,63; 1,93... \text{Å}$ ); 3 –  $CSH(B)$  ( $d=3,07; 2,80; 1,83... \text{Å}$ ); 4 –  $C_2SH_2(A)$  ( $d=4,22; 3,27; 2,87; 2,41... \text{Å}$ ); 5 –  $C_2S_3H_2$  ( $d=4,24; 3,36; 2,85; 2,25... \text{Å}$ ); 6 –  $C_3S_2H_3$  ( $d=4,73; 3,19; 2,84; 2,74; 2,145; 1,949... \text{Å}$ ); 7 –  $C_3AS\bar{H}_{12}$  ( $d=8,92; 4,46; 3,99; 2,87... \text{Å}$ ); 8 –  $C_3AH_6$  ( $d=5,14; 2,82; 2,30; 2,04... \text{Å}$ )

В цементной матрице с тонкодисперсным кварцем основность гидросиликатов уменьшается (при 80 °С), степень кристаллизации увеличивается, наблюдается образование гидросиликатов тоберморитовой группы  $CSH(B)$  ( $d=3,07; 2,8; 1,83... \text{Å}$ ).

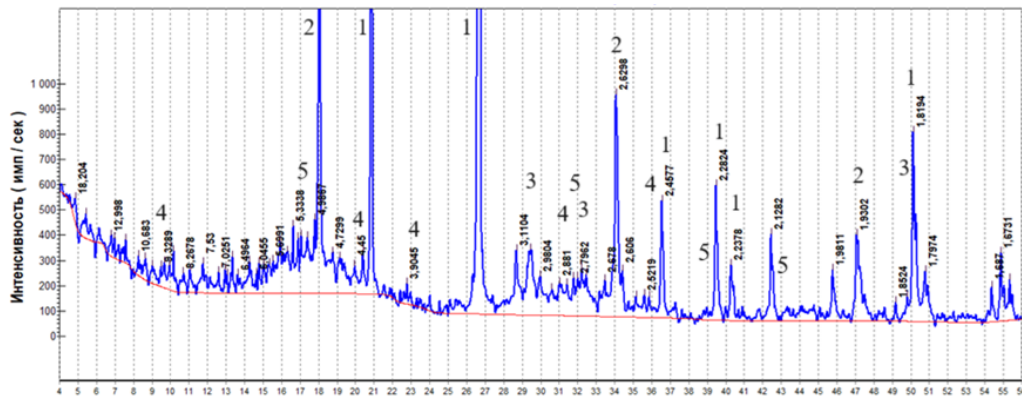
На рентгенограмме шлако-цементных образцов нормального твердения (рисунок 4.27, а) зафиксированы гидратные фазы:  $Ca(OH)_2$  ( $d=4,93; 2,63; 1,93... \text{Å}$ ),  $CSH(B)$  ( $d=12,5; 3,07; 2,8; 1,83... \text{Å}$ ),  $C_2SH_2$  ( $d=9,8; 3,03; 2,8... \text{Å}$ ),  $C_3AH_6$  ( $d=5,14; 2,30; 2,23; 2,04... \text{Å}$ ),  $C_3AS\bar{H}_{12}$  ( $d=8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,28... \text{Å}$ ). Минералы шлака не обнаружены, что является результатом либо совпадения дифракционных максимумов клинкера и шлака, либо следствием стекловидного состояния шлаков (слабая интенсивность дифракционных максимумов). В термовлажностных условиях твердения (рисунок 4.27, б) у шлако-цементного камня через 12 мес появляются дифракционные максимумы, соответствующие  $\alpha$ -гидрату двухкальциевого силиката  $C_2SH(A)$  ( $d=4,22; 3,9; 3,54; 3,27... \text{Å}$ ).



**Рисунок 4.27** – Рентгенограмма шлако-цементного камня, твердевшего при температуре 20 °С (а) и 80 °С (б): 1 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d=4,93; 2,63; 1,93; 1,79\dots \text{Å}$ ); 2 –  $\text{C}_2\text{SH}_2$  ( $d=9,8; 3,07; 2,80; 2,00; 1,83\dots \text{Å}$ ); 3 –  $\text{CSH}(\text{B})$  ( $d=12,5; 3,07; 2,80; 1,83\dots \text{Å}$ ); 4 –  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $d=5,14; 2,30; 2,23; 2,04\dots \text{Å}$ ); 5 –  $\text{C}_3\text{AS}\bar{\text{H}}_{12}$  ( $d=8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45\dots \text{Å}$ ); 6 –  $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$  ( $d= 4,24; 3,36; 2,85; 2,65; 2,25\dots \text{Å}$ ); 7 –  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  ( $d=5,74; 4,73; 3,19; 2,84; 2,74; 2,145\dots \text{Å}$ ); 8 –  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  ( $d=4,22; 3,9; 3,54; 3,27; 2,87; 2,8\dots \text{Å}$ )

В образцах нормального твердения (20 °С) присутствует высокоосновный гидросиликат кальция  $\text{C}_2\text{SH}_2$  (рисунок 4.25, а; рисунок 4.27 а; рисунок 4.28), что согласуется с характерными для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  межплоскостными расстояниями ( $d/n=4,917; 2,632\dots \text{Å}$ ) и их интенсивностью на рентгенограммах, так как наличие портландита в цементном камне является условием стабильного существования гидросиликатов кальция высокой основности  $\text{C}_2\text{SH}_2$ .

Из приведенных рентгенограмм видно, что у образцов шлако-цементного состава к 12 мес твердения в горячей воде (80 °С) сохраняется некоторое количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при этом появляются пики, характерные для  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ . Минимальное содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у образцов с добавкой золы и кварцевого наполнителя при твердении в горячей воде свидетельствует о связывании значительной части извести в более термически устойчивые низкоосновные гидросиликаты кальция.

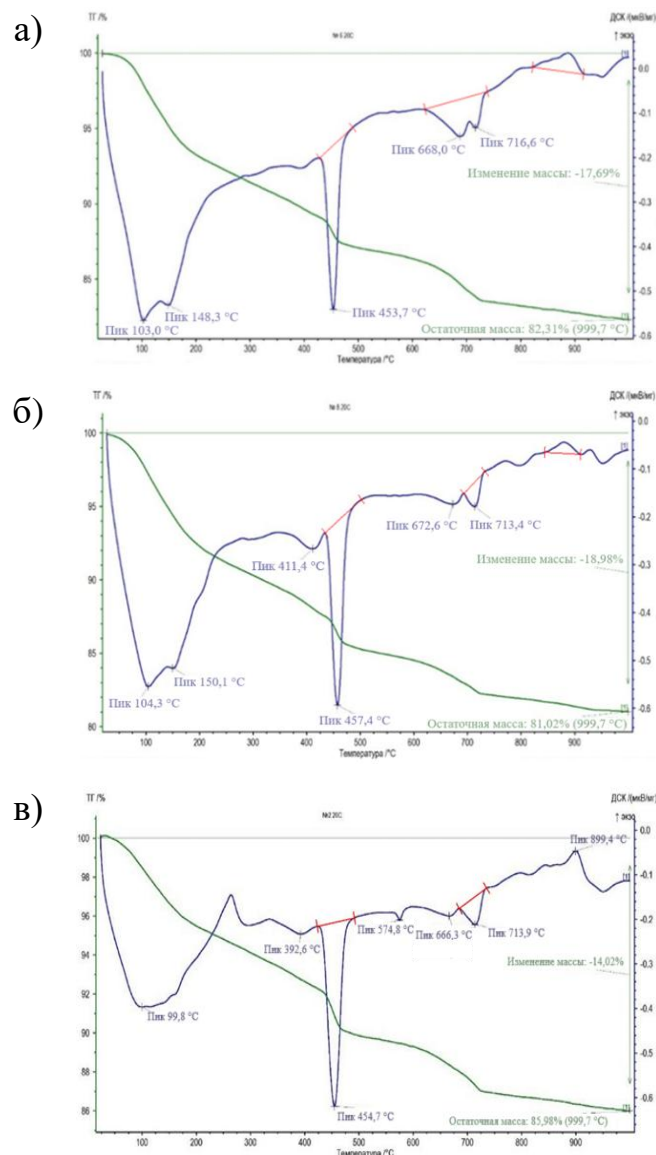


**Рисунок 4.28** – Рентгенограмма цементных образцов с кварцевым наполнителем, твердевших при температуре 20 °С, 12 мес: 1 – SiO<sub>2</sub> (d=4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 2,23; 2,12; 1,813... Å); 2 – Ca(OH)<sub>2</sub> (d=4,93; 2,63; 1,93...Å); 3– C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>(A) (d=3,07; 2,8; 1,83... Å); 4 – C<sub>3</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub> (d=8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45... Å); 5 – C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (d=5,14; 2,82; 2,30; 2,04... Å)

Исследовали трансформацию фазового состава цементного камня с различными минеральными добавками при помощи метода ДТА. С использованием современного метода дериватографического анализа и сравнительного анализа термоэффектов на кривых нагревания выявлены изменения фазового состава в зависимости от вида минеральной добавки и термовлажностных условий твердения. Результаты исследований приведены на рисунках 4.29-4.30.

Для образцов нормального твердения (20 °С) наблюдается схожесть термических эффектов (рисунок 4.29, а; рисунок 4.30, а). Двойной эндотермический эффект при 90-160 °С относится к выделению свободной воды и дегидратации высокоосновных продуктов C-S-H, C-A-H и C-A-S-H, а эндотермические эффекты при 453,7, и 457,4 °С свидетельствуют о присутствии портландита и незавершенности пуццолановых реакций с активными добавками. Более выраженный эндоэффект при 457,4 °С в шлако-цементном камне через 12 мес твердения свидетельствует о более низкой активности шлака по сравнению с золой. Слабовыраженные эндоэффекты при 400 °С при нормальной температуре твердения связаны с обезвоживанием гелеобразных веществ, сопровождающимся уплотнением массы (рисунок 4.29, а, рисунок 4.30, а). Эндотермические остановки в интервале 640-750 °С всех режимов твердения, независимо от применяемой минеральной добавки, связаны с

дегидратацией гидросиликатов кальция различного состава. Возможно наложение в этом интервале температур (640-750 °С) эндоэффекта, связанного с диссоциацией тонкодисперсного карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , образующегося за счет частичной карбонизации портландита. Экзотермические эффекты в области 870-900 °С относятся к перестройке кристаллической решетки низкоосновных гидросиликатов кальция. Экзотермический эффект на термограмме образцов цементного камня с кварцевым наполнителем при 899,4 °С (рисунок 4.29 в) указывает на способность тонкодисперсного кварца проявлять реакционную активность даже в нормальных условиях. А эндоэффект при 574,8 °С связан с полиморфным превращением кварца.

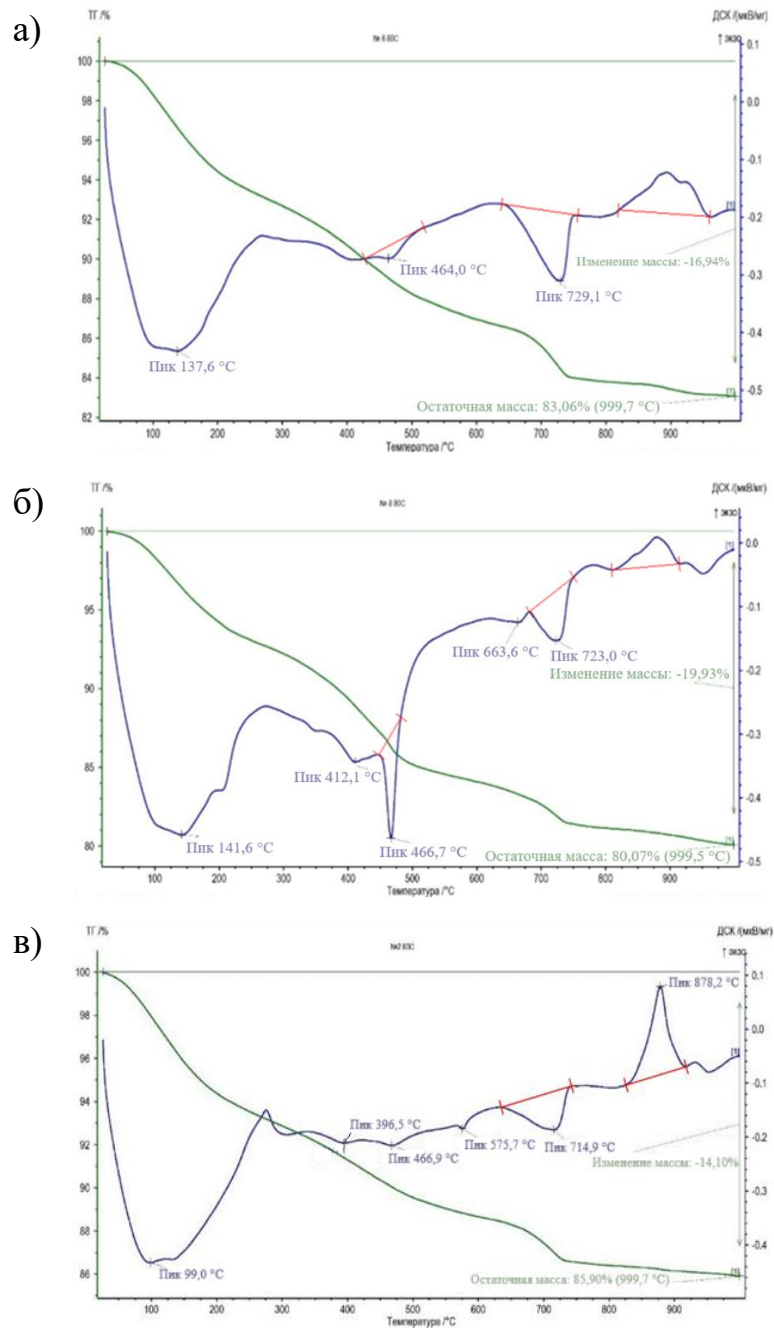


**Рисунок 4.29** – Термограммы цементных образцов с минеральными добавками, твердевших 12 мес при температуре 20 °С : а) зола-уноса; б) ДГШ; в) кварцевый наполнитель

В термовлажностных условиях твердения (80 °С) фазовый состав цементной матрицы отличается. На кривой нагревания золо-цементных образцов отмечается расширение эндотермического эффекта 90-180 °С, что обусловлено увеличением гелевой фазы типа CSH(B) (рисунок 4.30). Эта особенность хорошо согласуется со слабовыраженным эндоэффектом 464 °С, характерным для портландита, что свидетельствует о практически полном связывании извести в низкоосновные гидросиликаты кальция. Эндоэффект при 729,1 °С характерен для низкоосновных гидросиликатов. Эндотермические остановки, связанные с декарбонизацией при 650-750 °С, дают наложение с термическими эффектами, отображающими образование гидросиликатов различного состава. Экзотермический эффект при 880-900 °С у золо-цементных образцов, связанный с перекристаллизацией низкоосновных гидросиликатов кальция в волластонит, выражен сильнее, чем в образцах со шлаком.

У шлако-цементных образцов термовлажностного твердения (80 °С) первый двойной эндотермический эффект в интервале 90-220 °С отличается большей площадью по сравнению с образцами нормального твердения в связи с увеличением гелеобразных компонентов цементного камня (рисунок 4.30, б). Наблюдается значительное уменьшение эндотермического эффекта 466,7 °С, характеризующего разложение портландита, что свидетельствует о связывании извести в гидратные фазы низкой основности. Усиливается эндоэффект при 700-740 °С, что связано с обезвоживанием гидросиликатов. Эндоэффект при 412,1 °С слабо идентифицируется на кривой нагревания, что свидетельствует об ограниченном образовании C<sub>2</sub>SH(A).

В образцах цементного камня с кварцевым наполнителем термовлажностного твердения максимум экзотермического эффекта наблюдался при 878,2 °С. Эндотермический эффект, соответствующий гидроксиду кальция (466,9 °С) практически исчезает. Предшествующая эндотермическая остановка при 395,5 °С соответствует обезвоживанию гидросиликатов. Слабовыраженный эндотермический эффект при 575 °С связан с полиморфным превращением кварца. Эндотермическая остановка при 710-740 °С отражает обезвоживание гидросиликатов различной основности (гиролит, авфиллит).

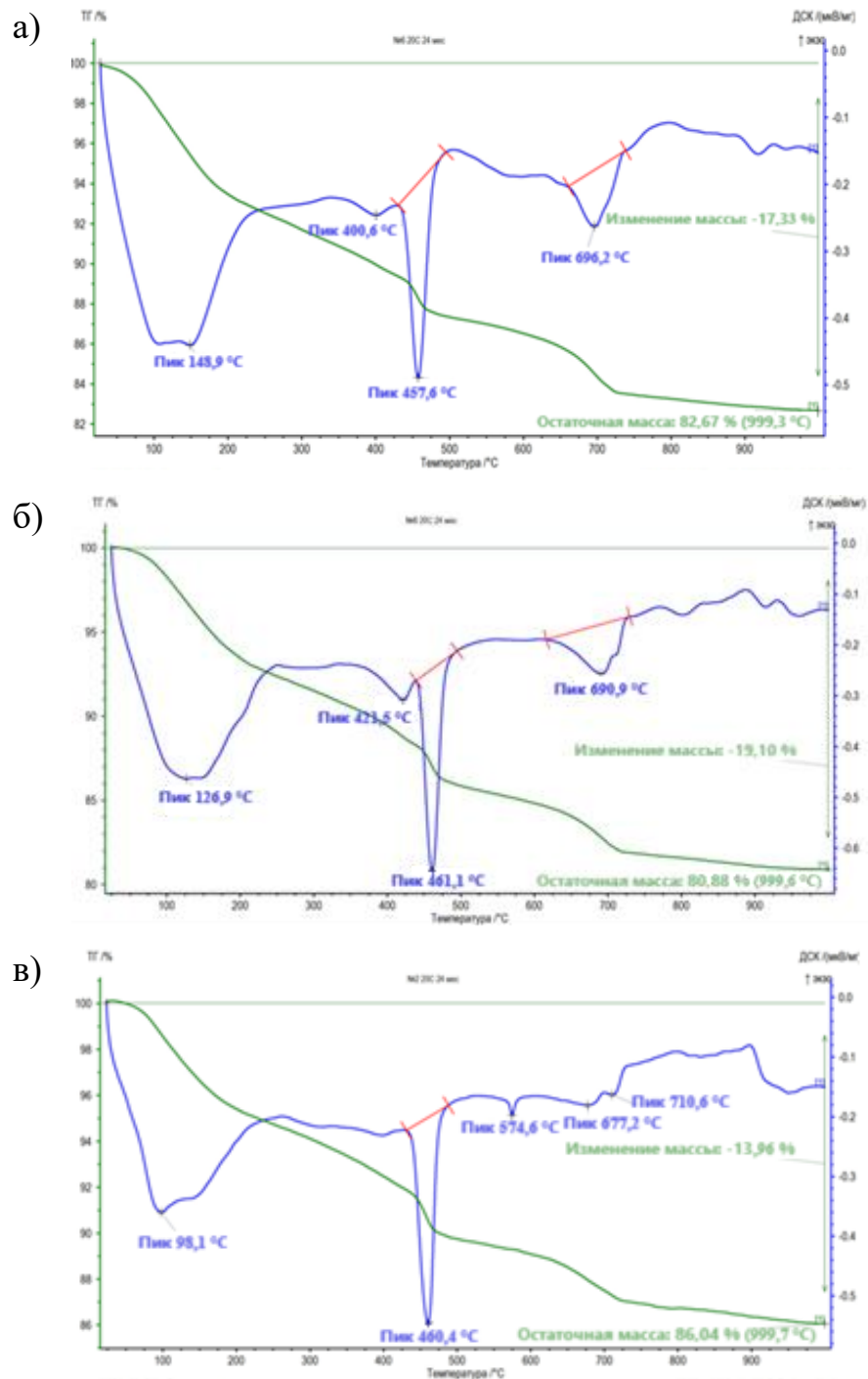


**Рисунок 4.30** – Термограммы цементных образцов с минеральными добавками, твердевших 12 мес при температуре 80 °С: а) зола-унос; б) ДГШ; в) кварцевый наполнитель

Таким образом, сравнительный анализ термоэффектов на кривых нагревания позволил установить схожесть термограмм цементного камня, модифицированного минеральными добавками, нормального твердения (20 °С), которые отличаются в основном количественным отношением новообразований. Из анализа термограмм образцов длительного тепловлажностного твердения (80 °С) следует вывод о практически полном связывании извести золой или кварцевым наполнителем к 12 мес

в низкоосновные гидратные фазы по сравнению со шлаком. В продуктах гидратации образцов с золой или кварцевым наполнителем слабо прослеживается содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , содержится максимальное количество CSH(B)-фазы по сравнению со шлако-цементными образцами. Активное взаимодействие кристаллического тонкодисперсного кварца с известью приводит к интенсивному образованию низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B), обладающих пониженной растворимостью и термодинамической устойчивостью при повышенной температуре. Однако этот процесс может спровоцировать быстрый переход высокоосновных гидросиликатов кальция в низкоосновные, что дало неоднозначный результат: большие образцы (4x4x16 см) разрушились в 8 мес, а малые (2,5x2,5x10 см) в 12 мес не претерпели видимых разрушений, так как внутренние напряжения в них скорее рассеиваются. Этот факт говорит о том, что большое значение имеет не только образование термостабильных низкоосновных гидратных фаз, но и интенсивность их образования.

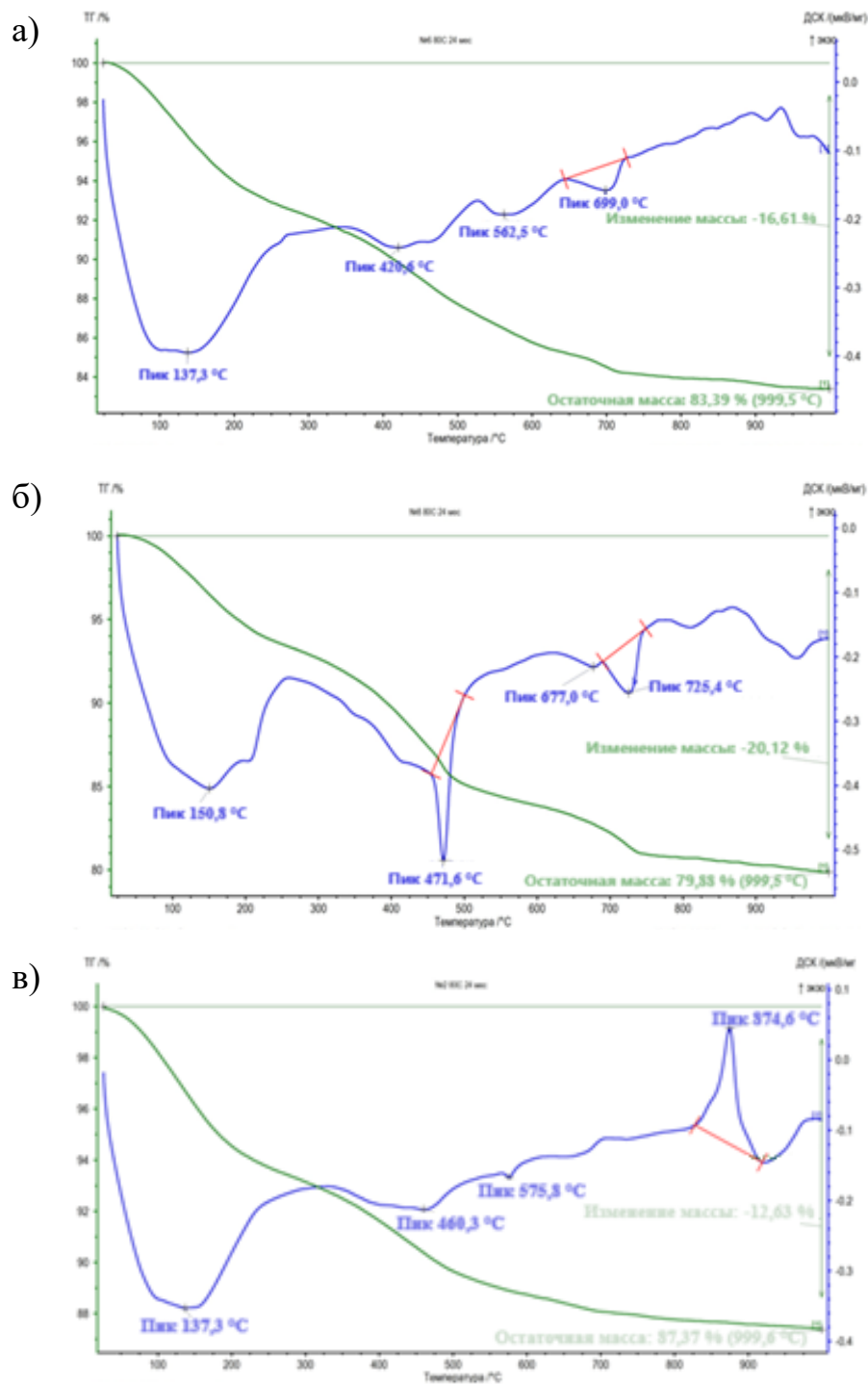
Сопоставляя полученные термогравиметрические результаты твердения образцов в течение 24 мес и 12 мес, выявлены следующие особенности (рисунок 4.29, рисунок 4.31). В нормальных условиях твердения уменьшаются эндоэффекты при 100-180 °С, что свидетельствует о снижении количества гелеобразных продуктов гидратации и переход в кристаллические. Количество свободной извести меньше в составах с золой (эндоэффект 450-460 °С), что свидетельствует о ее более высокой активности по сравнению со шлаком. В нормальных условиях твердения (20 °С, W=100 %) цемент с добавкой шлака твердеет медленнее, чем с золой. Такие составы лучше применять при твердении в условиях тепловлажностной обработки. Экзоэффекты при 850-880 °С, характерные для низкоосновных гидросиликатов слабо выражены.



**Рисунок 4.31** – Термограммы цементных образцов, твердевших 24 мес при температуре 20 °С: а) зола-уноса; б) ДГШ; в) кварцевый наполнитель

При твердении в воде 24 мес при температуре 80 °С (рисунок 4.32) шлакоцементных образцов на термограмме выделяется эндозффект при 471,6 °С, характерный для портландита. Наблюдается уменьшение температурной остановки при 100-180 °С. Заметные изменения фазового состава наблюдались в золоцементных образцах. При столь длительных сроках твердении при повышенной

температуре на кривой появляется при температуре 562 °С достаточно выраженный эндотермический эффект, связанный с высвобождением гидроксильных групп, что характерно для гидрогранатов типа  $C_3AS_2H_2$ , представляющих собой твердые растворы  $C_3AH_6$  и  $C_3AS_2H_2$ . Подобный эндоэффект обнаружен только в составах цемента с золой, причиной образования является повышенное содержание в золе оксида алюминия (19,6 %). Гидрогранаты при быстрой кристаллизации в большом количестве могут оказывать кристаллизационное давление и нарушать структуру камня. Поскольку оксид алюминия, входящий в состав стекловидной фазы золы, является малоактивными, то существенное количество гидроалюминатной и гидроалюмосиликатной фазы образовалось в отдаленные сроки твердения, что могло послужить причиной разрушения цементного камня через 18 мес. Чем выше содержание оксида алюминия в добавке, тем больше опасность разрушения цементного камня при повышенной температуре. Можно предполагать, что такое же явление будет наблюдаться при добавке к цементу и других веществ с высоким содержанием малоактивного при комнатной температуре оксида алюминия. Отсюда следует, что применение золы в качестве активной минеральной добавки целесообразно при нормальной температуре, а не при пропаривании. При этом следует производить тщательную оценку состава золы, использовать качественные золы.



**Рисунок 4.32** – Термограммы цементных образцов, твердевших 24 мес при температуре 80 °С: а) зола-уноса; б) ДГШ; в) кварцевый наполнитель

На термограммах образцов с кварцевым наполнителем (рисунок 4.32, в) к 24 мес твердения при 80 °С практически исчезла эндотермическая остановка, четко выраженная через 12 мес твердения при 728,1 °С характерная для гидросиликатов различной основности. Таким образом, уменьшение эффектов при 130 °С, а также практически полное исчезновение эффектов при 395, 460 и 575 °С говорит о том, что

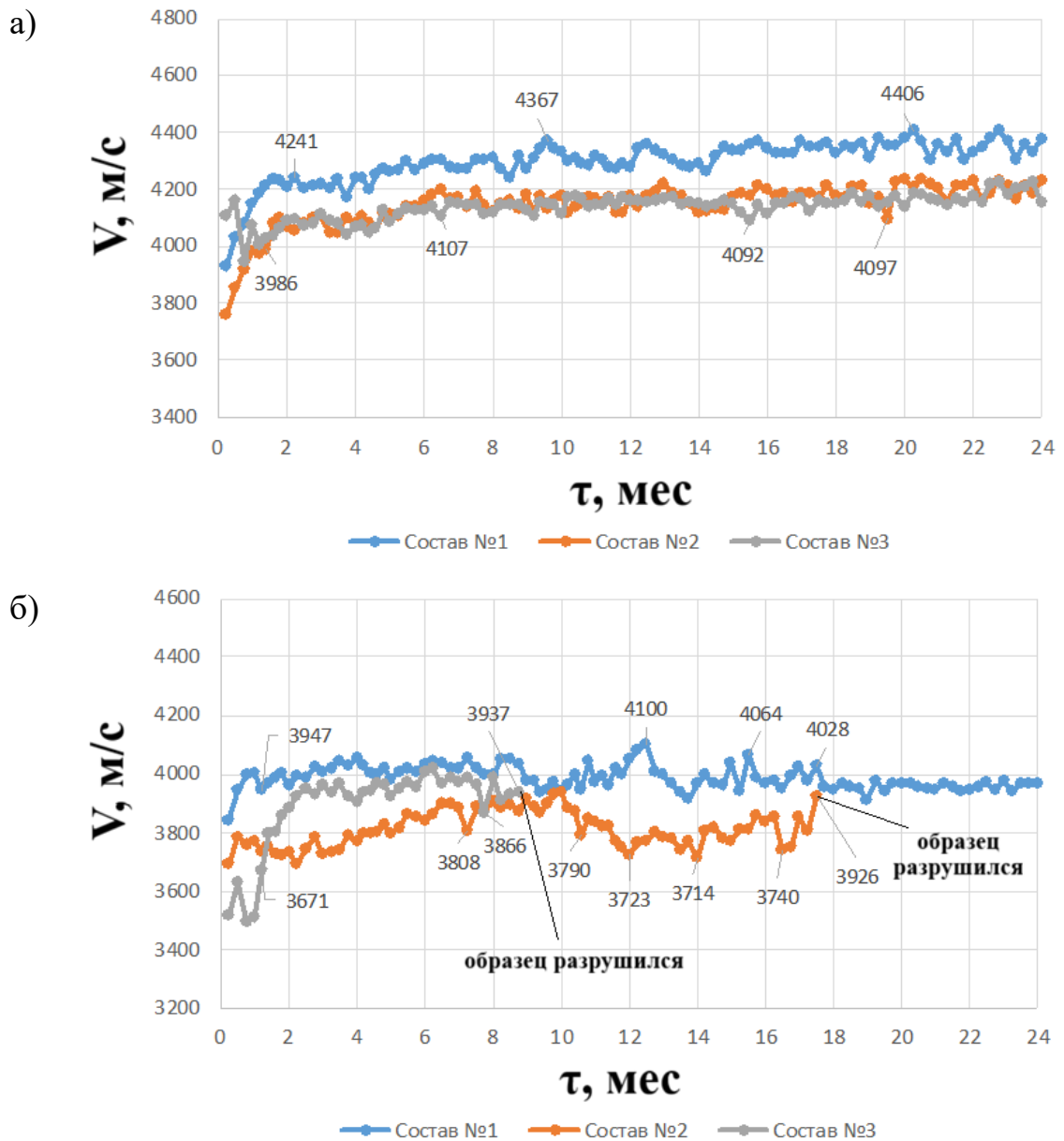
при добавлении тонкодисперсного кварца уменьшается содержание гелевидных продуктов с образованием хорошо закристаллизованных гидросиликатов в результате полного связывания извести кремнеземом. Экзотермический эффект при добавлении тонкодисперсного кварца выражен более резко при температуре 874,8 °С.

#### **4.2.3 Исследование термовлажностной коррозии цементного камня с минеральными добавками методом поверхностного ультразвукового прозвучивания**

С использованием метода поверхностного ультразвукового прозвучивания осуществляли мониторинг структурной трансформации образцов в зависимости от условий твердения.

Кривые средней скорости прохождения УЗ-сигнала в цементных образцах нормального твердения (20 °С) достаточно синхронизированы (рисунок 4.33, а). Наиболее интенсивный рост скорости прохождения УЗ-сигнала наблюдался в течение первых двух месяцев. Затем рост скорости прохождения УЗ-сигнала постепенно снижался, достигнув после 12 мес твердения определенной стабилизации. Изменение скорости прохождения УЗ-сигнала через золо-цементный образец к 12 мес составило +Δ16 м/с, а к 24 мес испытаний наблюдался прирост скорости +Δ132 м/с. Изменение скорости УЗ-сигнала определяли относительно значения, соответствующего точке выхода кривой на плато (точке перегиба ≈1,5-2 мес) на начальном этапе твердения. Прирост скорости прохождения УЗ-сигнала через шлако-цементный образец к 12 мес составил +Δ42 м/с, а к 24 мес – +Δ178 м/с. Прирост скорости прохождения УЗ-сигнала через цементный образец с кварцевым наполнителем к моменту разрушения (8 мес) составил +Δ307 м/с.

Следует отметить большое расхождение показателей кинетики скорости прохождения УЗ-сигнала в образцах, твердевших при температуре 80 °С (рисунок 4.44, б) в отличие от нормального твердения.



**Рисунок 4.33** – Скорость прохождения УЗ-сигнала через образцы, твердевших в воде при температуре 20 °С (а) и 80 °С (б): 1) ПЦ:Зола (100:40); 2) ПЦ:Шлак (100:40); 3) ПЦ:пылевидный кварц=(100:40)

Образцы золо-цементного камня после 3 мес твердения показывают стабильный рост скорости УЗ-сигнала в течение 11 мес, достигнув максимума прироста скорости  $+\Delta 300$  м/с, что соответствует наибольшему темпу роста механической прочности по сравнению со шлако-цементным составом, у которого с 3 мес до 8 мес скорость УЗ-сигнала находилась приблизительно на одном уровне. Это является следствием более высокой активности золы по сравнению со шлаком и, соответственно, более интенсивном образовании термически устойчивых

низкоосновных гидросиликатов кальция. Однако у золо-цементного образца кривая скорости прохождения УЗ-сигнала в интервале 11-13 мес демонстрирует заметный спад, после которого второй подъем скорости УЗ-сигнала закончился разрушением образца через 18 мес и 3 недели, в связи с чем кривая обрывается. У шлако-цементного состава наблюдался заметный сброс скорости прохождения УЗ-сигнала в интервале 14-15 мес после которого кривая стабилизировалась.

Различие набора скорости УЗ-сигнала обусловлено разницей процессов гидратации портландцемента с различными активными минеральными добавками. Рост скорости УЗ-сигнала в течение первых недель обусловлен преимущественно процессами интенсивной кристаллизации гидратных новообразований в условиях повышенной температуры. Дальнейший более медленный рост скорости УЗ-сигнала обусловлен продолжающимся взаимодействием минеральных добавок с известью жидкой фазы цементной матрицы бетона. Последующее снижение вызвано процессами перекристаллизации гидратных новообразований, сопровождающейся частичным их обезвоживанием. Как следствие резко повышается проницаемость цементного камня, пористость и падает прочность. По-видимому, при повышенной температуре процессы рекристаллизации в шлако-цементном камне протекают более интенсивно.

Причиной разрушения цементного камня с золой может быть повышенное содержание в золе оксида алюминия (19,6%). Когда цементный камень приобрел уже значительную механическую прочность, потеряв способность к релаксации напряжений в отдаленные сроки, образуются гидроалюминатные и гидроалюмосиликатные фазы, склонные к быстрой кристаллизации, что создает большие внутренние напряжения.

У образцов на тонкодисперсном кварце наблюдается интенсивный рост скорости УЗ-сигнала на 200 м/с в течение от 1 до 2,5 мес, благодаря активному взаимодействию с известью с образованием низкоосновных силикатов тоберморитовой группы. В период от 2,5 до 7 мес скорость УЗ-сигнала замедляется и остается практически на одном уровне. Следует учитывать, что структура цементного камня в процессе твердения при 80 °С непрерывно изменяется, возрастает скорость кристаллизационных процессов, а также образования и рекристаллизации новых фаз,

параллельно развиваются как положительные (упрочнение), так и отрицательные деструктивные процессы, приводящие к снижению прочности, росту пористости и проницаемости. Выход кривой УЗ-сигнала на плато может свидетельствовать о балансе структурирующих и деструктивных процессов в образцах. При этом спад скорости прохождения УЗ-сигнала у образца на тонкодисперсном кварце после 7 мес завершился разломом испытуемого образца 4x4x16 см на две части, после 17,5 мес – на три части, после 18 мес – на 4 (рисунок 4.34). Хотя у образцов аналогичного состава размером 2,5x2,5x10 см до 12 мес никаких визуальных признаков разрушения не было обнаружено, что позволило провести их испытания на прочность.



**Рисунок 4.34** – Разрушение образца 4x4x16 см с кварцевым наполнителем в воде при 80 °С

Несмотря на то, что добавка тонкодисперсного кварца (40 %) в тампонажные растворы считается одной из наиболее эффективных для повышения их термической стойкости, как это было не раз отмечено специалистами [15-17], полученные нами результаты свидетельствуют о ином результате. Причина, возможно, обусловлена большим различием значений В/Ц. Для тампонажных растворов применяются смеси с высоким содержанием В/Ц (0,5 и более), в нашем эксперименте использовали образцы 4x4x16 см цементного камня с тонкодисперсным кварцем ПЦ:Кв=100:40, изготовленные из теста нормальной густоты с В/Ц=0,26 (ГОСТ 310.3-81). При высоких значениях В/Ц, появляющиеся в структуре внутренние напряжения «гасятся» благодаря повышенной пористости камня, но при низких значениях В/Ц (менее 0,5) внутренние напряжения в цементной матрице накапливаются, плохо релаксируют, что в результате привело к разрушению образца цементного камня с тонкодисперсным кварцем. Образцы меньшего размера 2,5x2,5x10 см аналогичного состава на тонкодисперсном кварце в течение 12 мес испытаний не претерпели видимых разрушений, так как внутренние напряжения в малых образцах скорее

рассеиваются. Если используется кварцевый наполнитель, то это позволяет создать более устойчивую жесткую структуру. Причина внутренних напряжений обусловлена тем, что тонкодисперсный кварц обладает высокой активностью, поэтому интенсивно совершается переход высокоосновных гидросиликатов кальция  $C_2SH_2$  в низкоосновные  $CSH(B)$ , при этом также происходит укрупнение кристаллов и образование некоторого количества высокоосновного  $C_2SH(A)$ , что в совокупности спровоцировало спад прочности и самопроизвольный раскол образца.

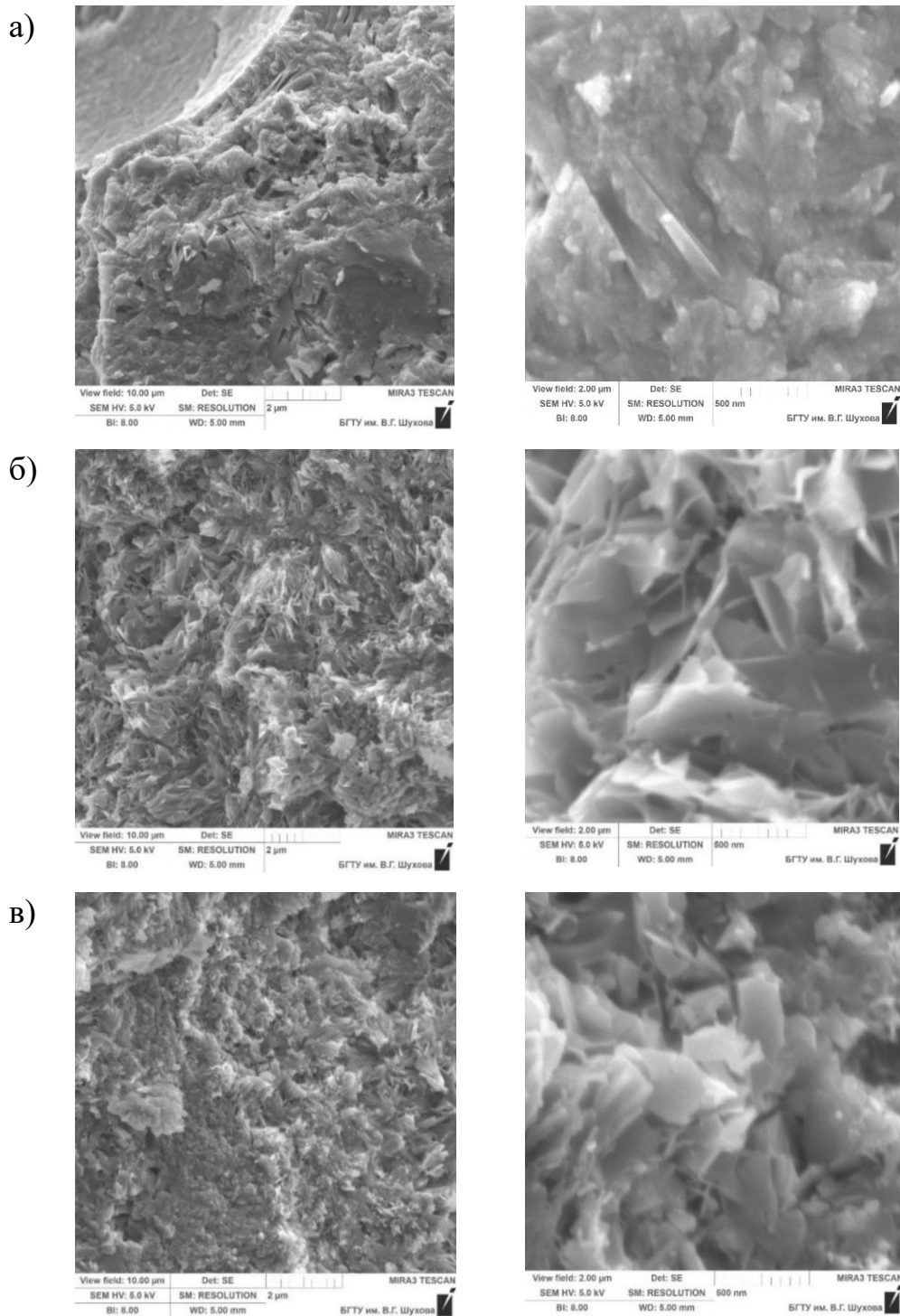
Таким образом, увеличение и последующее снижение скорости прохождения УЗ-сигнала цементных образцов является показателем происходящих в них структурирующих и деструктивных процессов. Отсутствие снижения скорости является признаком устойчивых структурирующих процессов и основанием более позднего развития деструктивных процессов.

#### **4.2.4 Исследование микроструктуры цементного камня с активными минеральными добавками**

Комплексное использование методов рентгенофазового и дериватографического анализов с электронно-микроскопическими исследованиями позволило успешно осуществить анализ микроструктуры цементного камня с минеральными добавками с идентификацией составляющих новообразований. На рисунке 4.35. приведены электронные микрофотографии золо-цементных образцов, твердевших в течение 12 мес в воде при 20 и 80 °С. На верхних фотографиях показана морфология продуктов гидратации при твердении в воде при 20 °С, на нижних – при 80 °С. Полученные данные электронной микроскопии показывают, что происходят значительные изменения состава геля в термовлажностных условиях (80 °С) в цементном камне с золой: повышается соотношение между количеством кристаллических продуктов гидратации и геля, и кроме того увеличиваются размеры кристаллов (рисунок 4.45). Происходит формирование более грубодисперсной структуры камня за счет укрупнения частиц новообразований.

Наблюдаются массивы скоплений кристаллов пластинчатой и чешуйчатой формы, а также кристаллов призматической и таблитчатой формы, что характерно

для гидросиликатов типа гиролита и афвиллита (рисунок 4.35, б, в). При этом у камня аналогичного состава нормального твердения наблюдается уплотненная микроструктура, которая склеивает частицы в прочную матрицу (рисунок 4.35, а).

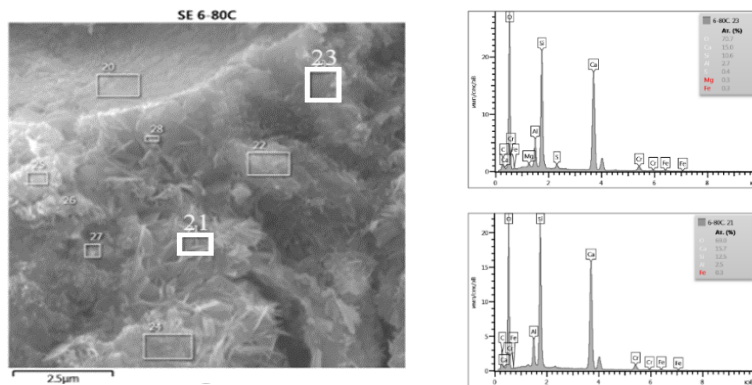


**Рисунок 4.35** – Микроструктура золо-цементного камня, 12 мес: а) CSH-гель (20 °С); б) пластинчатые и чешуйчатые кристаллы ГСК (80 °С); в) призматические и таблитчатые кристаллы ГСК (80 °С)

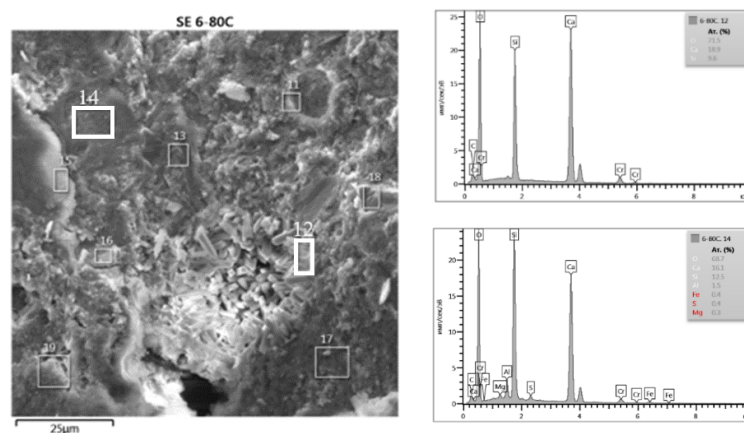
На основе анализа элементного состава при помощи картирования

пластинчатые и листоватые кристаллы (рисунок 4.36, поз. 21), и агрегаты гидросиликатного геля с неровным рельефом поверхности излома (рисунок 4.36, поз. 23) идентифицированы как гидросиликаты кальция.

Структура камня исследуемых золо-цементных образцов при длительном твердении в воде при 80 °С имеет сложный и весьма неоднородный характер. Выявлены гнездообразные скопления крупных призматических кристаллов в порах размером 2-3 мкм (рисунок 4.37), элементный состав этих кристаллов (рисунок 4.37, поз. 12), так же как и окружающего их геля (рисунок 4.37, поз. 14), позволяет их отождествлять с гидросиликатами кальция. При большем увеличении четко видны беспорядочно расположенные, хорошо ограненные удлиненные крупные кристаллы гидросиликата, окруженные тоберморитовым гелем, что подтверждается данными элементного состава.

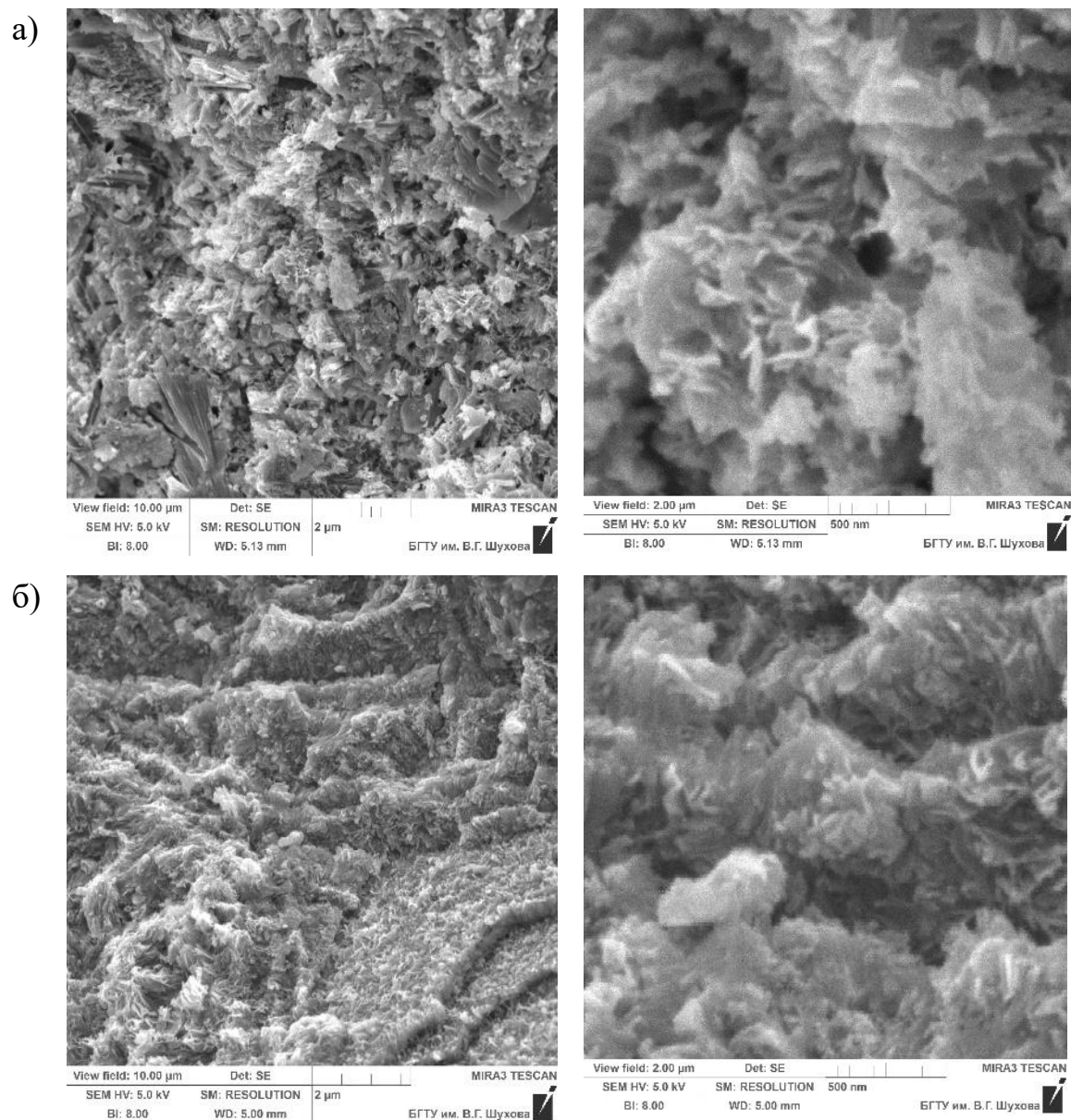


**Рисунок 4.36** – Микроструктура золо-цементного камня;  
гидросиликаты; 12 мес; 80 °С



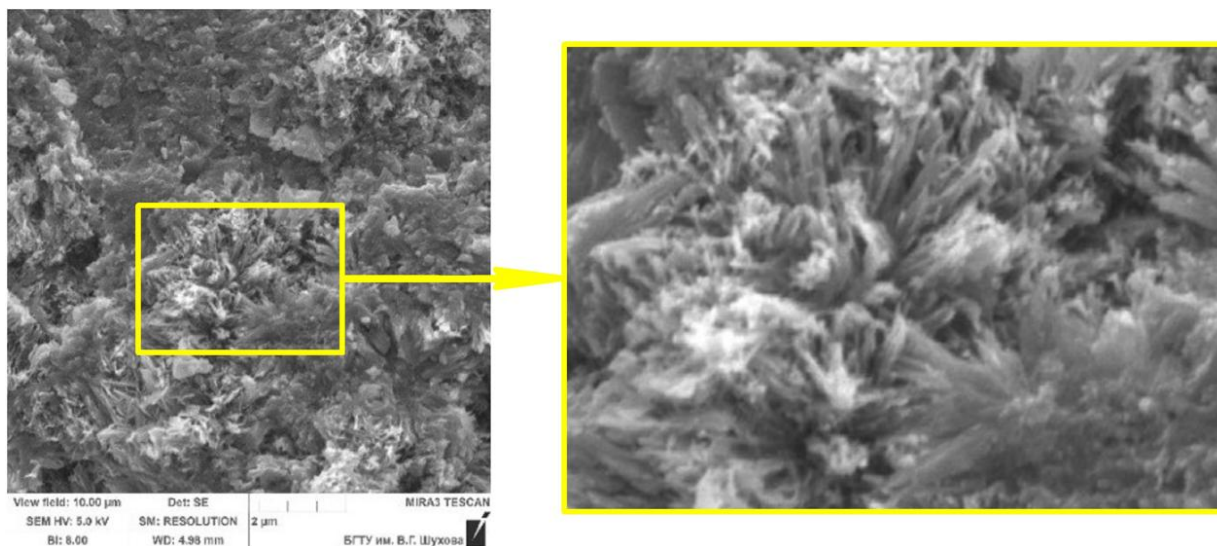
**Рисунок 4.37** – Микроструктура золо-цементного камня;  
гидросиликаты; 12 мес; 80 °С

Длительное твердение в нормальных условиях в течение 24 мес приводит к появлению в массе геля кристаллов гидросиликатов кальция размером до 0,1-0,2 мкм. При  $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  микроструктура сформирована в виде каркаса из беспорядочно растущих хлопьев гидросиликатов кальция (рисунок 4.38).



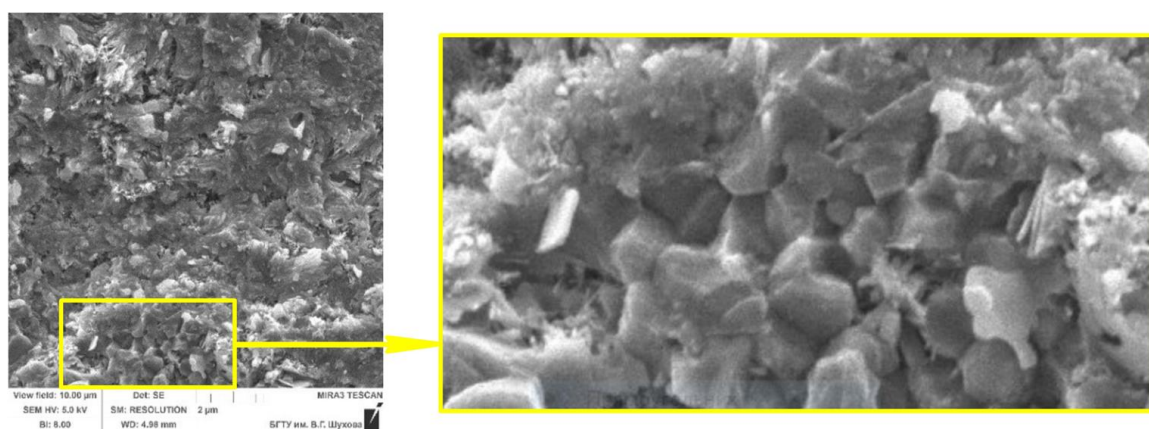
**Рисунок 4.38** – Микроструктура золо-цементного камня нормального (а) и термовлажностного (б) твердения; гидросиликаты; 24 мес

В золо-цементной матрице в термовлажностных условиях усиливается распределение неоднородностей, формируются переплетения из вытянутых кристалликов гидросиликатов кальция 1-2 мкм, при этом удельная поверхность уменьшается (рисунок 4.39).



**Рисунок 4.39** – Микроструктура золо-цементного камня;  
гидросиликаты; 24 мес; 80 °С

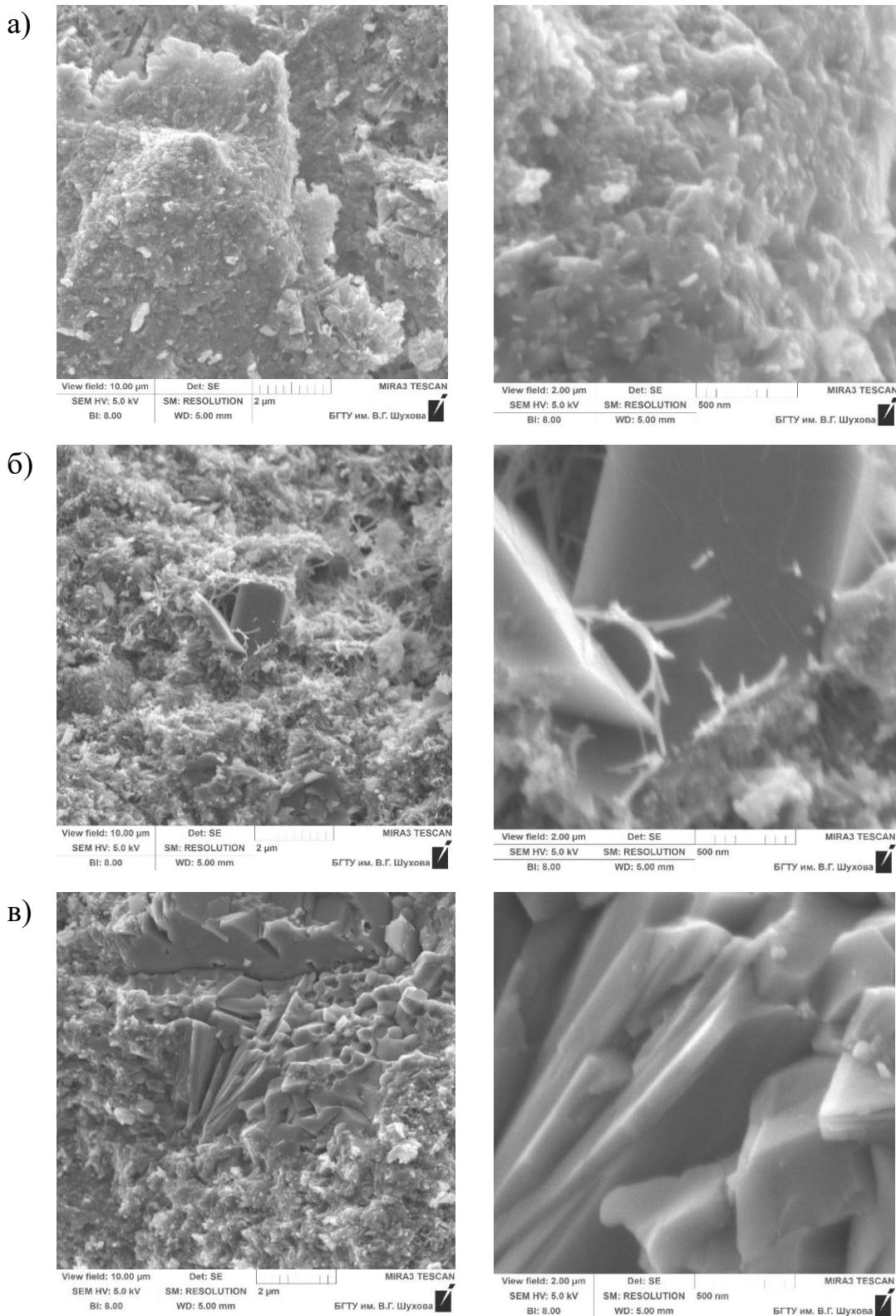
Встречаются хорошо закристаллизованные гидроалюминатные фазы (рисунок 4.40), отличающиеся способностью быстрого роста кристаллов и их последующей перекристаллизации в отдаленные сроки, что создает внутренние напряжения и приводит к возникновению микротрещин и разрушению цементного камня.



**Рисунок 4.40** – Микроструктура золо-цементного камня термовлажностного  
твердения; гидроалюминаты; 24 мес

Разнообразие микроструктур цементного камня с тонкодисперсным доменным гранулированным шлаком, твердевшим в разных температурно-влажностных условиях, выражено сильнее по сравнению с золо-цементным камнем (рис. 4.41). Разница заключается в значительном изменении фазового состава и дисперсности гидратных новообразований в зависимости от температуры твердения. Твердение в

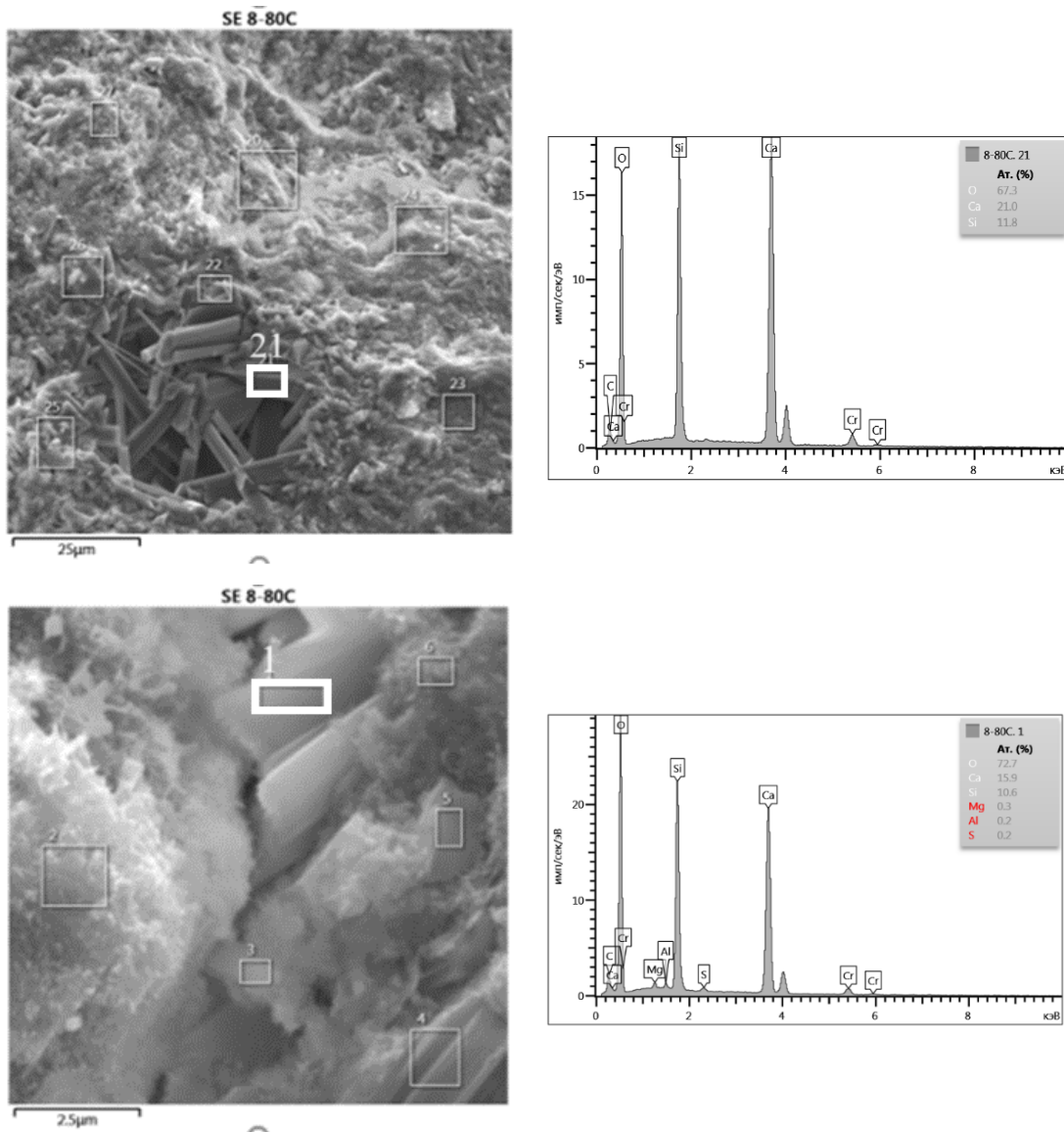
нормальных условиях обуславливает более однородную микроструктуру шлако-цементного камня, а в термовлажностных условиях сильнее выражена неравномерность распределения продуктов гидратации, размеры частиц и их морфология.



**Рисунок 4.41** – Микроструктура шлако-цементного камня, 12 мес:

а) CSH-гель (20 °C); б) и в) крупнокристаллические гидросиликаты (80 °C)

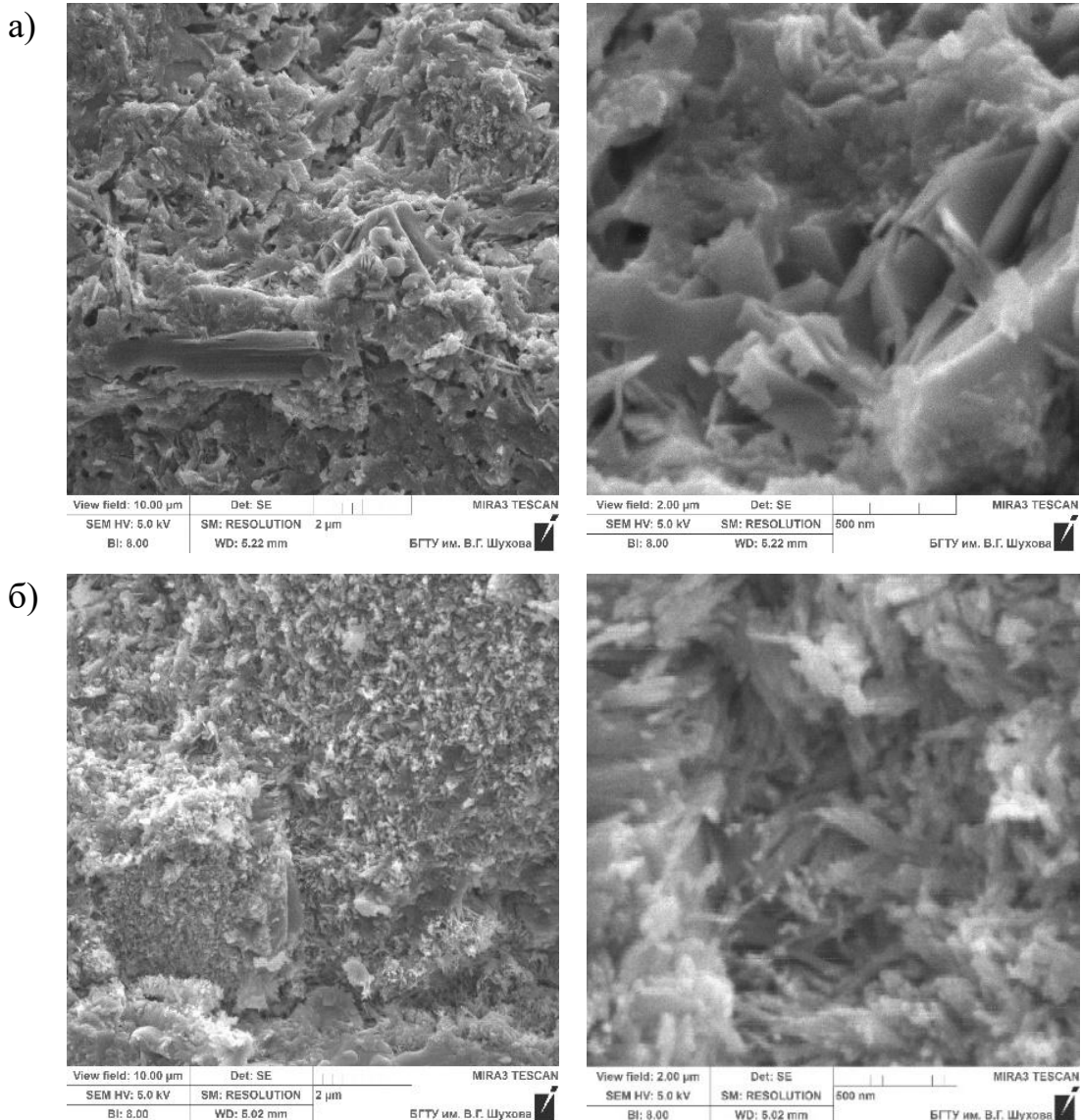
Обнаружены скопления крупных призматических кристаллов гидросиликатов кальция (рисунок 4.42). Кристаллизация крупных частиц гидратов, сопровождающаяся сокращением числа контактов срастания, приводит к ухудшению сцепления кристаллов между собой и с другими элементами цементного камня, а также к появлению внутренних растягивающих напряжений, вызванных кристаллизационным давлением растущих кристаллов, что вызывает ослабление структуры.



**Рисунок 4.42** – Микроструктура шлако-цементного камня термовлажностного твердения; гидросиликаты; 12 мес

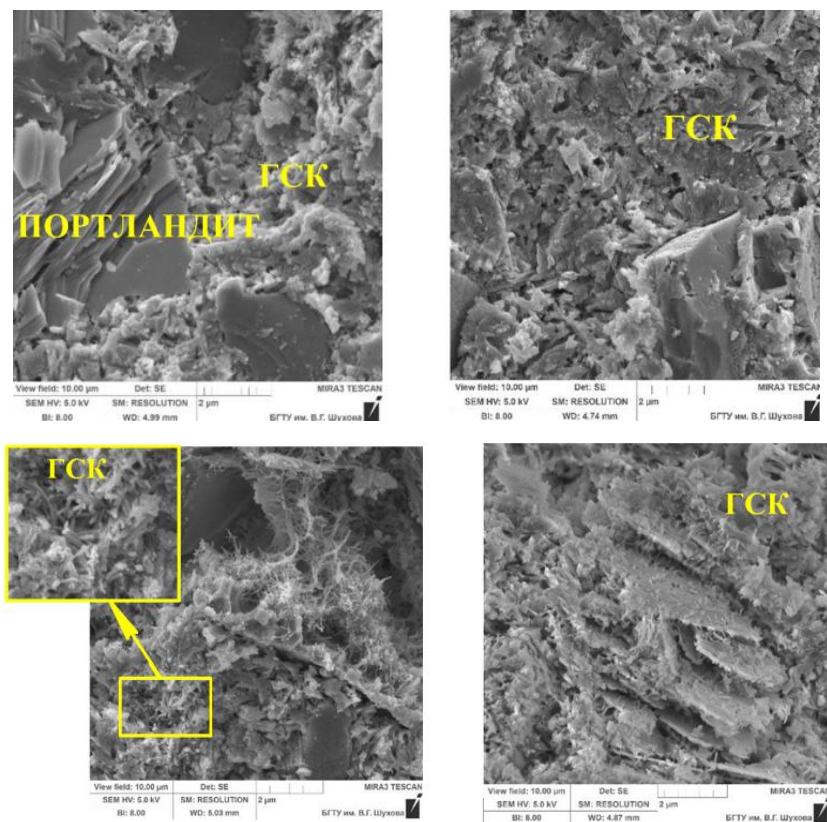
При твердении шлако-цементного камня в течение 24 мес наблюдается переход от гелевой структуры к крупнокристаллической, сопровождающейся ростом

кристаллов, как в нормальных так и термовлажностных условиях (рисунок 4.43).



**Рисунок 4.43** – Микроструктура шлако-цементного камня нормального (а) и термовлажностного (б) твердения; гидросиликаты; 24 мес

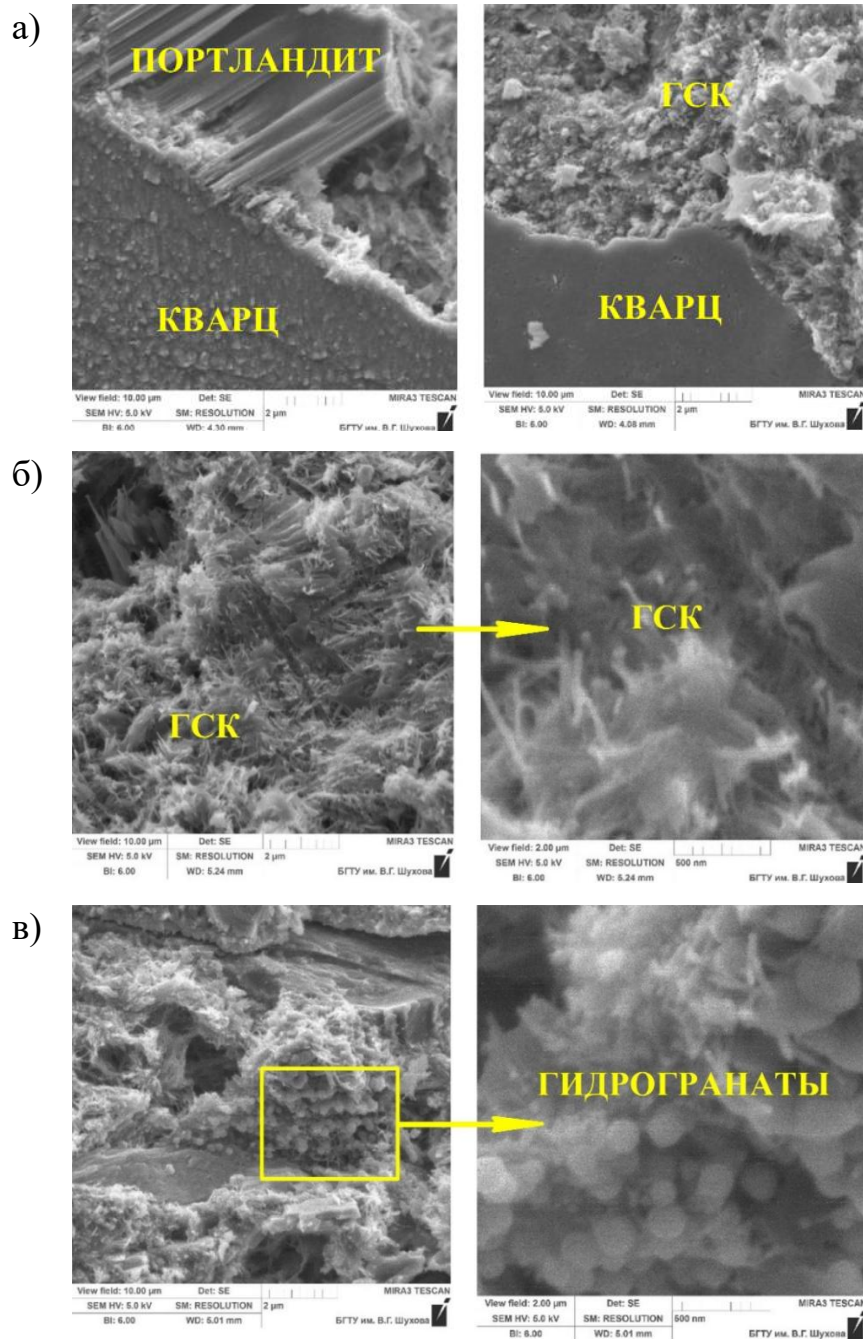
Исследования структурных трансформаций в цементной матрице и контактной зоне «цементный камень–кварцевый наполнитель» в разных условиях твердения через 12 и 24 мес при помощи электронной микроскопии позволили установить ряд особенностей. Структура цементной матрицы (12 мес, 20 °С) включает как достаточно плотный гидросиликатный гель, тесно сросшийся с крупными кристаллами портландита (рисунок 4.44), так и участки, с достаточно хорошо различимыми при помощи растрового электронного микроскопа волокнистыми частицами CSH-фазы.



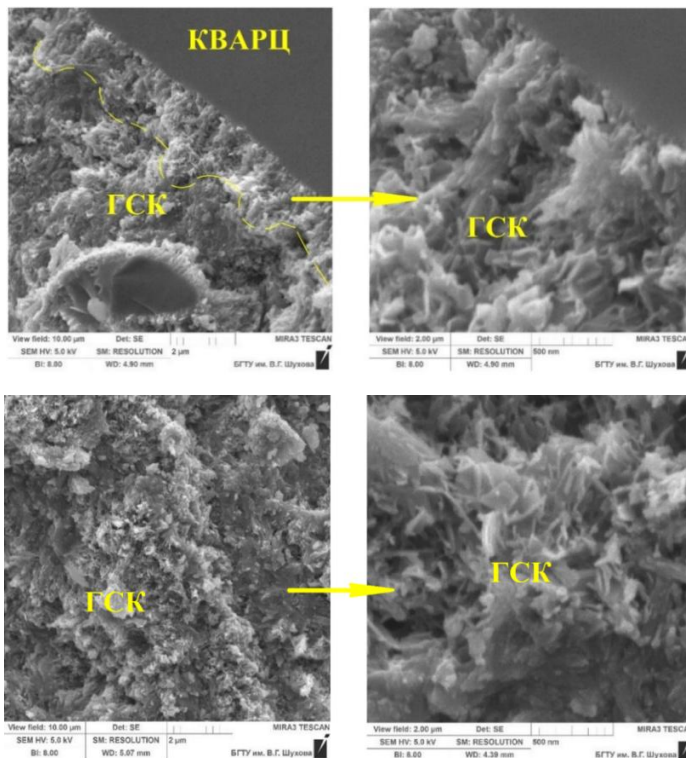
**Рисунок 4.44** – Микроструктура цементной матрицы с кварцевым наполнителем, гидросиликаты, портландит, 12 мес, 20 °С

Через 24 мес нормального твердения (20 °С) трансформация микроструктуры замедляется (рисунок 4.45), сохраняется тенденция к укрупнению частиц. Выявлены изометрические кристаллы гидрогранатов.

В микроструктуре цементной матрицы термовлажностного твердения (80 °С, 12 мес) можно отметить более заметный рост частиц гидросиликатов чешучатой и волокнистой формы размером 100-200 нм, которые в основном расположены от поверхности частицы кварца на расстоянии 1 – 2 мкм (рисунок 4.46). На контакте тонкодисперсного кварца с цементным камнем выделяется узкая зона 0,1-5 мкм хорошо закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция с упорядоченно расположенными волокнистыми частицами. Узкий слой CSH-фазы вблизи поверхности микрочастиц кварца характеризуется более плотной структурой низкоосновных гидросиликатов кальция. Это свидетельствует о большой скорости растворения кремнеземистого компонента высокой дисперсности.

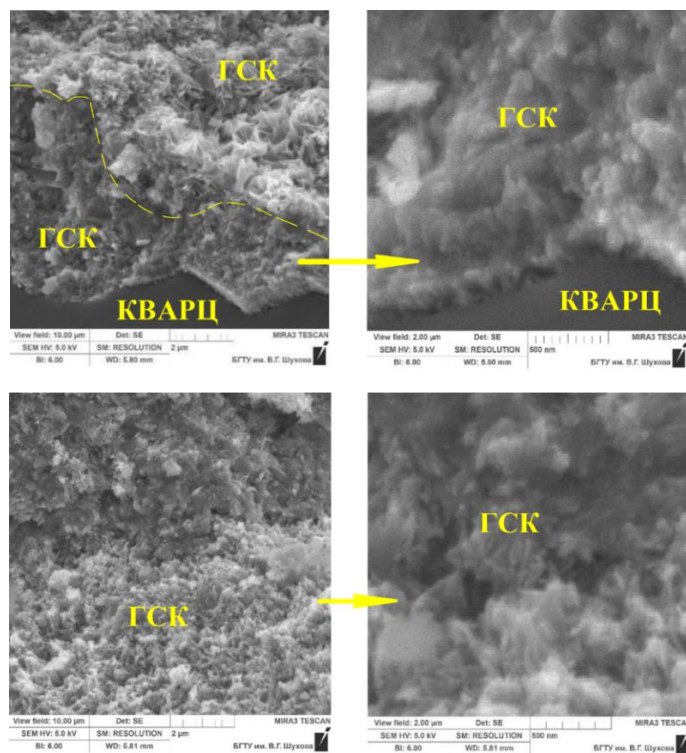


**Рисунок 4.45** – Микроструктура цементной матрицы с пылевидным кварцем, 24 мес, 20 °С: а) контактная зона; б) гидросиликаты кальция; в) гидрогранаты



**Рисунок 4.46** – Микроструктура цементной матрицы с кварцевым наполнителем, 12 мес, 80 °С: а) контактная зона; б) гидросиликаты кальция

Через 24 мес твердения в термовлажностных условиях существенных изменений не выявлено (рисунок 4.47).



**Рисунок 4.47** – Микроструктура цементной матрицы с пылевидным кварцем, 24 мес, 80 °С: а) контактная зона; б) гидросиликаты кальция

Таким образом, отличие продуктов гидратации цемента с минеральными добавками при термовлажностных условиях от продуктов гидратации при обычных температурах заключается в том, что при повышенной температуре помимо тоберморитового геля наблюдается образование хорошо закристаллизованных гидросиликатов кальция с различным соотношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . При этом с увеличением длительности твердения происходит усиление направленной кристаллизации с ухудшением однородности микроструктуры.

### 4.3 Выводы по главе

1. Установлено, что крупность кварцевого песка оказывает существенное влияние на термовлажностную стойкость образцов бетона на основе портландцемента. Наилучшее влияние на коэффициент термовлажностной стойкости к 12 мес оказывает мелкий кварцевый песок ( $K_{\text{терм.ст}}=1,4$ ), по сравнению с крупным песком ( $K_{\text{терм.ст}}=0,84$ ).

2. По данным мониторинга структурно-механических свойств образцов бетона при помощи ультразвуковой диагностики установлено, что на мелком кварцевом песке (0,16-0,63 мм) происходит формирование наиболее устойчивой структуры, что позволяет существенно снизить интенсивность термовлажностной коррозии. Образцы бетона с крупным кварцем подвержены в большей степени деструктивным изменениям.

3. По данным РФА установлено принципиальное отличие процессов фазообразования в различных термовлажностных условиях с кварцевым песком различной крупности. С уменьшением размера зерен кварца реакционная способность с гидратными фазами цементной матрицы в термовлажностных условиях твердения увеличивается, что способствует росту термостабильных гидросиликатов кальция низкой основности  $\text{CSH}(\text{B})$  ( $d=3,07; 2,8; 1,83... \text{Å}$ ). Экзотермический эффект при 870-891 °С, характерный для гидросиликатов низкой основности  $\text{CSH}(\text{B})$ , возрастает со снижением крупности частиц кварца. В период от 12 до 24 мес процессы рекристаллизации с мелким кварцевым песком идут гораздо медленнее, чем с крупным. Что является весомым основанием при выборе сырьевых

компонентов для бетона, предназначенного для термовлажностных условий эксплуатации.

4. При помощи электронной микроскопии в микроструктуре бетона на крупном кварцевом песке выявлены крупные кристаллы  $C_2SH(A)$  (2-20 мкм), которые зачастую образуют друзы с малой удельной поверхностью и низким числом контактов срастания. Организационная структура цементного камня с мелким кварцевым песком представлена более упорядоченным строением. Образование на контакте частиц мелкого кварцевого песка низкоосновных, упорядоченно расположенных гидросиликатов кальция, свидетельствует об активном участии кремнеземистого компонента в реакциях с гидроксидом кальция.

5. Установлено, что введение активных минеральных добавок золы-уноса или доменного гранулированного шлака повышает коэффициент термовлажностной стойкости (12 мес) относительно цементного камня (0,47): у золо-цементного камня – 0,72, шлако-цементного – 0,69. Наибольший коэффициент термовлажностной стойкости у цементного камня с кварцевым наполнителем – 1,15.

6. В термовлажностных условиях в золо-цементных системах происходит активное связывание свободного гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$  в низкоосновные гидросиликаты типа  $CSH(B)$ , гидрولита  $C_2S_3H_2$  и афвиллита  $C_3S_2H_3$ . В шлако-цементных образцах, напротив, сохраняется значительное количество  $Ca(OH)_2$  и образуется фаза  $C_2SH(A)$ . В нормальных условиях вплоть до 12 мес известь связывается медленно и находится в свободном состоянии, основным носителем прочности является двухкальциевый силикат ( $C_2SH_2$ ).

7. Повышенное содержание в золе оксида алюминия привело к образованию гидроалюминатной и гидроалюмосиликатной фазы, склонной к быстрой кристаллизации в отдаленные сроки в термовлажностных условиях, что послужило причиной разрушения цементного камня. Чем выше содержание оксида алюминия в добавке, тем больше опасность разрушения цементного камня при повышенной температуре.

8. В цементной матрице с тонкодисперсным кварцем за счет активизации реакций с гидроксидом кальция, происходит интенсивный переход высокоосновных гидросиликатов кальция  $C_2SH_2$  в низкоосновные  $CSH(B)$ , что в совокупности с

ростом кристаллов и ограниченным образованием гидросиликата  $C_2SH(A)$  вызвало образование внутренних напряжений. Это привело к разрушению образца размером 4x4x16 см, но не отразилось на образцах меньшего размера 2,5x2,5x10 см, так как внутренние напряжения в малых образцах скорее рассеиваются.

9. Установлена взаимосвязь кинетики средней скорости прохождения УЗ-импульса в образцах и развитием структурирующих и деструктивных процессов. Начальный рост скорости УЗ-сигнала (80 °С) связан преимущественно с интенсификацией процессов гидратации, который в дальнейшем поддерживается пролонгированными пуццолановыми реакциями между минеральными компонентами с известью жидкой фазы бетона. Периоды снижения скорости УЗ-сигнала вызваны процессами рекристаллизации гидратных новообразований, приводящими к повышению проницаемости и пористости цементного камня.

10. По данным электронной микроскопии установлено, что в цементном камне с минеральными добавками доля кристаллических продуктов гидратации по отношению к гелю и размеры кристаллов, формирующих грубодисперсную структуру, повышаются по сравнению с продуктами гидратации нормального твердения. Для шлако-цементного камня характерна более неоднородная структура, сильнее выражены процессы рекристаллизации, вызванные ростом кристаллов и фазовыми переходами. При этом к 24 мес испытаний переход от гелевой структуры к кристаллической, сопровождающейся ростом кристаллов, наблюдается не только в термовлажностных условиях, но и в нормальных.

## **5 ТЕРМОВЛАЖНОСТНАЯ КОРРОЗИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ГРАНИТА И КВАРЦИТОПЕСЧАНИКА**

### **5.1 Влияние вида заполнителя на термовлажностную стойкость мелкозернистого бетона**

Для исследований использовали составы мелкозернистого бетона с заполнителем из гранита и кварцитопесчаника. На Лебединском железорудном карьере в качестве вскрышной породы извлекаются кварцитопесчаники, запасы которого позволяют обеспечить потребность области и всего Центрально-Черноземного района в щебне более чем на 100 лет. Щебень из кварцитопесчаника имеет марку по прочности 1200 и по своим свойствам соответствует требованиям к заполнителям бетона ГОСТ 32495–2013. Кварцитопесчаник обладает повышенной активностью по поглощению извести, что обусловлено незавершенностью его кристаллической структуры. Это послужило основой для выбора кварцитопесчаника в качестве заполнителя для термовлагостойкого бетона. Гранитный заполнитель использовали в качестве контрольного фактора, так как он традиционно используется в производстве тяжелых бетонов. Физико-механические свойства кварцитопесчаника и гранита приведены в главе 2.

На основе промышленного отсева дробления кварцитопесчаника (ОДКвП), мелких заполнителей из кварцитопесчаника (КвП) и гранита (Гр), полученных дроблением в лабораторных условиях, изготавливали образцы мелкозернистого бетона 1:3 (МЗБ) из смеси нормальной консистенции (ГОСТ 310.4-81). Состав 4 – ПЦ:ОДКвП=1:3 (В/Ц=0,47), состав 5 – ПЦ:Гр=1:3 (В/Ц=0,46, состав 7— ПЦ:КвП=1:3 (В/Ц=0,46). Изготавливали образцы размером 2,5x2,5x10 см и 4x4x16 см. Твердение образцов проходило в нормальных (20 °С) и термовлажностных условиях (80 °С). Результаты периодических определений предела прочности образцов при изгибе и сжатии приведены в таблице 5.1.

**Таблица 5.1** Кинетика твердения образцов мелкозернистого бетона в различных термовлажностных условиях

№	Заполнитель	R <sub>изг</sub> (МПа) в сроки (мес)				R <sub>сж</sub> (МПа) в сроки (мес)			
		1	3	6	12	1	3	6	12
		20°C							
1	ОДКвП	4,04	5,04	10,20	13,98	34,46	40,50	40,37	39,07
2	гранит	2,52	9,48	8,47	10,20	37,73	46,21	43,44	54,66
3	кварцитопесчаник	3,52	7,14	9,91	16,70	32,49	43,82	47,04	48,05
80°C									
4	ОДКвП	7,36	8,32	11,03	12,39	27,20	29,71	39,21	46,70
5	гранит	2,10	13,36	12,78	16,33	29,00	36,00	38,98	38,70
6	кварцитопесчаник	8,82	10,08	17,62	18,50	27,20	44,09	57,08	63,37

Как видно из данных, приведенных в таблице 5.1, образцы бетона на основе ОДКвП и КвП, твердевшие при температуре 80 °С показали стабильный набор прочности при сжатии на протяжении 12 мес. Наилучшие результаты по прочности при сжатии показали образцы бетона на КвП, достигнув к 12 мес 48,05 МПа, за ними следуют образцы на основе ОДКвП (39,07 МПа), наименьшую прочность показали образцы с гранитным заполнителем (38,7 МПа). Аналогичная зависимость наблюдается с прочностью на изгиб: образцы из ОДКвП и КвП демонстрируют стабильный набор прочности на протяжении всего периода (12 мес). Образцы бетона на гранитном заполнителе в первые три месяца набирают прочность до 13,36 МПа, к 12 мес происходит увеличение прочности до 16,33 МПа. Образцы бетона на исследуемых заполнителях, твердевшие в нормальных условиях (20 °С), характеризуются устойчивым набором прочности как при изгибе, так и при сжатии на протяжении всего периода испытаний (12 мес).

По данным прочности при сжатии рассчитан коэффициент термовлажностной стойкости (таблица 5.2).

**Таблица 5.2** – Коэффициент термовлажностной стойкости

№	Состав ПЦ:Заполнитель	Заполнитель	Время, мес			
			1	3	6	12
4	1:3	ОДКвП	0,79	0,73	0,97	1,2
5	1:3	Гранит	0,77	0,78	0,9	0,71
7	1:3	КвП	0,84	1,01	1,21	1,32

Как видно из данных таблицы 5.2, вид заполнителя оказывает значительное влияние на коэффициент термовлажностной стойкости цементных бетонов. Состав с

ОДКвП демонстрирует нелинейное изменение стойкости: после снижения с 0,79 (1 мес) до 0,73 (3 мес) наблюдается рост до 0,97 (6 мес) и дальнейшее увеличение до 1,2 (12 мес). Состав с гранитным заполнителем характеризуется относительной стабильностью в первые 6 мес (0,77–0,9), однако к 12 мес коэффициент снижается до 0,71, что свидетельствует о деградации материала при длительном термовоздействии. Состав с КвП показывает монотонный рост термовлажностной стойкости в течение всего периода испытаний: от 0,84 (1 мес) до 1,32 (12 мес). Это указывает на высокую устойчивость бетона на основе дробленого кварцитопесчаника к термовлажностным воздействиям и его положительное влияние на долговременную прочность цементной матрицы.

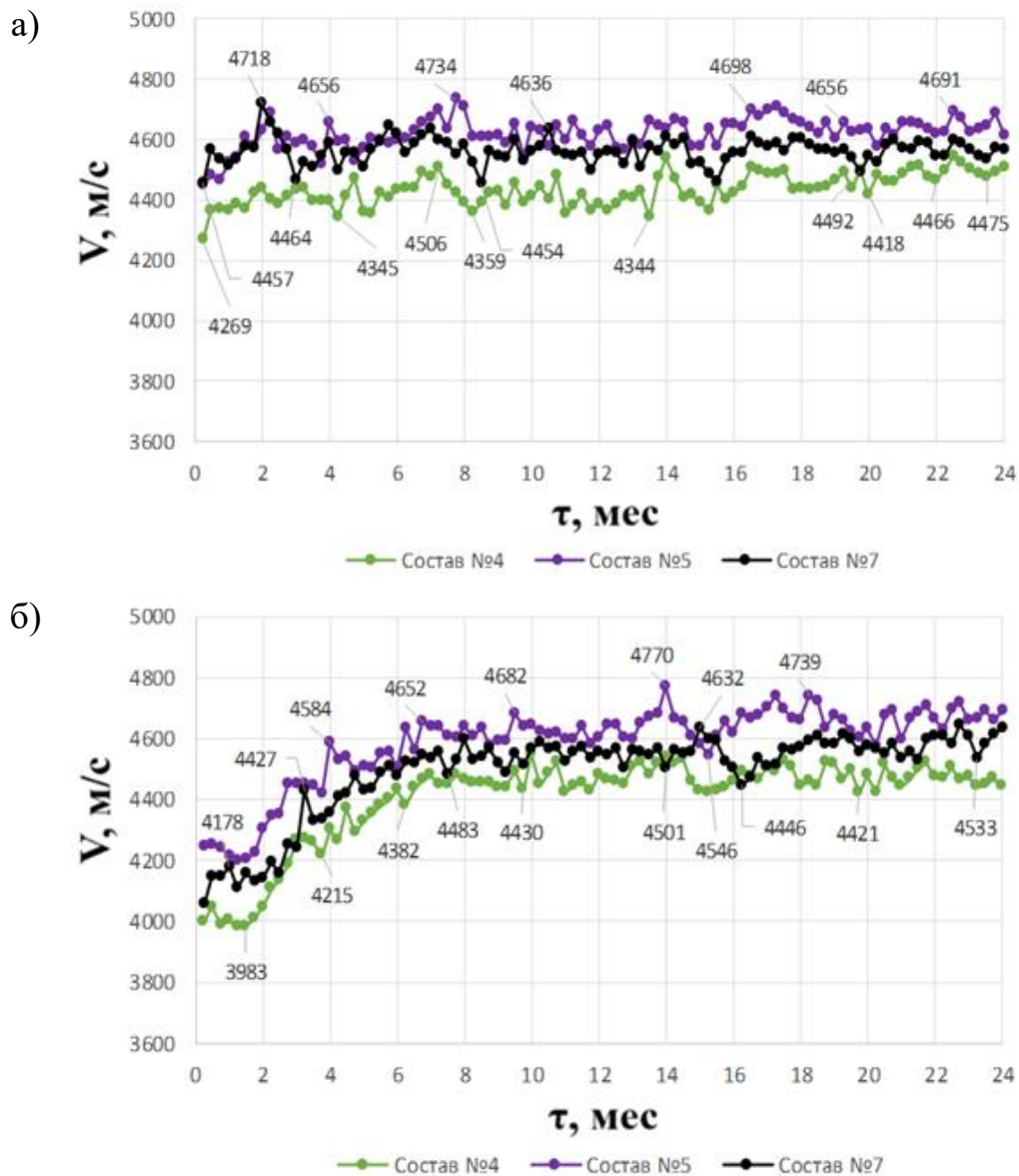
## **5.2 Исследование термовлажностной коррозии мелкозернистого бетона при помощи УЗ-импульсного метода**

Для постоянного контроля процессов деструкции бетона использовали метод ультразвуковой диагностики. Образцы мелкозернистого бетона размером 4x4x16 см подвергали ультразвуковому контролю в течение всего срока испытаний (24 мес) с периодичностью 1 раз в неделю. Результаты приведены на рисунке 5.1.

При твердении образцов в нормальных условиях (20 °С) следует отметить постепенное повышение средней скорости УЗ-сигнала в течение первых двух месяцев у образцов всех испытываемых составов. Затем в течение всего исследуемого периода (24 мес) наблюдается в целом стабилизация показателей скорости прохождения УЗ-сигнала через образцы с незначительными колебаниями относительно достигнутого значения на начальной стадии твердения (2 мес). Анализируя приведенные данные можно отметить схожесть кривых, что свидетельствует об аналогии процессов структуро- и фазообразования в образцах исследованных составов, протекающих при твердении в нормальных условиях.

Кривые средней скорости прохождения УЗ-сигнала через образцы мелкозернистого бетона с мелкими заполнителями различного состава, твердевшими при  $t=80$  °С, также характеризуются достаточной схожестью в течение всего периода наблюдений. Замена ОДКвП на КвП существенного влияния на изменение скорости

УЗ-сигнала в образце мелкозернистого бетона не оказала. Сопоставляя полученные данные можно отметить, что у образцов всех составов идет интенсивное увеличение скорости прохождения УЗ-сигнала до 8-10 мес пребывания в горячей воде, после чего наступает стабилизация.



**Рисунок 5.1** – Скорость прохождения ультразвука в образцах мелкозернистого бетона 1:3, твердевших при температуре 20 °С (а) и 80 °С (б):

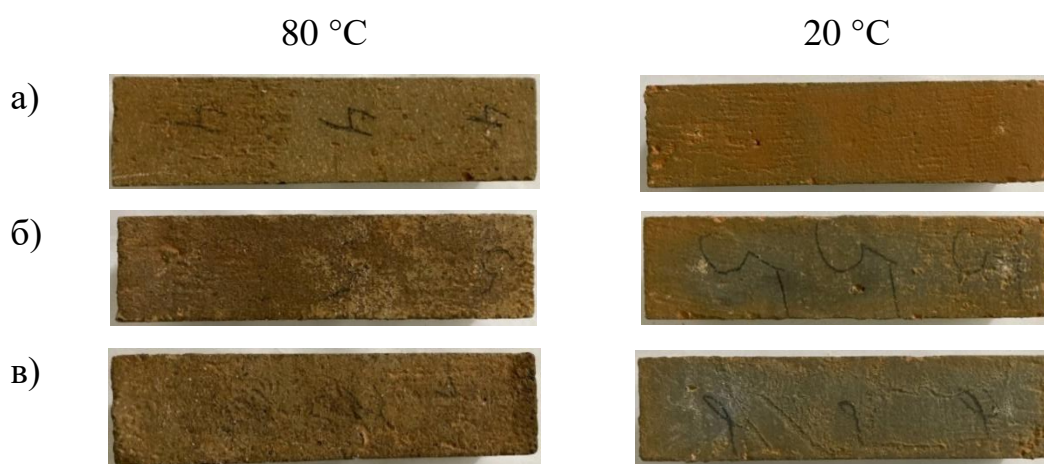
4 – ПЦ: ОДКВП; 5 – ПЦ: Гранит; 7 – ПЦ: КВП

По данным мониторинга средней скорости прохождения УЗ-сигнала через образцы мелкозернистого бетона, твердевшие в воде при 80 °С, установлено, что за весь период наблюдений прирост скорости составил у образцов на кварцитопесчанике – + $\Delta$ 538 м/с, отсева дробления кварцитопесчаника – + $\Delta$ 459 м/с и

на граните  $+ \Delta 471$  м/с. У образцов всех составов идет интенсивное увеличение скорости прохождения УЗ-сигнала до 8-10 мес пребывания в горячей воде, после чего наступает стабилизация до 24 мес. Это свидетельствует о том, что деструктивные процессы, связанные с рекристаллизацией гидратных фаз, протекают очень медленно во всех случаях, существенного роста пористости не наблюдается.

Продолжительный набор скорости прохождения УЗ-сигнала в образцах обусловлен тем, что кварц, полевые шпаты и слюды кислого состава, входящие в состав кварцитопесчаника и гранита в высокощелочной среде (с рН среды 12 – 12,5) подвергаются активации в большой степени при повышенной температуре. При их взаимодействии с гидроксидом кальция, входящим в состав жидкой фазы бетона, образуются гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, которые в разной степени содействуют уплотнению цементной матрицы и контактной зоны между заполнителем и цементной матрицей бетона. В соответствии с данными [151] термодинамических расчетов для нормальных условий твердения сравнительная активность минералов, входящих в состав заполнителей бетонов, располагается в ряду: нефелин > стеклообразный волластонит > кварц > микроклин > альбит > анортит > кристаллический волластонит. При повышенных температурах активность существенно возрастает [62].

Внешний вид образцов после твердения 12 мес в различных термовлажностных условиях показан на рисунке 5.2.



**Рисунок 5.2** – Внешний вид образцов после 12 мес твердения:

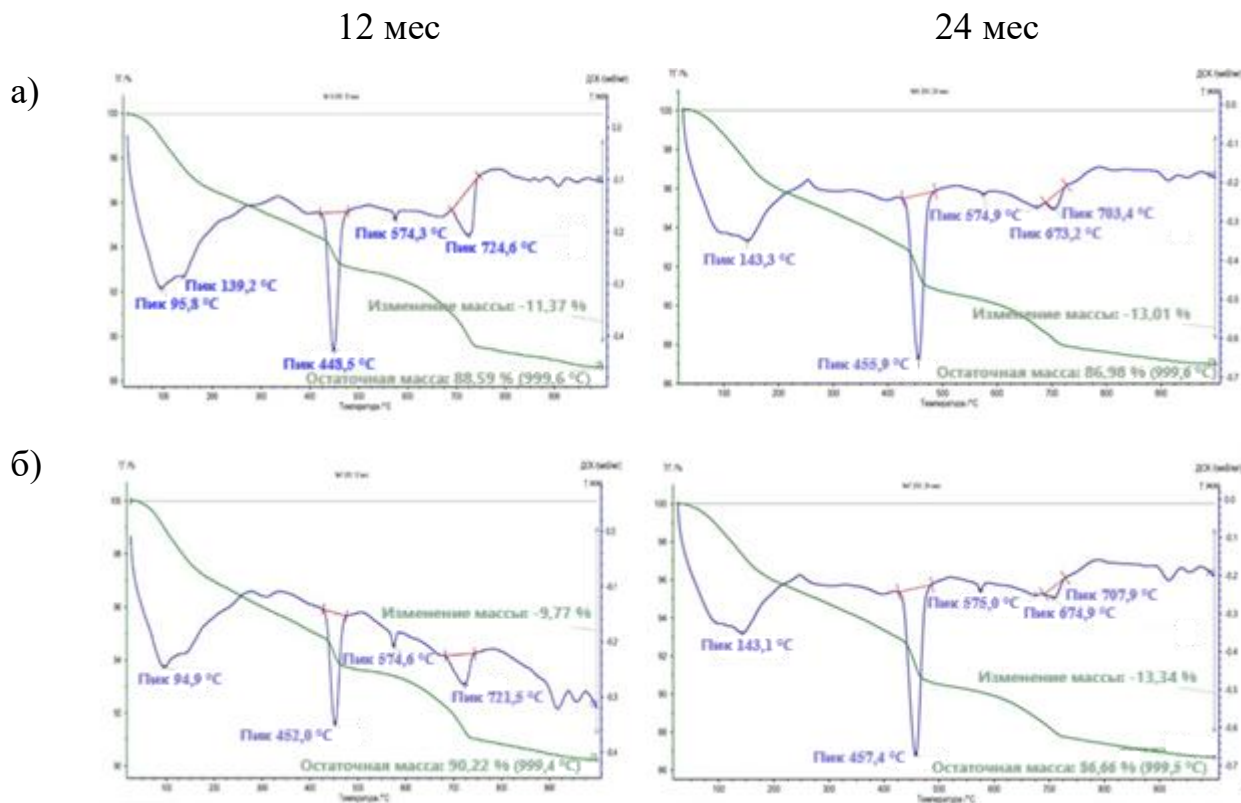
а) ПЦ: ОДКВП; б) ПЦ: Гранит; в) ПЦ: КВП

Исследуемые составы после 12 мес твердения в воде при температуре 80 °С проявили признаки легкого выкрашивания поверхностного слоя. Менее заметные повреждения верхнего слоя зафиксированы у образцов мелкозернистого бетона на кварцитопесчанике.

### **5.3 Влияние заполнителей на процессы фазообразования в цементной матрице мелкозернистого бетона**

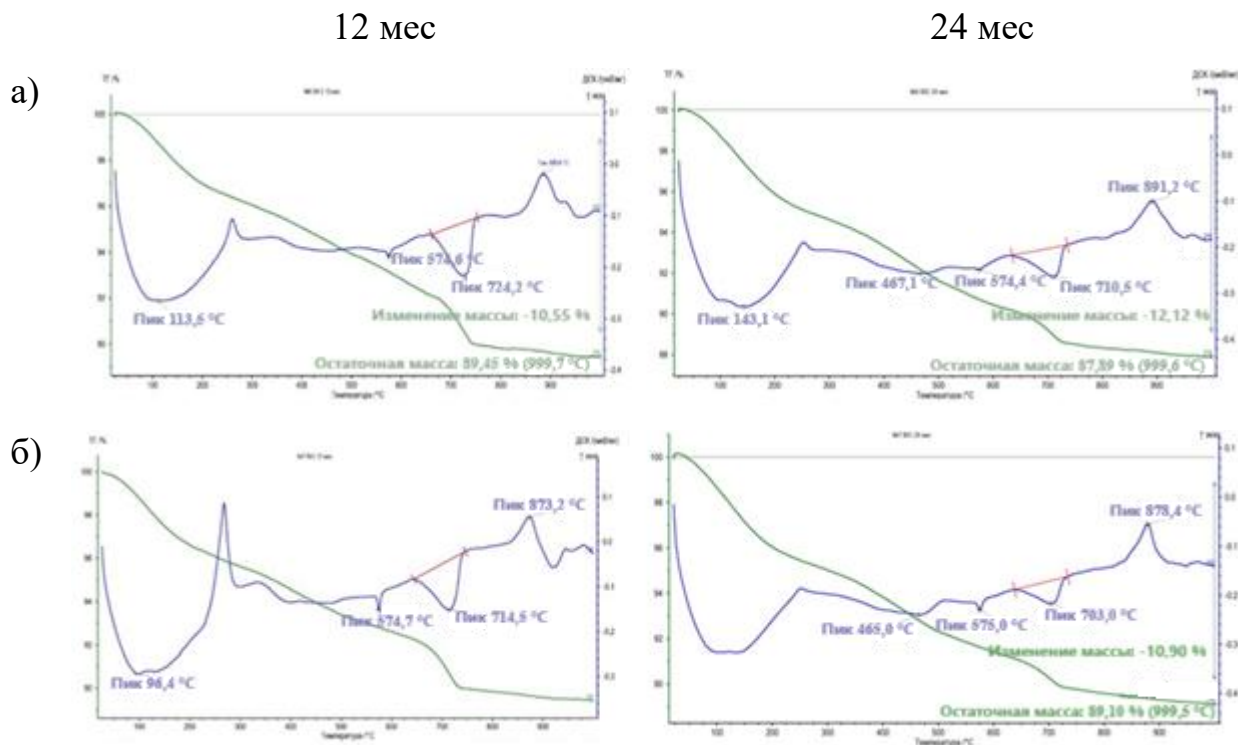
Для исследования процессов фазообразования в цементной матрице готовились пробы для ДТА путем сушки образцов в сушильном шкафу и их дробления. Отделение гидратированного цемента от заполнителя производилось легким растиранием в фарфоровой ступке. Некоторое количество измельченного заполнителя оставалось в пробе с цементом, несмотря на осторожное просеивание через сито. В этой связи термографический анализ данных проб более надежен с качественной стороны.

У образцов мелкозернистого бетона, содержащих гранит и кварцитопесчаник, при нормальных условиях твердения (20 °С) наблюдаются схожие термические эффекты. В течение 12 мес сохраняются эндотермические эффекты при 400-500 °С, связанные с разложением гидроксида кальция, более выражен у образца с гранитом. На кривой нагревания наблюдается двойной эндотермический эффект при температурах 95,8 °С и 139,2 °С, связанный с выделением свободной воды и дегидратацией высокоосновных продуктов типа C-S-H, C-A-H и C-A-S-H (рисунок 5.3). Прослеживаются слабовыраженные эндотермические эффекты при 575 °С, связанные с перекристаллизацией кварца. Наблюдаются эндотермические пики в диапазоне 640-750 °С, связанные с обезвоживанием гидросиликатов различного состава, которые могут накладываться на эндотермические эффекты разложения кальцита, образующегося вследствие карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и двухкальциевого силиката. К 24 мес интенсивность данных эндотермических эффектов уменьшается. Экзотермических эффектов не наблюдается.



**Рисунок 5.3** – Термограммы цементного камня мелкозернистого бетона, твердевшего 12 и 24 мес при 20 °С. Заполнитель: а) гранит; б) кварцитопесчаник

При тепловлажностном твердении образцов МЗБ (80 °С) происходит изменение термических эффектов, что свидетельствует о более интенсивных процессах химических изменений и образовании новых фаз. На кривой нагревания (особенно с кварцитопесчаником) наблюдается увеличение эндотермического эффекта в диапазоне 90-280 °С, что объясняется высоким содержанием гелевой фазы типа C-S-H. Через 12 мес твердения на термограммах обоих составов не обнаруживается эффект гидроксида кальция. При этом фиксируется экзотермический эффект при температуре 860-900 °С, свидетельствующий о наличии гидросиликатов типа CSH(B). Эндоэффекты при 720 °С, характерны для низкоосновных гидросиликатов (гиролит, афвиллит). К основным изменениям в интервале 12-24 мес можно отнести снижение интенсивности эндотермических эффектов при температуре 640-750 °С. Это свидетельствует о том, что максимальные фазовые изменения в цементном камне, начавшиеся на первичной стадии твердения и продолжающиеся до одного года, затем переходят в фазу замедленной трансформации.



**Рисунок 5.4** – Термограммы цементного камня мелкозернистого бетона, твердевшего 12 и 24 мес при 80 °С. Заполнитель: а) гранит; б) кварцитопесчаник

Выполненные исследования позволяют следующим образом представить процессы твердения МЗБ. В горячей воде при  $t=80\text{ °C}$  выделяющаяся при гидролизе  $C_3S$  свободная известь  $Ca(OH)_2$  связывается в термически стойкие низкоосновные гидросиликаты кальция  $CSH(B)$ , идентифицируемые по экзотермическому эффекту при 860-900 °С, обладающие волокнистой, гелеобразной структурой. В то время как при твердении в нормальных условиях свободная известь практически не связывается и вплоть до 12 мес находится в свободном состоянии. В условиях, когда жидкая фаза твердеющего цемента пересыщена известью, не могут образовываться низкоосновные гидросиликаты  $CSH(B)$ , основным компонентом цементного камня является двухосновный гидросиликат кальция. При использовании кварцитопесчаника количество гидросиликатов увеличивается за счет взаимодействия  $Ca(OH)_2$  с кремнеземом, при использовании гранита, реакция (как в стандартных условиях, так и повышенной температуре) идет в направлении образования щелочного гидроалюмосиликата – анальцима и низкоосновных гидросиликатов кальция [16] по уравнению:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 4Ca(OH)_2 + SiO_2 + 6H_2O \rightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O + 4(CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O)$ . Чем больше в составе гранита кварца,

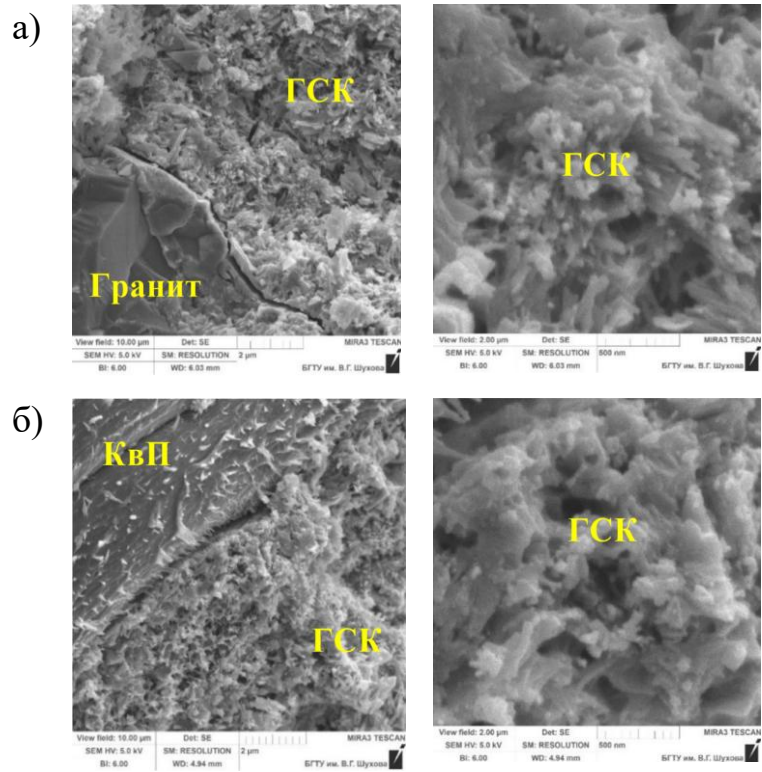
тем стабильнее эксплуатационные свойства материала.

Таким образом, полученные данные показывают, что процессы фазо- и, соответственно, структурообразования образцов мелкозернистого бетона на различных заполнителях в повышенных термовлажностных условиях протекают по другим закономерностям, чем в условиях нормального твердения. Это обусловлено повышенной активностью минералов мелких заполнителей по отношению к гидроксиду кальция, что способствует образованию устойчивых гидратных фаз. Результаты этого процесса отчетливо прослеживаются по данным УЗ-диагностики и электронной микроскопии.

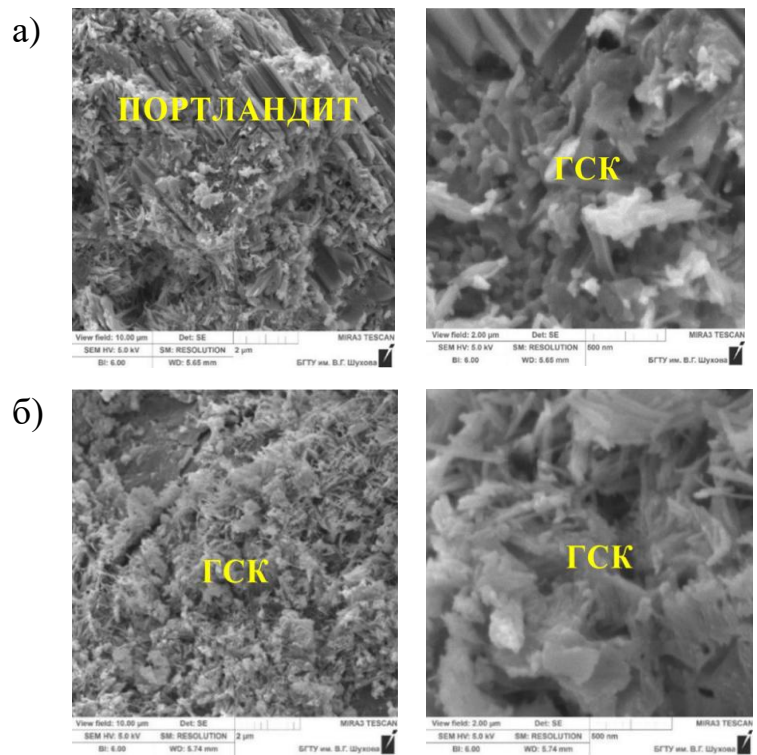
#### **5.4 Особенности микроструктуры мелкозернистого бетона при длительном твердении в различных термовлажностных условиях**

Электронно-микроскопические исследования образцов мелкозернистого бетона с заполнителем из гранита и кварцитопесчаника, твердевших 12 мес в нормальных условиях показали, что микроструктура цементного камня в обоих случаях достаточно схожа (рисунки 5.5 – 5.6). Наблюдается более-менее равномерное расположение волокнистых, хорошо различимых кристаллов высокоосновных гидросиликатов кальция в структуре цементной матрицы. Непрерывный рост хорошо сформированных в виде волокон частиц высокоосновного ГСК свидетельствует о развитии процессов старения цементного камня, твердеющего в воде длительный срок. С помощью электронной микроскопии на контакте зерен заполнителей с цементной матрицей прослеживается зазор (рисунок 5.5) наноразмерного порядка.

Через 1 год нормального твердения кристаллы  $C_2SH_2$  увеличиваются в размере до 2-3 мкм. Кристаллы высокоосновного гидросиликата кальция образуют прочные сростки с портландитом  $Ca(OH)_2$  (рисунок 5.6).

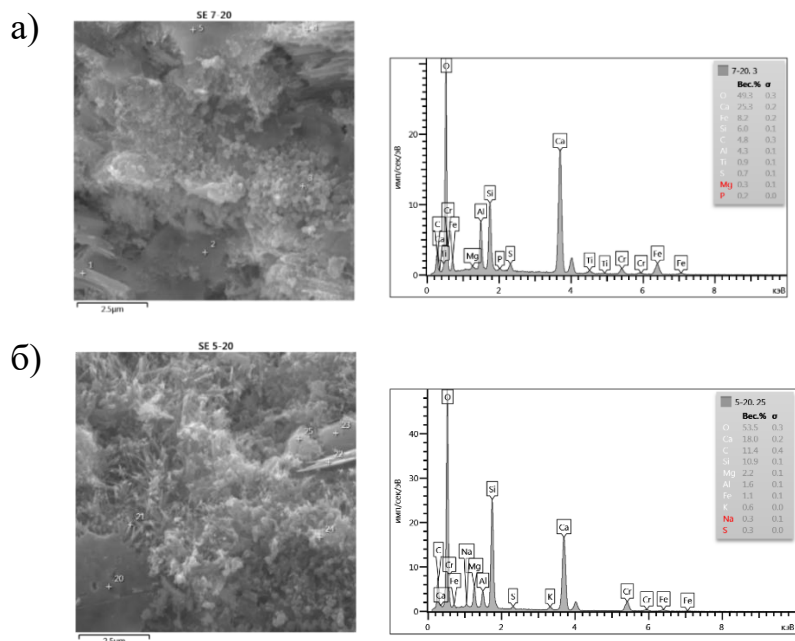


**Рисунок 5.5** – Микроструктура цементного камня МЗБ, 12 мес, 20 °С, заполнитель: а) гранит, б) кварцитопесчаник



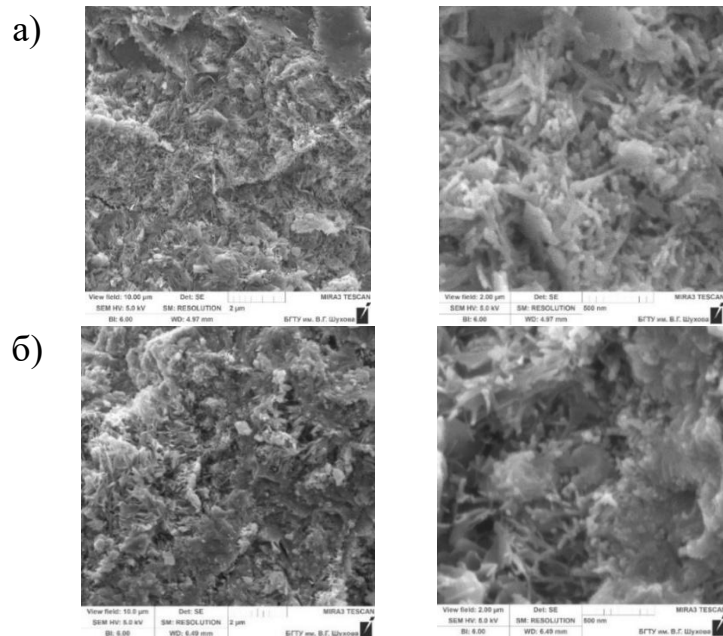
**Рисунок 5.6** – Микроструктура цементного камня МЗБ, 12 мес, 20 °С, заполнитель: а) гранит, б) кварцитопесчаник

В течение 2-х лет твердения при 20 °С увеличивается степень кристалличности новообразований. В цементном камне помимо основных гидратных фаз обнаружены гидрогранаты (типа плазолита) (рисунок 5.7).

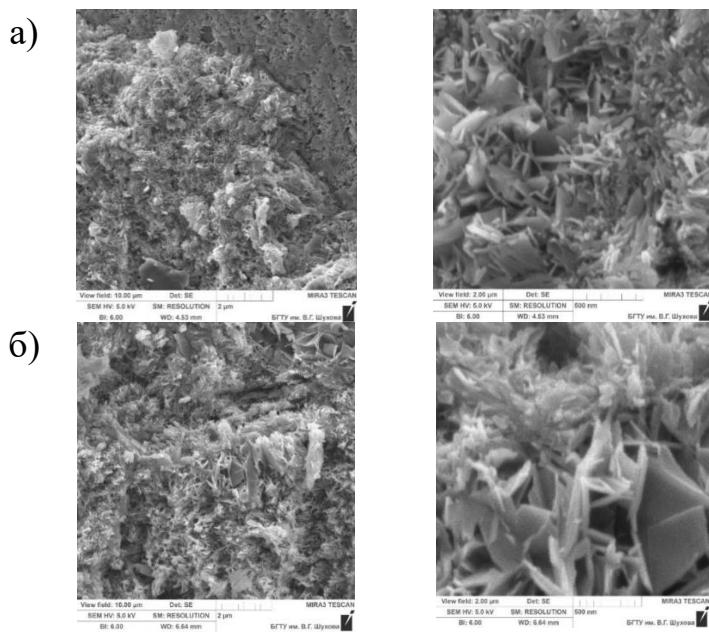


**Рисунок 5.7** – Микроструктура цементного камня МЗБ, гидрогранаты, 24 мес, 20 °С. Заполнитель: а) кварцитопесчаник, б) гранит

Длительное твердение (1 год) образцов МЗБ в воде при  $t=80$  °С содействует росту кристаллов гидросиликатов кальция различного состава преимущественно низкой основности, повышает степень неоднородности структуры (рисунки 5.8-5.10). В условиях ускоренной гидратации в термовлажностных условиях первично образованные плотные оболочки из гелеобразной гидросиликатной массы со временем частично раскристаллизовываются, что сопровождается ростом кристаллов гидросиликатов кальция на подложке из гелеобразной массы перпендикулярно поверхности зерен. Происходит увеличение доли хорошо закристаллизованных частиц (рисунок 5.8) по отношению к гелеобразной матрице. Образуются четко оформленные волокнистые кристаллы 0,5-1 мкм, нередко в виде волокнистых пучков, с переходными гелеобразными зонами между ними (рисунок 5.8). Наблюдаются поликристаллические участки в виде хаотично расположенных относительно друг друга крупных пластинчатых кристаллов гидросиликатов кальция (рисунок 5.9).



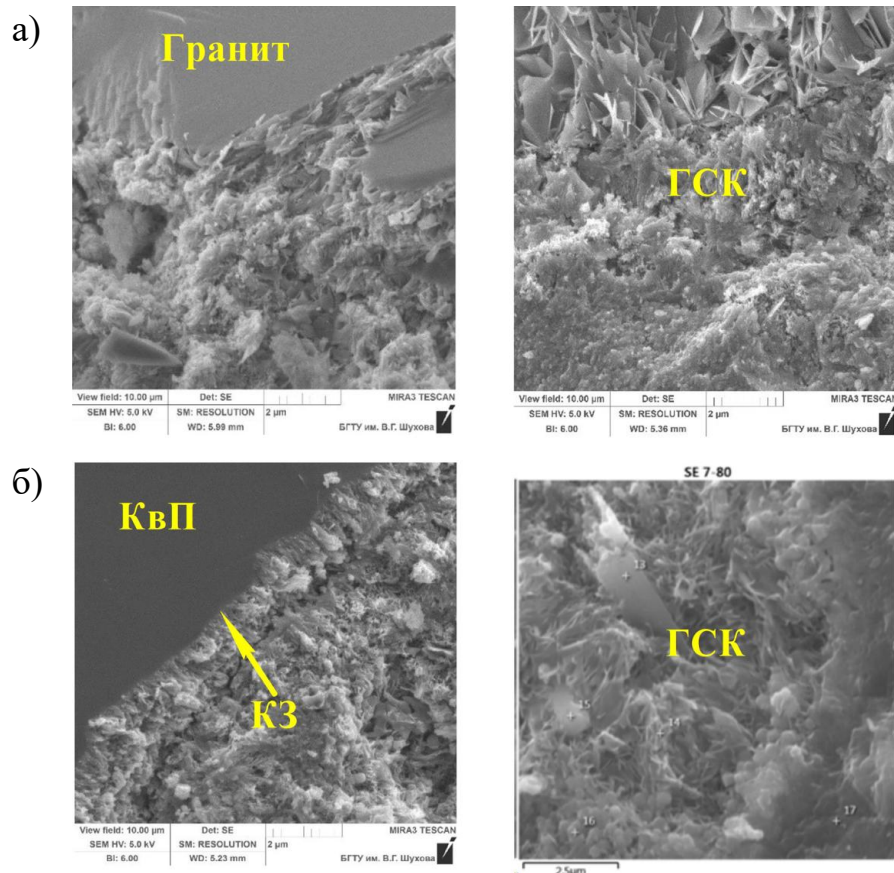
**Рисунок 5.8** – Микроструктура цементного камня МЗБ; гидросиликаты, 12 мес, 80 °С. Заполнитель: а) гранит, б) кварцитопесчаник



**Рисунок 5.9** – Микроструктура цементного камня МЗБ, гидросиликаты; 12 мес, 80 °С. Заполнитель: а) гранит, б) кварцитопесчаник

В условиях 2-х летнего термовлажностного твердения структура переходной гидросиликатной оболочки на поверхности зерен кварцитопесчаника и гранита заметно выделяется от общей гидросиликатной массы (рисунок 5.10). Характерно образование кристаллических сростков, окруженных гелевой массой. Организационная структура цементного камня обусловлена упорядоченным

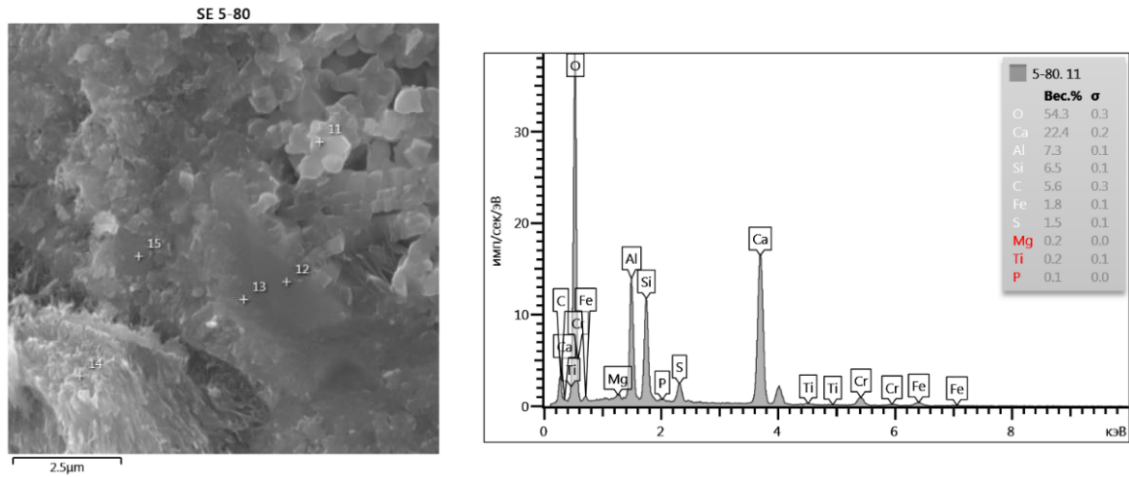
строением на отдельных микроучастках. Большинство изменений в составе цементных новообразований наблюдается на отдельных участках и его элементах (кристаллах).



**Рисунок 5.10** – Микроструктура цементного камня МЗБ, 24 мес, 80 °С.

Заполнитель: а) гранит, б) кварцитопесчаник

В связи с повышенным содержанием Al в граните при длительном твердении в термолажностных условиях он связывается преимущественно в гидрогранаты (рисунок 5.11), которые несмотря на устойчивость, могут снижать прочность из-за усиления неоднородности структуры и ослабления контактов между частицами. Связывая некоторое количество  $\text{SiO}_2$  гидрогранаты способствуют повышению основности возникающих одновременно с ними гидросиликатов. По-видимому, в бетонах с гранитным заполнителем, этот процесс протекает более активно.



**Рисунок 5.11** – Микроструктура цементного камня МЗБ на основе гранита; гидрогранаты; 24 мес; 80 °С

Таким образом, физико-химические процессы, происходящие при взаимодействии мелких заполнителей из гранита и кварцитопесчаника с компонентами цементного камня, существенно отличаются от процессов, происходящих в нормальных условиях.

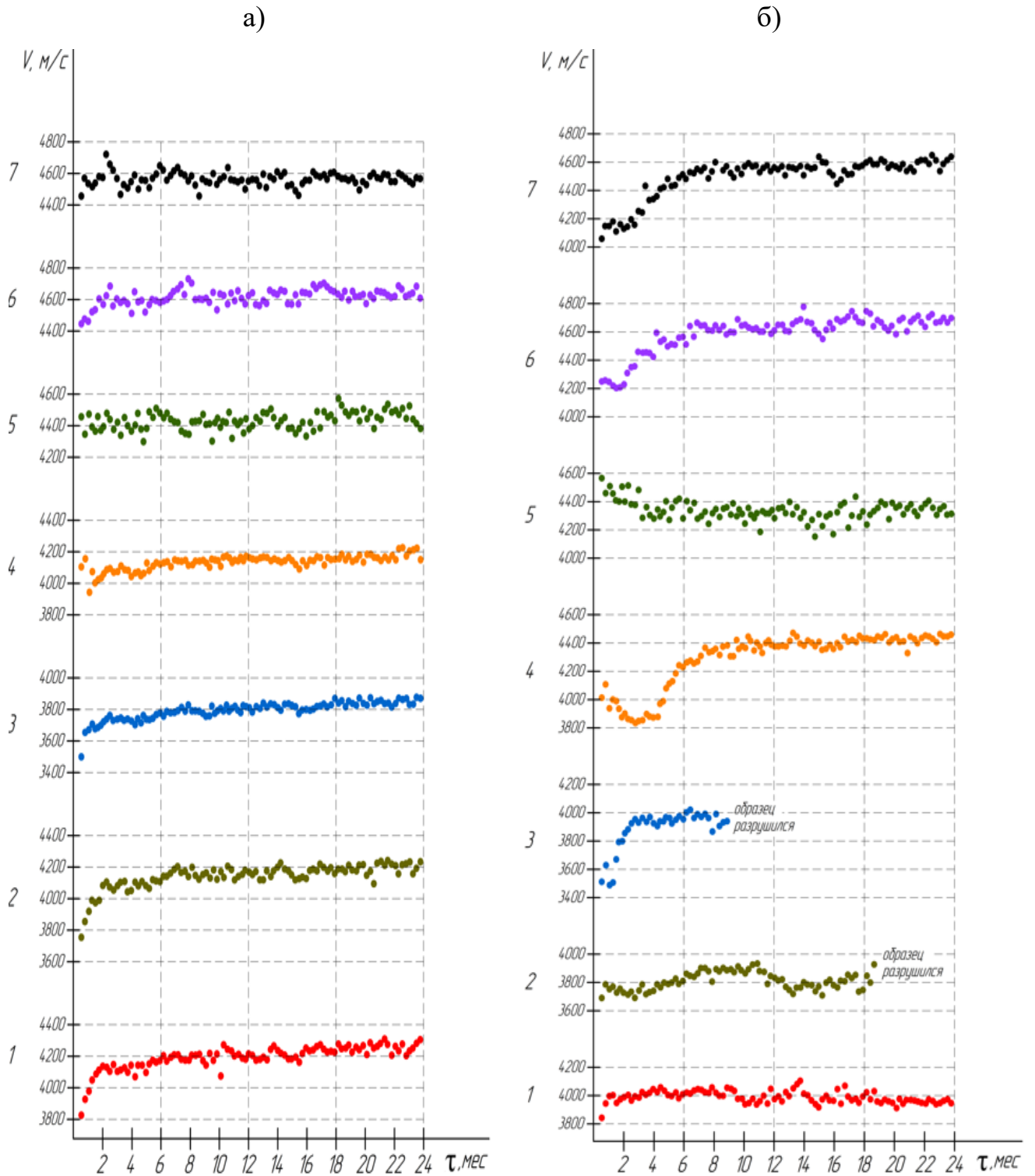
По совокупности результатов проведенных исследований следует, что в условиях длительного термовлажностного воздействия достаточно активны по отношению к  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  мелкозернистый кварцитопесчаник, содержащий различные полиморфные разновидности кварца, и гранит, содержание в котором полевых шпатов около 60-70 %. Не только кварц, с незавершенной степенью кристалличности (ангидрит слабой кислоты), содержащийся в кварцитопесчанике, но и минеральные компоненты гранита активно взаимодействуют с гидроксидом кальция, с образованием гидросиликатов и гидроалюмосиликатов.

## 5.5 Сравнительный анализ влияния наполнителей и заполнителей на термостабильность композита

Результаты сравнительного анализа данных ультразвуковых исследований позволяют произвести ранжирование применяемых наполнителей и заполнителей по их влиянию на кинетику твердения бетона в различных термовлажностных условиях (рисунки 5.12-5.14). Из приведенных данных на рисунке 5.12 следует, что наиболее

рациональным выбором для повышения термовлажностной стойкости является применение мелкозернистых бетонов на основе кварцитопесчаника. Не во всех случаях приоритетным фактором повышения термовлажностной стойкости цементного камня является снижение основности гидросиликатов кальция с 2 до 0,8-1, отличающихся пониженной растворимостью, и, соответственно, повышенной термовлажностной стойкостью, как это можно наблюдать на примере золы-уноса и молотого кварца, когда произошло преждевременное разрушение образцов. Немаловажным условием является содержание в минеральной добавке оксида алюминия, величина водовяжущего отношения и ряд других малоисследованных в настоящее время факторов. Целесообразным является добавление к вяжущему в качестве активной минеральной добавки доменного гранулированного шлака при минимальной дозировке не менее 30 %, для обеспечения низкой основности гидросиликатов кальция. Однако, следует учитывать, что применение малоактивных разновидностей ДГШ, незначительно понижающих основность гидросиликатов кальция (до 1,8), вызывает формирование достаточно растворимых и способных к рекристаллизации гидратных фаз. Целесообразно использовать шлак в комплексе с другими эффективными минеральными компонентами. Предпочтительнее использовать мелкий кварцевый песок вместо крупного кварцевого песка.

Сравнительный анализ термоэффектов на кривых нагревания (12 мес) показывает (рис. 5.13, рис. 5.14), что у всех составов при температуре твердения 80 °С портландит исчезает (эндозффект при 440-470 °С) либо его содержание значительно уменьшается (состав 1, 40 % ДГШ) в отличие от термограмм образцов нормального твердения.

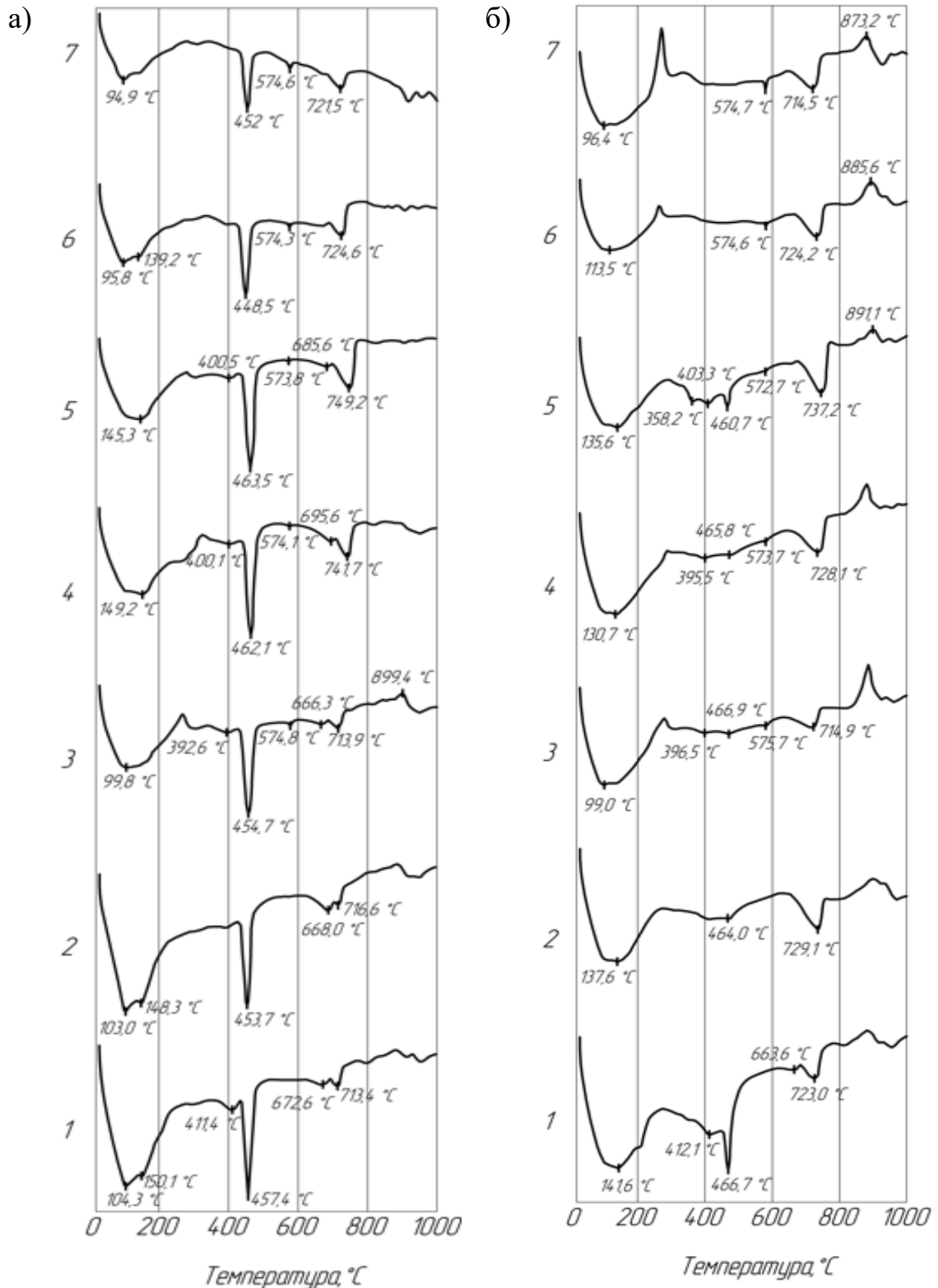


**Рисунок 5.12** – Скорость прохождения УЗ-сигнала через образцы, твердевших в воде при температуре 20 (а) и 80 °С (б) в течение 24 мес

1 – ПЦ:шлак=100:40; 2 – ПЦ:зола=100:40; 3 – ПЦ:пылевидный кварц=100:40;

4 – ПЦ:мелкий кварц; 5 – ПЦ:крупный кварц=1:3; 6 – ПЦ:гранит=1:3;

7 – ПЦ:кварцитопесчаник=1:3



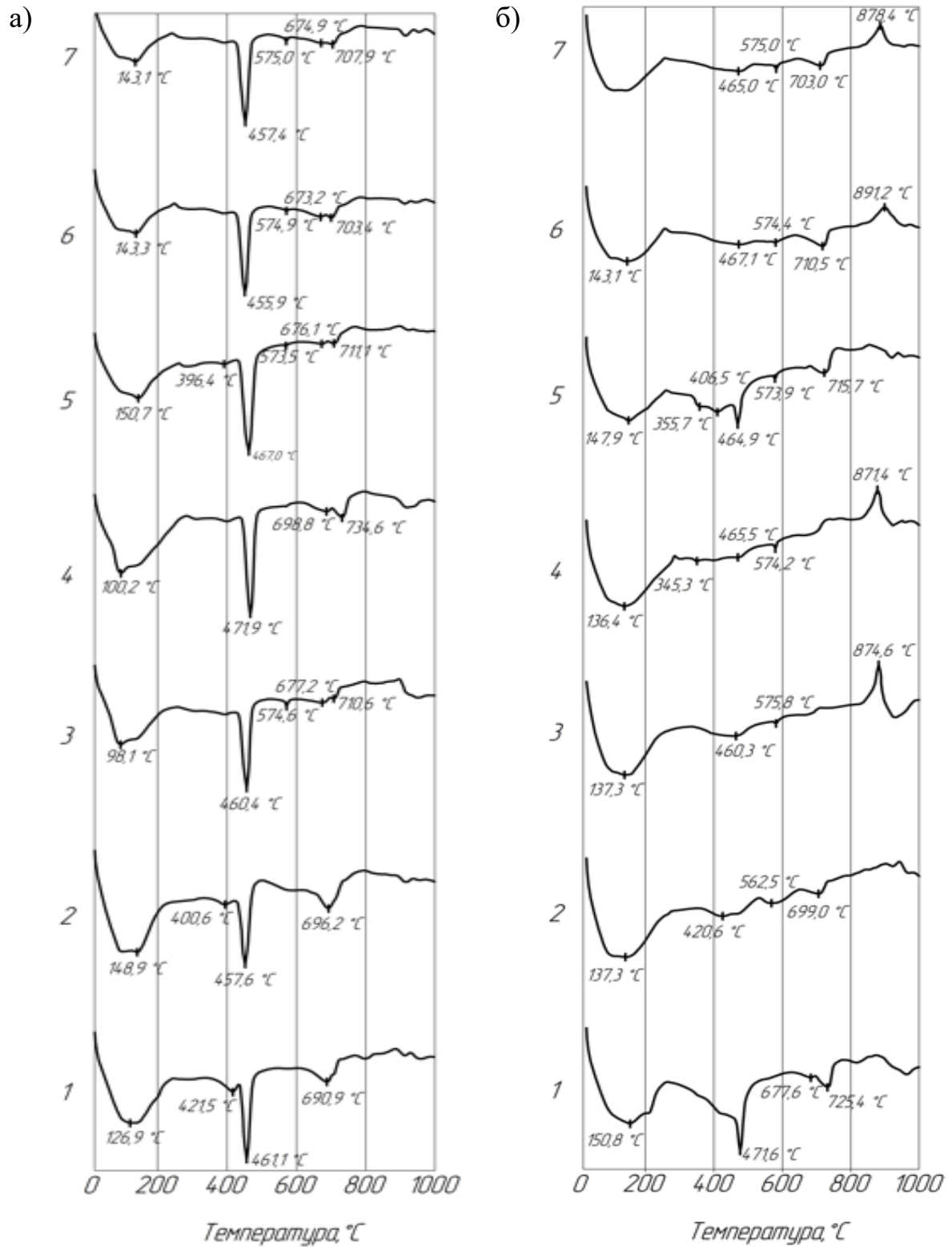
**Рисунок 5.13** – Термограммы цементных образцов, твердевших

при температуре 20 (а) и 80 °С (б) в течение 12 мес:

1 – ПЦ:шлак=100:40; 2 – ПЦ:зола=100:40; 3 – ПЦ:пылевидный кварц=100:40;

4 – ПЦ:мелкий кварц; 5 – ПЦ:крупный кварц=1:3;

6 – ПЦ:гранит=1:3; 7 – ПЦ:кварцитопесчаник=1:3



**Рисунок 5.14** – Термограммы цементных образцов, твердевших

при температуре 20 (а) и 80 °С (б) в течение 24 мес

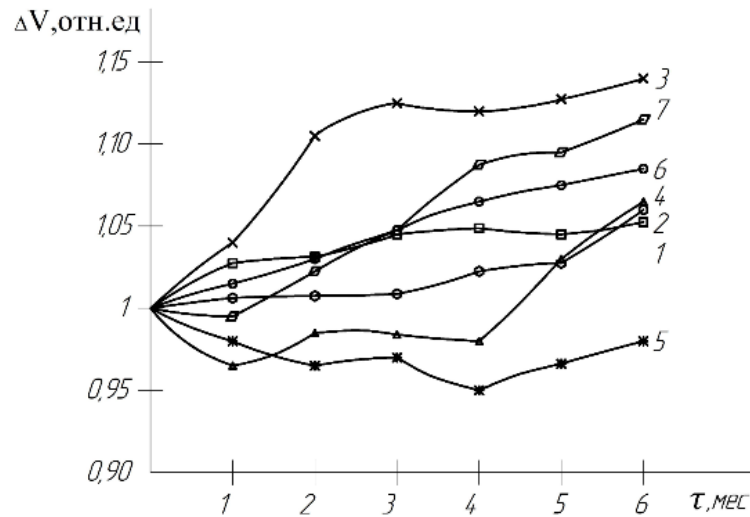
1 – ПЦ:шлак=100:40; 2 – ПЦ:зола=100:40; 3 – ПЦ:пылевидный кварц=100:40;

4 – ПЦ:мелкий кварц; 5 – ПЦ:крупный кварц=1:3; 6 – ПЦ:гранит=1:3;

7 – ПЦ:кварцитопесчаник=1:3

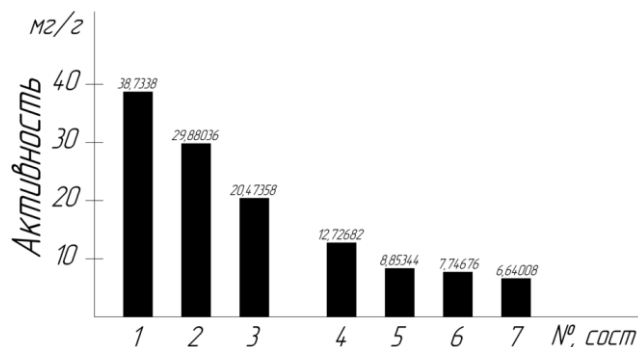
Этот процесс сопровождается интенсивным образованием CSH(B)-фазы, как это видно по четко выраженным экзоэффектам (880-900 °С), особенно, в образцах составов 3-7. При этом образование низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(B)-фазы при твердении в нормальных условиях наблюдается только в составах с активными минеральными добавками и тонкодисперсным кварцем, что прослеживается по слабовыраженным экзоэффектам (880-900 °С). Через 24 мес твердения в термовлажностных условиях заметного роста количества низкоосновных гидросиликатов кальция не наблюдается. Наиболее слабое связывание извести с кремнеземом происходит в составах с доменным гранулированным шлаком и крупным кварцевым песком. На термограммах цементного камня образцов нормального твердения (составы 1-7) к 24 мес наблюдается уменьшение эндоэффектов при температуре 700-730 °С. Таким образом, наиболее интенсивная трансформация структурно-механических свойств и фазового состава цементной матрицы наблюдаются в течение первого года твердения, при этом в термовлажностных условиях структурные и фазовые изменения сильнее выражены. После 1 года деструктурирующие процессы перетекают в более медленную фазу.

Минеральные наполнители и заполнители оказывают существенное влияние не только на снижение основности гидросиликатов кальция, но и интенсивность фазообразования и фазовых превращений. В качестве критерия интенсивности фазообразования за счет взаимодействия кремнеземсодержащих компонентов с известью целесообразно использовать относительную скорость УЗ-импульса  $\Delta V_{\text{отн}} = V^t/V^0$ , как отношение скорости прохождения УЗ-импульса через образец в текущий период к скорости перед испытанием. Резкие деструктурирующие процессы, обусловленные интенсивностью фазовых превращений наблюдались в образцах с тонкодисперсным кварцем, что привело к разрушению образца, при этом предельный рост скорости УЗ-импульса в начальный период (3-4 мес) составил  $\Delta V_{\text{отн}} = 1,1-1,12$  (рисунок 5.15). Оптимальное значение для стабильных структур соответствует  $\Delta V_{\text{отн}} = 1,04-1,09$  (рисунок 5.15, составы 2, 4, 6); медленная трансформация при  $\Delta V_{\text{отн}} = 0,95-0,97$  (рисунок 5.15, состав 5).



**Рисунок 5.15** – Изменение относительной скорости УЗ-импульса на начальном этапе твердения: 1 – ПЦ:шлак (100:40); 2 – ПЦ:зола (100:40); 3 – ПЦ:пылевидный кварц=(100:40); 4 – ПЦ:мелкий песок (1:3); 5 – ПЦ:крупный песок (1:3); 6 – ПЦ:гранит (1:3); 7 – ПЦ:кварцитопесчаник (1:3)

Для рационального выбора минеральных наполнителей и заполнителей целесообразно определять активность по СаО (метод Запорожца) при 80 °С (рисунок 5.16). Преимуществом этого метода является то, что можно производить сравнительный анализ активности минеральных веществ по поглощению извести при повышенной температуре. В качестве исследуемых материалов использовали минеральные наполнители и заполнители соответствующей дисперсности, как в проведенных исследованиях.



**Рисунок 5.16** – Активность по СаО (метод Запорожца) при температуре 80 °С: 1 – Шлак ( $S_{уд}=3800 \text{ см}^2/\text{г}$ ); 2 – Зола ( $S_{уд}=3780 \text{ см}^2/\text{г}$ ); 3 – Пылевидный кварц ( $S_{уд}=3870 \text{ см}^2/\text{г}$ ); 4 – Мелкий песок (фр. 0,16-0,63 мм); 5 – Крупный песок (фр. 0,63-2,5 мм); 6 – Гранит (фр. 0-5 мм); 7 – Кварцитопесчаник (фр. 0-5 мм)

Полученные результаты тождественны установленным параметрам термовлажностной стойкости. Активность мелких заполнителей снижается в ряду: кварцитопесчаник → мелкозернистый кварц → гранит → крупнозернистый кварц. Наибольшая активность по CaO у кварцитопесчаника (0-5 мм) – 12,73 мг/г. Среди наполнителей активность убывает в ряду: зола → тонкодисперсный кварц → шлак. Хотя наибольший показатель активности у золы (38,74 мг/г), однако пуццолановые реакции золы с известью протекают быстрее ( $\approx 1$  мес) и сильнее замедляются, чем у тонкодисперсного кварца ( $\approx 4$  мес) (рисунок 5.13). Это свидетельствует о целесообразности применения комплекса методов для рационального выбора минеральных сырьевых материалов.

Таким образом, наиболее стабильные структуры при термовлажностном воздействии благодаря образованию устойчивых гидратных фаз, характерны для мелкозернистых бетонов на основе кварцитопесчаника, мелкого кварцевого песка. Из тонкодисперсных наполнителей в термовлажностных условиях рационально использовать доменный гранулированный шлак, а тонкодисперсные кварц и золу целесообразно использовать преимущественно в нормальных условиях.

## **5.6 Разработка рекомендаций по повышению стойкости цементных систем к термовлажностной коррозии**

Разработка рекомендаций по обеспечению долговечности цементных систем при эксплуатации в термовлажностных условиях имеет важное научное и практическое значение. Сложный процесс коррозионного разрушения (при совместном воздействии влажности и температуры) требует применения критериев оценки по нескольким параметрам. Критерии оценки долговечности бетона, подвергавшегося термовлажностному воздействию, во-первых должны отражать физико-механические характеристики бетона, так как они обеспечивают основные эксплуатационные свойства строительных конструкций. Во-вторых, рекомендовать выбор материалов, обеспечивающих замедление процессов перекристаллизации гидратных фаз и термовлажностной коррозии. Перечень разработанных рекомендаций приводится ниже.

1. Важным критерием стабильной работы бетона при водо-тепловом воздействии внешней среды является коэффициент термовлажностной стойкости – отношение предела прочности образцов в термовлажностных условиях к прочности образцов такого же состава, твердевших в воде. Это комплексный показатель, отражающий степень коррозионного повреждения материала в результате развития деструктивных процессов, вызванных процессами интенсивной перекристаллизации гидратных фаз, которые сопровождаются повышением пористости материала. Коэффициент стойкости для термостабильного бетона должен превышать  $K_{ст} \geq 0,8$  по результатам годовых испытаний. Чем выше коэффициент, тем более стабильна система. Если коэффициент стойкости меньше 0,8, материал считается нестойким.

2. Нужно увеличивать содержание низкоосновных гидросиликатов кальция. В этой связи рекомендуется вводить в качестве кремнеземсодержащих компонентов мелкозернистый кварцевый песок, мелкий заполнитель из кварцитопесчаника, минеральные добавки в количестве 30-40 %. И, наоборот, необходимо ограничивать содержание в цементном камне соединений, обладающих большой кристаллизационной способностью – свободного гидроксида кальция,  $\alpha$ -гидрата двухкальциевого силиката, гидроалюминатов кальция.

3. При выборе минеральных компонентов целесообразно применять разновидности с минимальным содержанием оксида алюминия. Исследования показали, что разрушение образцов наблюдается в отдаленные сроки после набора прочности, когда минеральная добавка (или заполнитель) уже в большой степени утратила свои специфические свойства, взаимодействуя с гидроксидом кальция цемента. Когда цементный камень приобрел уже значительную механическую прочность, потеряв способность к релаксации напряжений (из-за замедленного взаимодействия добавки с известью это происходит в отдаленные сроки), образуются гидроалюминатные и гидроалюмосиликатные фазы, склонные к быстрой кристаллизации. Это создает большие внутренние напряжения в материале. Опасным является высокое содержание оксида алюминия (10-20 %), входящего в состав стекловидной или кристаллической фазы. Эти фазы являются малоактивными и существенное количество гидроалюминатной и гидроалюмосиликатной фазы из них образуется лишь в отдаленные сроки твердения, что и вызывает разрушение

цементного камня. Чем выше содержание оксида алюминия, тем больше опасность разрушения цементного камня с ее добавкой при повышенной температуре.

4. Рациональный выбор минеральных наполнителей и заполнителей рекомендуется осуществлять с учетом показателя активности по СаО (метод Запорожца) при температуре 80 °С: для мелких заполнителей активность (по СаО) – 7 - 13 мг/г, для тонкодисперсных кремнеземсодержащих добавок – 20 - 38 мг/г.

5. Роль минеральных добавок определяется, в основном, их влиянием на образование низкоосновных гидросиликатов кальция, интенсивность их фазообразования и фазовых превращений. В качестве критерия интенсивности структурно-фазовой трансформации бетона за счет взаимодействия кремнеземсодержащих компонентов с известью рекомендуется использовать относительную скорость  $\Delta V_{\text{отн}} = V^t/V^0$ , как отношение скорости прохождения УЗ-импульса через образец в текущем времени к скорости перед испытанием. При  $\Delta V_{\text{отн}} = 1,1-1,12$  наблюдается предельный рост скорости УЗ-импульса в начальный период (3-4 мес). При интенсивном процессе образования и распада новых фаз создаются условия для развития деструктивных процессов, приводящих к падению прочности.

Оптимальное значение для стабильных структур соответствует  $\Delta V_{\text{отн}} = 1,06-1,09$ ; медленная трансформация при  $\Delta V_{\text{отн}} = 0,8-0,9$ . При оптимальной скорости взаимодействия кремнеземсодержащих компонентов с известью происходит постепенное образование низкоосновных гидросиликатов кальция. При этом наблюдается медленная перекристаллизация высокоосновных гидратных фаз в низкоосновные и происходит релаксация постепенно возникающих при этом внутренних напряжений.

## 5.7 Выводы по главе 5

1. Установлено, что заполнитель из кварцитопесчаника существенно повышает термостабильность мелкозернистого бетона. Коэффициент термовлажностной стойкости у образцов на кварцитопесчанике ( $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 1,20-1,3$ ), на граните ( $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 0,71$ ). Это обусловлено повышенной активностью кварцитопесчаника, по сравнению с гранитным заполнителем, что способствует формированию термодинамически

устойчивых продуктов твердения в условиях повышенной влажности и температуры. Полученные результаты имеют важное практическое значение и позволяют считать кварцитопесчаник ценным сырьем для изготовления бетона, стойкого к термовлажностной коррозии.

2. Постоянный рост скорости прохождения УЗ-сигнала через образцы мелкозернистого бетона, твердевшие в воде при 80 °С свидетельствует о том, что деструктивные процессы, связанные с рекристаллизацией гидратных фаз, протекают достаточно медленно в обоих случаях.

3. Процессы фазообразования в цементной матрице мелкозернистого бетона в повышенных термовлажностных условиях протекают по другим закономерностям, чем в условиях нормального твердения. Гидратные фазы цементного камня, прежде всего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при повышенной температуре активно вступают в химическое взаимодействие с минералами мелких заполнителей, образуя термически стойкие низкоосновные гидросиликаты кальция  $\text{CSH}(\text{B})$ . В то время как при твердении в нормальных условиях свободная известь практически не связывается. Основным компонентом цементного камня является двухосновный гидросиликат кальция.

4. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры МЗБ на основе кварцитопесчаника и гранита выявили поликристаллические участки с пластинчатыми и волокнистыми кристаллами гидросиликатов кальция с переходными гелеобразными зонами между ними. В течение длительного твердения (2 года) увеличивается степень кристалличности новообразований также и при твердении в нормальных условиях.

5. Установлено, что термовлажностная стойкость цементной матрицы определяется не только содержанием гидросиликатов кальция низкой основности (0,8-1) с пониженной растворимостью, но и другими факторами: содержанием в минеральной добавке оксида алюминия, скоростью кристаллизации новообразований и др. Разработаны рекомендации по повышению стойкости цементных бетонов к комплексному воздействию повышенной температуры и влажности.

## 6 РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ РАБОЧЕГО СОСТАВА БЕТОНА И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

### 6.1 Проектирование состава бетона методом математического планирования эксперимента

Для разработки рабочего состава бетона с повышенной термовлажностной стойкостью использовали метод математического планирования эксперимента. Данный подход позволяет анализировать результаты экспериментов с использованием методов математической статистики. Для исследования был выбран трехфакторный эксперимент, основанный на уравнении регрессии, имеющем вид (6.1):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_3^2 + b_6x_1x_2 + b_7x_1x_3 + b_8x_2x_3 \quad (6.1)$$

Данное уравнение демонстрирует взаимосвязь между исследуемыми свойствами, представленными в виде выходных параметров, и исходными факторами. Оно позволяет быстро определять значение выходного параметра при изменении каждого из факторов, строить графики и номограммы, а также решать задачи оптимизации. Последние заключаются в нахождении наилучшего сочетания факторов, обеспечивающего оптимальное (максимальное или минимальное) значение выходного параметра. Значения показателей факторов варьирования представлены в таблице 6.1, уровни варьирования входных параметров представлены в таблице 6.2.

**Таблица 6.1** – Значения показателей факторов варьирования

Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Код. вид	-1	0	1	
В/Ц	$x_1$	0,35	0,4	0,45	0,05
Добавка	$x_2$	0,2	0,4	0,6	0,2
КН	$x_3$	0	15	30	15

Таблица 6.2 – Уровни варьирования входных параметров

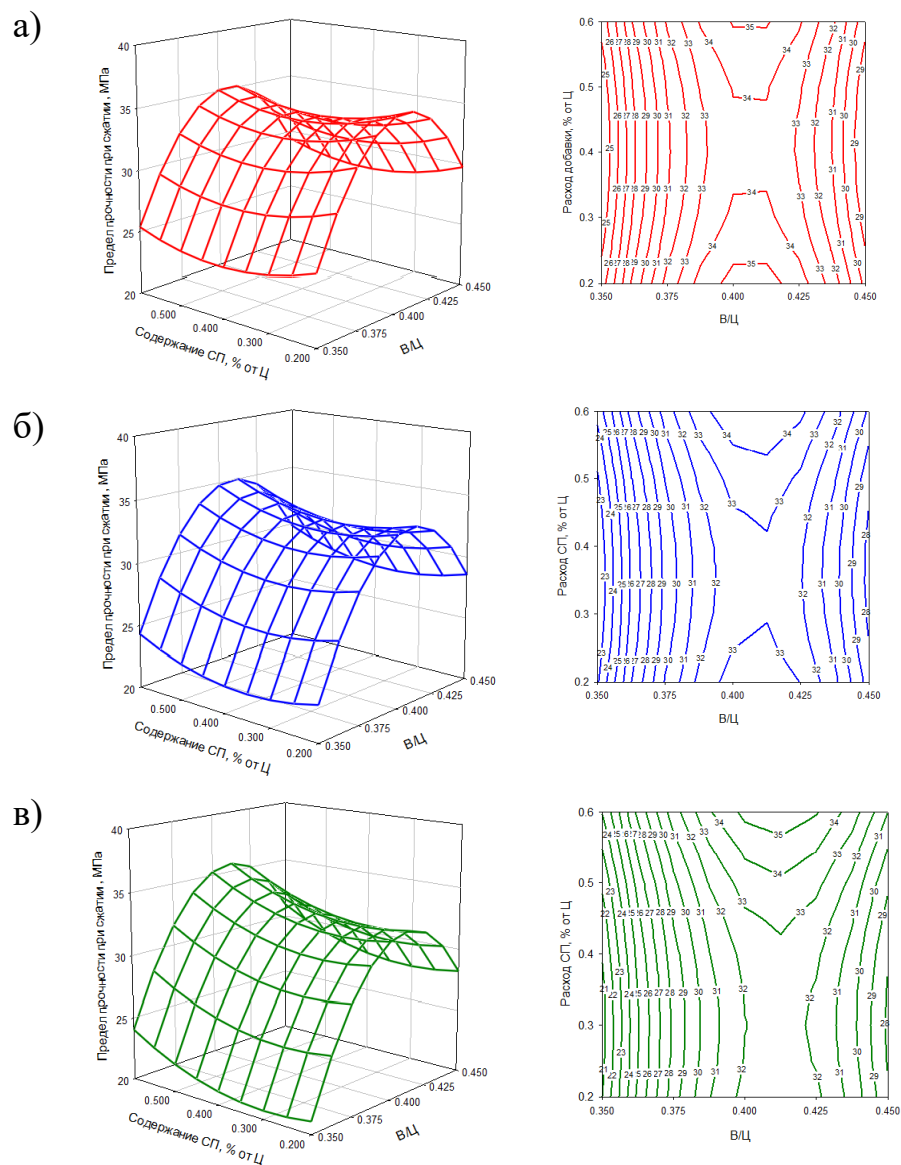
№ опытов	Значения факторов						Среднее значение контролируемых параметров
	В безразмерной системе координат			В безразмерной системе координат			Предел прочности при сжатии, МПа
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	В/Ц	СП	МД	
1	1	1	1	0,45	0,6	30	30,62
2	1	1	-1	0,45	0,6	0	30,25
3	1	-1	1	0,45	0,2	30	28,32
4	1	-1	-1	0,45	0,2	0	29,8
5	-1	1	1	0,35	0,6	30	24,16
6	-1	1	-1	0,35	0,6	0	25,41
7	-1	-1	1	0,35	0,2	30	20,25
8	-1	-1	-1	0,35	0,2	0	26,1
9	1	0	0	0,45	0,4	15	27,1
10	-1	0	0	0,35	0,4	15	22,17
11	0	1	0	0,4	0,6	15	34,16
12	0	-1	0	0,4	0,2	15	33,49
13	0	0	1	0,4	0,4	30	33,28
14	0	0	-1	0,4	0,4	0	32,24
15	0	0	0	0,4	0,4	15	33,88

В качестве параметров для варьирования были выбраны водоцементное отношение ( $X_1$ ), добавка (суперпластификатор ( $X_2$ )) и модифицирующая добавка (шлаковый наполнитель ( $X_3$ )). Эти факторы были определены на основе их технологической и экономической обоснованности. Для изготовления бетонных образцов использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ЗАО «Осколцемент», кварцитопесчаник Лебединского месторождения в качестве мелкого заполнителя, а также тонкодисперсный доменный гранулированный шлак Новолипецкого металлургического комбината. В качестве суперпластификатора была использована добавка «Полипласт ПК тип S».

Контролируемым параметром был выбран предел прочности при сжатии,

поскольку контроль данного показателя позволяет определить оптимальный состав бетона для создания композита с требуемыми эксплуатационными показателями, устойчивого к термовлажностным воздействиям.

На основании полученных экспериментальных данных выходных параметров проводилась их компьютерная обработка с применением программы SigmaPlot. В результате обработки были получены математические модели в виде уравнений регрессии, на основе которых были построены номограммы зависимостей комплексного влияния шлакового наполнителя при различных значениях В/Ц и СП на прочность при сжатии (рисунок 6.1).



**Рисунок 6.1** – Зависимость предела прочности при сжатии от соотношения В/Ц, содержания СП и шлакового наполнителя (МД):

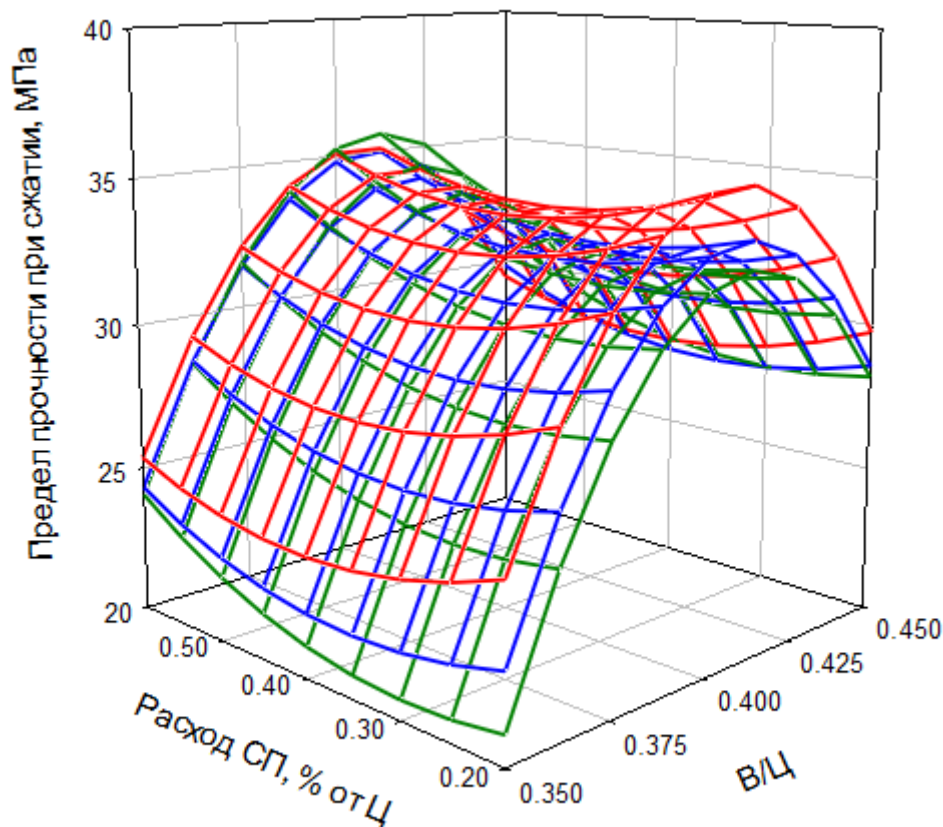
а) МД=0%; б) МД=15%; в) МД=30%

Анализ полученных данных выявил зависимость прочности при сжатии от расхода шлакового наполнителя (МД) при изменении водоцементного отношения и химического модификатора.

Уравнение регрессии предела прочности при сжатии имеет вид:

$$y = 32,67 + 2,8x_1 + 0,66x_2 - 0,72x_3 - 7,73x_1^2 + 1,46x_2^2 + 0,39x_3^2 - 0,06x_1x_2 + 0,75x_1x_3 + 0,81x_2x_3 \quad (6.2)$$

Среднеквадратическое отклонение –  $R^2=0,97$ .



**Рисунок 6.2** – Обобщенная зависимость предела прочности при сжатии с разным количеством В/Ц, СП и МД

Установлено, что оптимальным В/Ц является 0,4, применение шлакового наполнителя с дозировкой 15-30 % и суперпластификатора с дозировкой 0,2-0,6 %. Изменение параметров за пределы установленных диапазонов приводит к снижению прочности. Таким образом, применение экспериментально-статистических моделей позволило определить рациональные дозировки компонентов для бетона с повышенной долговечностью при эксплуатации в условиях термовлажностного

воздействия.

## 6.2 Эксплуатационные характеристики мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью

Были изготовлены образцы рабочего состава мелкозернистого бетона из смеси нормальной консистенции (ГОСТ 310.4-81): портландцемент – 520 кг/м<sup>3</sup>, В/Ц=0,4, КвП – 1470 кг, доменный гранулированный шлак – 130 кг/м<sup>3</sup>, суперпластификатор «Полипласт ПК тип S» – 3,2 кг. Использовали образцы размером 3х3х3 см для определения прочности и 4х4х16 см для УЗ-контроля. Нормативную прочность определяли на образцах 10х10х10 см. Твердение осуществлялось в водной среде при температурах 20 и 80 °С. На контрольных этапах (1, 3, 6 и 12 мес) проводились испытания на прочность при сжатии с использованием гидравлического прессы «ПГМ-100МГ4». Для мониторинга структурно-механических трансформаций образцов мелкозернистого бетона на основе определения скорости прохождения УЗ-сигнала при поверхностном прозвучивании использовался ультразвуковой дефектоскоп «ПУЛЬСАР-2.2».

В соответствии с данными таблицы 6.3 при твердении в нормальных условиях (20 °С) бетонные образцы рабочего состава показывают существенный рост прочности в течение первых 3-х мес с последующей стабилизацией до конца испытаний. Образцы бетона рабочего состава, твердевшие при 80 °С, демонстрируют устойчивый рост прочности на сжатие в течение всего срока испытаний (12 мес), с заметным превосходством после 6 мес.

**Таблица 6.3** – Кинетика твердения образцов 3х3х3 см мелкозернистого бетона в нормальных и термовлажностных условиях

В/Ц	20 °С				80 °С			
	1	3	6	12	1	3	6	12
Предел прочности при сжатии, МПа								
0,4	34,15	45,77	45,11	49,13	35,57	47,58	59,08	65,21

По данным прочности при сжатии был рассчитан коэффициент термовлажностной стойкости (таблица 6.4).

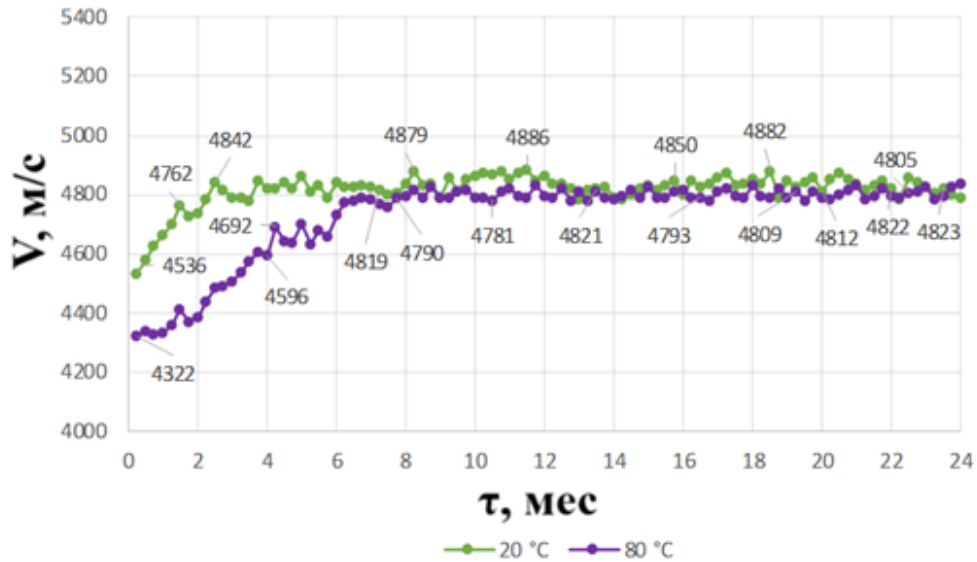
**Таблица 6.4** – Коэффициент термовлажностной стойкости

Время, мес			
1	3	6	12
1,08	1,04	1,31	1,33

Образцы размером 10x10x10 см через 28 сут нормального твердения показали средние значения прочности при сжатии 42,63 МПа, что в перерасчете на стандартные образцы 15x15x15 см с учетом коэффициента  $K=0,95$  равно 40,5 МПа, что соответствует классу В30. Как видно из данных таблицы 6.4, разработанный состав демонстрирует высокую термовлажностную стойкость в течение всего периода испытаний. Уже через 1 мес коэффициент термовлажностной стойкости достигает 1,08. К 6 мес наблюдается резкий рост коэффициента до 1,31, что указывает на активное уплотнение и, соответственно, упрочнение структуры бетона при длительном термовлажностном воздействии. К 12 мес значение стабилизируется на уровне 1,33, подтверждая высокую устойчивость материала к термовлажностному воздействию.

Результаты ультразвукового мониторинга образцов 4x4x16 см мелкозернистого бетона в течение всего срока испытаний (24 мес) с периодичностью 1 раз в неделю приведены на рисунке 6.3. В процессе твердения бетона в нормальных условиях (20 °С) наблюдается постепенное увеличение средней скорости ультразвукового сигнала в течение первых 2,5 мес. В последующий период исследования (2,5-24 мес) фиксируется стабилизация значений скорости распространения ультразвукового сигнала с незначительными колебаниями относительно показателей, достигнутых на начальной стадии твердения (2,5 мес).

У образцов, твердевших при 80 °С, изменение скорости прохождения УЗ-сигнала можно условно разделить на три этапа. Первый этап охватывает период около 4 мес, когда наблюдается интенсивный рост скорости УЗ-сигнала, что связано с активными процессами структурообразования. Второй этап продолжается с 4 до 6,5 мес, здесь динамика скорости УЗ-сигнала замедляется. Третий этап (6,5–24 мес) характеризуется выходом кривой скорости УЗ-сигнала на плато, отражающей стабилизацию основных процессов структурообразования.



**Рисунок 6.3** – Скорость прохождения ультразвука в образцах рабочего состава из мелкозернистого бетона, твердевших при температуре 20 °С и 80 °С

Эксплуатационные характеристики бетона с повышенными термовлажностными свойствами приведены в таблице 6.5.

**Таблица 6.5** - Физико-механические свойства мелкозернистого бетона с повышенными термовлажностными свойствами

Нормативная прочность	Класс	Марка по водонепроницаемости	Марка по морозостойкости
40,5 МПа	В 30	W 8	F 300

Разработанный состав термовлажностойкого бетона класса В30 по своим характеристикам соответствует требованиям СП 340.1325800.2017 «Конструкции железобетонные и бетонные градирен. Правила проектирования».

### **6.3 Обоснование экономической целесообразности производства бетона рабочего состава**

Разработка бетона с повышенной термовлажностной стойкостью отражается на себестоимости продукции. На рост себестоимости бетона оказывает влияние

повышенный расход портландцемента, при этом применение отходов производства: отсева дробления кварцитопесчаника (в качестве мелкого заполнителя) и доменного гранулированного шлака (как наполнителя) положительно влияют на снижение стоимости. Ценным является также тот факт, что для производства бетона с улучшенными термовлажностными свойствами не требуется принципиального изменения технологической схемы производства.

В целях проведения экономического анализа производства бетона с повышенной термостойкостью был осуществлён расчёт, позволяющий определить стоимостные затраты на сырьевые компоненты. Расчёт производился на основе объёма 1 м<sup>3</sup> для Белгородской области.

Экономический анализ проводился количественным методом, который заключается в сравнении стоимости производства стандартного бетона класса В30 и разработанного состава бетона с повышенной термовлажностной стойкостью. Для каждого состава были определены расход и стоимость сырьевых компонентов (таблица 6.6).

**Таблица 6.6** - Сравнительный анализ расчета стоимости стандартного и термовлажностного бетонов

№ п/п	Сырьевой компонент	Ед. измерения	Стоимость за единицу, руб.	Расход для 1 м <sup>3</sup>	Стоимость, руб.
<b>Стандартный бетон В30</b>					
1	Портландцемент	кг	10,20	385	3927
2	Щебень	кг	1,7	979	1664,30
3	Песок	кг	0,9	847	762,30
4	Суперластификатор Полипласт ПК тип S	кг	110	2,31	254,10
5	Вода водопроводная	кг	0,0399	184	7,35
<b>Итого: 6615,05 руб</b>					
<b>Бетон с повышенной термовлажностной стойкостью В30</b>					
1	Портландцемент	кг	10,20	520	5304
2	Отсев КВП	кг	0,6	1470	882
3	Шлак	кг	0,3	130	39
4	Суперластификатор Полипласт ПК тип S	кг	110	3,2	352

*Продолжение таблицы 6.6*

5	Вода водопроводная	кг	0,0399	208	8,30
<b>Итого: 6585,30 руб</b>					

Разница в стоимости между стандартным бетоном класса прочности В30 и бетоном повышенной термовлажностной стойкости малозначительна. Таким образом, применение мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью приобретает важное значение с точки зрения экономической целесообразности. Ключевыми преимуществами такого решения является существенное сокращение количества необходимых ремонтов и материальных затрат на ремонт и вторичную защиту, а также продление срока межремонтной службы и минимизации простоев. Так, по данным реальных обследований, проведенных специалистами В. А. Мазуром, Т. Н. Куценко и С. В. Петровым (2020 г.) [9] было установлено, что текущий ремонт оболочки крупногабаритной градирни обходится в 49 370 000 руб при использовании тиксотропных растворов и 55 750 000 руб – при торкретировании. При этом межремонтный интервал не превышает 3–4 лет. С учетом инфляции за 2020–2025 гг. [152], в 2025 году стоимость таких работ возрастет до 77,6–87,2 млн. руб в зависимости от выбранного метода ремонта. Применение бетона с повышенной термовлажностной стойкостью в строительстве крупногабаритных градирен, несмотря на увеличение первоначальных затрат на производство мелкозернистого термовлагостойкого бетона позволяет значительно сократить эксплуатационные расходы благодаря увеличению межремонтного срока с 3–4 до 7–10 лет, при этом экономия на ремонтных работах с учетом цен на 2025 год может достичь 69,9–79,5 млн руб. Таким образом, использование термовлагостойкого бетона не только повышает долговечность конструкции, но и обеспечивает существенную финансовую выгоду в долгосрочной перспективе.

#### **6.4 Выводы по главе 6**

1. Экспериментально подтверждено, что мелкозернистый бетон рабочего состава демонстрирует высокую термовлажностную стойкость. Установлено, что

образцы, твердевшие при 80 °С, обладают устойчивым ростом прочности в течение 12 мес, достигая 65,21 МПа, что на 33% выше, чем у контрольных образцов (20 °С). Коэффициент термовлажностной стойкости ( $K_{\text{терм.ст}}$ ) к 12 мес составляет 1,33, что свидетельствует о значительном упрочнении структуры бетона при длительном термовлажностном воздействии. Данные ультразвукового мониторинга подтверждают пролонгированную стабильность структурно-механических параметров.

2. Эксплуатационные свойства разработанного бетона (В30, W8, F300) удовлетворяет требованиям СП 340.1325800.2017 для конструкций градирен.

3. Себестоимость производства термовлагостойкого бетона (6585,30 руб/м<sup>3</sup>) сопоставима со стандартным бетоном В30 (6615,05 руб/м<sup>3</sup>). Применение отходов промышленности (кварцитопесчаного отсева и доменного шлака) позволяет минимизировать затраты без изменения технологического процесса.

4. Долгосрочная экономическая эффективность использования термовлагостойкого бетона обусловлена сокращением эксплуатационных расходов за счет продления межремонтного срока с 3–4 до 7–10 лет и снижения материальных затрат на ремонтно-восстановительные работы. Потенциальная экономия на ремонтных работах с учетом цен на 2025 год может достигать до 79,5 млн. руб (для реальных конструкций градирен).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Исследованы механизмы процессов термовлажностной коррозии и на этой основе разработаны рекомендации по повышению стойкости цементных бетонов к комплексному воздействию повышенной температуры и влажности. Рекомендуется: вводить мелкозернистый кварцевый песок (фр. 0,16-0,63 мм), мелкий заполнитель из кварцитопесчаника (фр. 0-5 мм), молотый доменный гранулированный шлак ( $S_{уд}=3800 \text{ см}^2/\text{г}$ ); применять разновидности с минимальным содержанием оксида алюминия (до 10 %); рациональный выбор минеральных наполнителей и заполнителей осуществлять с учетом активности по СаО (метод Запорожца при 80 °С); учитывать рациональное значение относительной скорости УЗ-импульса на начальной стадии твердения ( $\Delta V_{отн} = 1,04-1,09$ ). В качестве критерия термостабильности использовать коэффициент термовлажностной стойкости бетона ( $K_{терм-ст}^{12} \geq 0,8$ ).

Теоретически обоснована и экспериментально доказана необходимость мониторинга процессов термовлажностной деструкции образцов бетона с использованием метода ультразвуковой диагностики. Контроль средней скорости прохождения УЗ-импульса в образцах позволяет отслеживать изменения интегрального параметра, как совокупности структурно-механических характеристик материала, отражающих динамику развития структурирующих и деструктурирующих процессов и на этой основе выбирать стойкие составы к термовлажностной коррозии.

На основе комплексного анализа гидратных новообразований (РФА, ДТА, РЭМ) подтверждено, что причиной падения прочности цементного камня, твердевшего в термовлажностных условиях являются процессы рекристаллизации термодинамически нестабильных частиц гидратов коллоидальных размеров с увеличением крупности кристаллов и перекристаллизации первичных гидросиликатов в высокоосновный  $\alpha$ -гидрат двухкальциевого силиката, что сопровождается резким повышением пористости цементного камня и, соответственно, падением прочности.

Установлены закономерности формирования новообразований и структуры цементной матрицы в термовлажностных условиях в зависимости от крупности частиц кварцевого песка. Использование мелкого песка 0,16-0,63 мм позволяет замедлить процессы перекристаллизации гидратных фаз, тем самым повысить долговечность и стабильность физико-механических свойств бетона ( $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 1,4$ ). Образцы бетона с крупным кварцем (фр. 0,63-2,5 мм) подвержены существенным деструктивным изменениям ( $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 0,84$ ). Этот факт является весомым основанием при выборе кварцевых песков.

Установлено, что мелкие заполнители из кварцитопесчаника и гранита принимают активное участие в процессах гидратации и твердения цементной матрицы бетона в термовлажностных условиях. Целесообразно использовать кварцитопесчаник, обладающий повышенной активностью по поглощению извести, что способствует формированию термодинамически устойчивых продуктов твердения и позволяет считать его ценным сырьем для изготовления бетона, стойкого к термовлажностной коррозии ( $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 1,33$ ).

Расширены теоретические представления о влиянии минеральных наполнителей на процессы структурообразования и кинетику твердения цементной матрицы в условиях повышенных температур и влажности. Установлено, что динамика твердения шлако-цементного камня характеризуется относительной вариабельностью структурирующих и деструктивных процессов ( $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 0,69$ ,  $\Delta V_{\text{отн}} = 1,05$ ). У золо-цементного камня после развития структурирующих процессов последовала деградация и разрушение в отдаленные сроки ( $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 0,72$ ,  $\Delta V_{\text{отн}} = 1,06$ ), что обусловлено повышенным содержанием в золе оксида алюминия (19,6 %). Показано, что в цементном камне с тонкодисперсным кварцем высокая интенсивность фазообразования и фазовых превращений привела к разрушению ( $\Delta V_{\text{отн}} = 1,14$ ). Установлено принципиальное отличие процессов фазо- и структурообразования в цементном камне в условиях повышенной температурно-влажностной нагрузки от процессов в нормальных условиях.

Разработана рецептура мелкозернистого бетона (В 30) для эксплуатации в условиях повышенных температур и влажности (патент РФ №2839780). Экономический эффект от внедрения обусловлен продлением межремонтного

периода (с 3–4 до 7–10 лет) и снижением материальных затрат при выполнении ремонтных работ, что обеспечивает существенную финансовую выгоду в долгосрочной перспективе. Разработан пакет нормативных документов для практического использования мелкозернистого бетона, стойкого к термовлажностной коррозии. Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству мелкозернистого бетона и внедрены в учебный процесс.

**Перспективы дальнейших исследований** следует рассматривать в направлении расширения номенклатуры вяжущих, минеральных наполнителей и заполнителей, суперпластификаторов для бетонов, стойких к термовлажностной коррозии. В дальнейшем разработать критерии для рационального выбора минеральных кремнеземистых добавок с различным химико-минералогическим составом.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Толыпина, Н.М.* Деградация цементного камня в условиях повышенной температуры и влажности / Н.М. Толыпина, Д.Ю. Чашин // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2024. – №3 (37). – С. 109–117.
2. *Калатузов, В.А.* Проблемы эксплуатации железобетонных вытяжных башен градирен / В.А. Калатузов // Энерго-INFO. – 2009. – №10(33). – С. 60–62.
3. *Рябова, Л.И.* Тампонажные растворы повышенного качества / Л.И. Рябова // Бурение и нефть. – 2003. – С. 30–32.
4. *Bai, Y.* Mechanical properties and damage mechanisms of concrete under four temperature gradients combined with acoustic emission method / Y. Bai, H. Su, B. Yin, C. Yuebo // Journal of Building Engineering. – 2022. – Vol. 57. – P. 104906–104917. DOI: 10.1016/j.job.2022.104906.
5. *Yu, Z.* Experimental Study on Thermal Expansion Behavior of Concrete under Three-Dimensional Stress / Z. Yu, F. Zhang, X. Ma, F. Yang, D. Hu, H. Zhou // Advances in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 1. – P. 1–8. DOI: 10.1155/2021/5597918.
6. *Kodur, V.K.R.* Effect of temperature on thermal properties of different types of high-strength concrete / V.K.R. Kodur, W. Khaliq // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 23. – P. 793–801. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000225.
7. Промышленные тепловые электростанции / под ред. Е.Я. Соколова. – М.: Энергия, 1979. – 296 с.
8. *Калатузов, В.А.* Проблемы обеспечения надежности железобетонных вытяжных башен градирен / В.А. Калатузов // Энерго-INFO. – 2009. – №10(33). – С. 23–26.
9. *Мазур, В.А.* Выбор рационального метода ремонта монолитных железобетонных оболочек градирен с учетом использования различных средств подмащивания / В.А. Мазур, Т.Н. Куценко, С.В. Петров // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2020. – №6. – С. 11–18.
10. Пособие по проектированию бетонных и железобетонных конструкций,

предназначенных для работы в условиях воздействия повышенных и высоких температур (к СНиП 2.03.04-84 «Бетонные и железобетонные конструкции, предназначенные для работы в условиях воздействия повышенных и высоких температур») / НИИЖБ Госстроя СССР. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1989. – 184 с.

11. *Smith, J.D.* Durability of Concrete Structures in Hot Water Environments / J.D. Smith // International Journal of Concrete Research. – 2018. – №12(2). – P. 145–159. DOI: 10.1007/s13369-010-0033-5.

12. *Рахимбаев, Ш.М.* Оптимизация процесса выбора типа цемента для изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Толыпина, Е.Н. Хахалева // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – №3. – С. 18–23. DOI: 10.12737/article\_5abfc9b8581017.80464211.

13. *Славчева, Г.С.* Механизмы и закономерности изменения прочностных характеристик бетонов в связи с их температурно-влажностным состоянием / Г.С. Славчева, Л.В. Ким // Вестник Инженерной школы ДВФУ. – 2015. – №1(22). – С. 63–68.

14. *Толыпина, Н.М.* Особенности фазообразования в цементных системах при повышенных температурах и влажности / Н.М. Толыпина, Д.Ю. Чашин, Е.Н. Хахалева // VII Международная научно-практическая конференция «Наука и инновации в строительстве», посвященная 170-летию В.Г. Шухова: сб. докл., Белгород, 12 апреля 2023 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2023. – С. 237–241.

15. *Бабушкин, В.И.* Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.

16. *Данюшевский, В.С.* Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов / В.С. Данюшевский. – М.: Недра, 1978. – 293 с.

17. *Рахимбаев, Ш.М.* Регулирование технических свойств тампонажных растворов / Ш.М. Рахимбаев. – Ташкент: Фан УзССР, 1976. – 159 с.

18. *Ge, Z.* Thermal performance and microstructure of oil well cement paste containing subsphaeroidal koniline flour in HTHP conditions / Z. Ge, X. Yao, X. Wang, W. Zhang // Construction and Building Materials. – 2018. – №172. – P. 787–794. DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.03.268.

19. *Shen, Z.* Evolution of elastic and thermal properties of cementitious composites

containing micro-size lightweight fillers after exposure to elevated temperature / Z. Shen, H. Zhou, A. Brooks, D. Hanna // *Cement and Concrete Composites*. – 2021. – Vol. 118. – P. 103931–103947. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103931.

20. *Кравцов, В.М.* Термодинамика и механизм процесса коррозии тампонажного камня в условиях сероводородной агрессии / В.М. Кравцов // *Технология бурения нефтяных и газовых скважин: Межвуз. науч.-техн. сб.* – Уфа: УНИ, 1980. – Вып. 7. – С. 159–166.

21. *Mehta, P.K.* Durability of concrete exposed to marine and hot-water environments / P.K. Mehta, R.W. Burrows // *Concrete International*. - 2001. - Vol. 23, No. 3. - P. 45-51.

22. *Liu, C.* High Temperature Degradation Mechanism of Concrete with Plastering Layer / C. Liu, J. Chen // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 398.

23. *Kodur, V.K.R.* Effect of Temperature on Thermal Properties of High-Strength Concrete / V. K. R. Kodur, W. Khaliq // *Journal of Materials in Civil Engineering*. – 2011. – Vol. 23, № 6. – P. 793–803. – DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000235.

24. *Чашин, Д.Ю.* Первичная защита бетона при воздействии повышенных температур и влажности / Д.Ю. Чашин, Е.Н. Хахалева // VIII Международная научно-практическая конференция «Наука и инновации в строительстве»: сб. докл. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2024. – С. 385–389.

25. *Meng, T.* Deterioration mechanism of concrete under long-term elevated temperature in a metallurgic environment: A case study of the Baosteel company / T. Meng, Y. Chen, K. Ying // *Case Studies in Construction Materials*. – 2021. – Vol. 14. – P. 503–514.

26. *He, B.* Flexural failure of ultra-high performance concrete subjected to the alternating cryogenic and elevated temperature via acoustic emission characterization / B. He, X. Zhu // *Cement and Concrete Composites*. – 2024. – Vol. 151. – P. 107790–107806.

27. *Zhao, Y.* Effect of thermal parameters on hydration heat temperature and thermal stress of mass concrete / Y. Zhao, G. Li, C. Fan // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 68(2). – P. 145–159.

28. *Kim, H.J.* Comprehensive Study on the Durability of Concrete in Hot Water Environment / H.J. Kim // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 122. – P. 754–762.

29. СП 340.1325800.2017 «Конструкции железобетонные и бетонные градирен. Правила проектирования» [Электронный ресурс] // Официальный сайт Минстроя России. – Режим доступа: <https://www.minstroyrf.gov.ru/docs/16709/> (дата обращения: 03.08.2025).

30. Пособие по проектированию градирен (к СНиП 2.04.02-84 «Водоснабжение. Наружные сети и сооружения») / ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1989. – 190 с.

31. *Лаптев, А. Г.* Устройство и расчет промышленных градирен / А. Г. Лаптев, И. А. Ведьгаева. – Казань: Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ), 2004. – 179 с.

32. *Маргулова, Т.Х.* Тепломассообменные процессы в системах охлаждения энергетических объектов / Т.Х. Маргулова, В.Г. Петров // Теплоэнергетика. – 2018. – №5. – С. 34–42.

33. *Маргулова, Т.Х.* Эксплуатация и ремонт градирен энергетических объектов / Т.Х. Маргулова // Промышленная энергетика. – 2021. – №5. – С. 28–36.

34. Надежность энергетических сооружений: сб. тр. конф. / под ред. А.Д. Прохорова. – СПб.: Политехника, 2022. – 320 с.

35. Научные основы устойчивого развития энергетики России / Академия наук РФ. – М.: Наука, 2021. – 210 с.

36. *Милованов, А.Ф.* Железобетонные температуростойкие конструкции / А.Ф. Милованов. – М.: НИИЖБ, 2005. – 234 с.

37. *Смирнов, Д.Е.* Исследование термической стабильности цементного камня при использовании различных вяжущих веществ / Д.Е. Смирнов // Материалы в строительстве. – 2015. – №2. – С. 38–48.

38. *Ратинов, В.Б.* Механизмы термической деструкции цементного камня / В.Б. Ратинов // Материаловедение. – 2008. – №1. – С. 155–161.

39. *Ратинов, В.Б.* Термическая устойчивость цементных систем / В.Б. Ратинов. – М.: Наука, 2021. – 248 с.

40. *Behnood, A.* Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures / A. Behnood, H. Ziari // Cement and Concrete Composites. – 2008. – Vol. 30. – P. 106–112.

41. *Sarshar, R.* Material and environmental factors influencing the compressive strength of unsealed cement paste and concrete at high temperatures / R. Sarshar, G.A. Khoury // Magazine of Concrete Research. – 1993. – Vol. 45(162). – P. 51–61.
42. *Lothenbach, B.* Supplementary cementitious materials / B. Lothenbach, K. Scrivener, R. D. Hooton // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41(12). – P. 1244–1256.
43. *Баженов, Ю.М.* Модифицированные бетоны с активными минеральными добавками / Ю.М. Баженов, В.И. Корнеев. – М.: АСВ, 2021. – 312 с.
44. *Баженов, Ю.М.* Модифицированные бетоны с микрокремнеземом / Ю.М. Баженов, В.И. Корнеев. – М.: АСВ, 2020. – 184 с.
45. *Mehta, P.K.* Effect of temperature and moisture on concrete microstructure / P.K. Mehta // ACI Materials Journal. – 2020. – Vol. 117, №3. – P. 45–56.
46. *Neville, A.M.* Properties of High-Performance Concrete / A.M. Neville. – 2nd ed. – London: Pearson, 2021. – 512 p.
47. *Bentz, D.P.* Concrete durability mechanisms / D.P. Bentz, P.R. Dale // Materials and Structures. – 2018. – Vol. 51, №151. – P. 1–15. DOI: 10.1617/s11527-018-1268-y.
48. ACI 546R-20: Guide to Concrete Repair. – Farmington Hills: ACI, 2020. – 98 p.
49. *Ратинов, В.Б.* Влияние температуры и влажности на свойства цементного камня / В.Б. Ратинов // Строительные материалы. – 2005. – №1. – С. 171–179.
50. *Абрамов, С.А.* Термическая усталость тампонажного камня и механизм ее проявления в условиях скважин / С.А. Абрамов // Нефтегазовая геология, геофизика и бурение. – 1984. – №3. – С. 48–49.
51. *Бабушкин, В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Госстройиздат, 1965. – 111 с.
52. *Бутт, Ю.М.* Твердение вяжущих веществ при повышенной температуре / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Госстройиздат, 1960. – 74 с.
53. *Белоусов, С.А.* Влияние повышенных температур на физико-механические характеристики цементного камня / С.А. Белоусов // Строительство и ремонт. – 2012. – №3. – С. 81–87.
54. *Шадрин, Л.Н.* Регулирование свойств тампонажных растворов при цементировании скважин / Л.Н. Шадрин. – М.: Недра, 1973. – 24 с.

55. *Scrivener, K.L.* Understanding the Fundamentals of Cement Chemistry for Enhancing Sustainable Concrete / K.L. Scrivener, P. Juilland // Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, 2003. – P. 128–136.
56. *Ратинов, В.Б.* Рекристаллизация и старение цементного камня при повышенных температурах / В.Б. Ратинов // Строительная физика. – 2010. – №2. – С. 21–29.
57. *Смирнов, А. Н.* Влияние минеральных добавок на термическую устойчивость цементного камня / А. Н. Смирнов, И. В. Козлов // Строительные материалы. – 2016. – № 5. – С. 48–52.
58. *Ратинов, В.Б.* Исследование кинетики кристаллизации гидросульфоалюмината кальция / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг, Н.М. Рубина // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 145, №5. – С. 1089–1091.
59. *Smith, J. K.* The Chemistry of Cement and Concrete / J. K. Smith. – 3rd ed. – New York: Chemical Publishing Co., 2006. – 450 p.
60. *Brown, G. R.* Hydration and Properties of Portland Cement / G. R. Brown. – London: Taylor & Francis, 2007. – 320 p.
61. *Taylor, H. F. W.* Cement Chemistry / H. F. W. Taylor. - 2nd ed. - London: Thomas Telford Publishing, 1997. - 480 p.
62. *Волженский, А.В.* Химия и технология цемента / А.В. Волженский. – М.: Высшая школа, 2004. – 368 с.
63. *Баженов, Ю.М.* Технология бетона и цементных композиций / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2019. – 416 с.
64. *Дворкин, Л.И.* Физико-химические основы технологии строительных материалов / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2013. – 416 с.
65. *Мельников, В.Н.* Материаловедение и технологии современных и перспективных неметаллических материалов / под ред. Н.В. Обабкова. – 3-е изд. – Саратов, Екатеринбург: Профобразование, Уральский федеральный университет, 2024. – 167 с.
66. *Полак, А.Ф.* Аспекты долговечности цементного камня / А.Ф. Полак, П.Г. Комохов // Цемент. – 1988. – №3. – С. 14–16.

67. Данюшевский, В.С. О возможности образования гидросульфатоалюмината кальция при воздействии пластовых вод на цементный камень / В.С. Данюшевский, Г.Н. Гельфман // Труды БашНИИстрой. – М.: Изд. лит. по стр-ву, 1965. – С. 358–364.
68. Кравцов В.М. Долговечность тампонажного камня в условиях сероводородной агрессии / В.М. Кравцов, Ф.А. Агзамов, М.Р. Мавлютов, А.И. Спивак // Газовая промышленность. – 1979. – №12. – С. 23–28.
69. Новохатский, Д.Ф. Использование доменных гранулированных шлаков для приготовления шлакоцементов / Д.Ф. Новохатский // ВНИИОЭНГ. – 1968. – С. 96–101.
70. Овчинников, В. П. Термостойкость шлакоцементного тампонажного камня / В. П. Овчинников, О. В. Рожкова, Н. Н. Закиров, Ф. А. Агзамов, П. В. Овчинников, С. Н. Бастриков // Нефтегазовое дело. – 2022. – Т. 20, № 6. – С. 20-30.
71. Siddique, R. Supplementary Cementing Materials / R. Siddique, M.I. Khan. – Berlin: Springer, 2011. – 364 p.
72. Poon, C.S. Thermal behavior of fly ash concrete / C.S. Poon, L. Lam, Y. L. Wong // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 262. – P. 447–455.
73. Булатов, А.И. Коррозия тампонажного камня / А.И. Булатов, Ш.М. Рахимбаев, Л.И. Рябова. – Краснодар: Северокавказское отделение (Центр) Российской инженерной академии, 1993. – 380 с.
74. Петренко, Н.В. Новые реологические свойства тампонажных растворов / Н.В. Петренко // Вестник МГСУ. - 2019. - № 2. - С. 56-65.
75. Низамутдинов, Э.А. Исследование фазового состава высокотемпературного цемента / Э.А. Низамутдинов // Наука, образование и культура. – 2017. – №5(20). – Т. 2. – С. 5–6.
76. Булатов, А.И. Коррозия тампонажного камня в скважине / А.И. Булатов // Бурение и нефть. – 2016. – №5. – С. 27–31.
77. Pacheco-Torgal, F. Eco-efficient fire resistant cement-based materials / F. Pacheco-Torgal // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 228. – P. 116710. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116710.
78. Zhang, W. High-temperature performance of fly ash-based geopolymers concrete / W. Zhang, G. Zhen, J. Guo // Cement and Concrete Composites. – 2022. – Vol. 134. – P.

104772-104787.

79. *Агзамов, Ф. А.* Анализ влияния температуры на прочность цементного камня / Ф. А. Агзамов, Д. У, Ю. Ли, М. Н. Хабиров // Нефтегазовое дело. – 2014. – Т. 12, № 2. – С. 41-53.

80. *Duan, P.* Microstructural evolution of fly ash cement at elevated temperatures / P. Duan, E. Andualem, K. Pradeep // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 400. – P. 132658-132670.

81. *Lothenbach, B.* Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement / B. Lothenbach, F. Winnefeld // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41(2). – P. 120–135. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.

82. *Lothenbach, B.* Influence of limestone on the hydration of Portland cements / B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 107. – P. 54–67. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.02.013.

83. *Provis, J.L.* Advances in understanding cement hydration mechanisms / J.L. Provis, K. M. Scrivener // Materials Science and Engineering: A. – 2022. – Vol. 831. – P. 142303-142314. DOI: 10.1016/j.msea.2021.142303.

84. *Агзамов, Ф.А.* Химия тампонажных и промывочных растворов / Ф.А. Агзамов, Б.С. Измухамбетов, Э.Ф. Токунова. – СПб.: ООО «Недра», 2011. – 245 с.

85. *Волженский, А.В.* Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.

86. *Добавки в бетон: Справочное пособие / под ред. В.С. Рамачандрана.* – М.: Стройиздат, 1988. – 286 с.

87. *Баженов, Ю.М.* Структура и свойства цементных бетонов / Ю.М. Баженов, Л.А. Алимов, В.В. Воронин. – М.: Стройиздат, 1986. – 352 с.

88. *Ребиндер, П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер // Избранные труды. – М.: Наука, 1970. – 384 с.

89. *Бодяков, В.М.* О кинетике рекристаллизации поликристаллических суспензий / В.М. Бодяков, О.П. Степанов // Журнал физической химии. – 1962. – Т. 36, №6. – С. 1164–1169.

90. *Конторова, Т.А.* К вопросу о существовании «переходных зон» в двойникованных кристаллах / Т.А. Конторова // Журнал экспериментальной и

теоретической физики. – 1942. – Вып. 1–2, №12. – С. 68–78.

91. *Рахимбаев, Ш.М.* Процессы старения цементного камня при термической деструкции и их регулирование / Ш.М. Рахимбаев, Т.В. Аниканова, И.М. Колесников // Труды Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – 2020. – Вып. №1. – С. 155–161.

92. *Аниканова, Т. В.* Совершенствование методики расчета констант кинетики твердения, основанной на теории переноса / Т. В. Аниканова, Ш. М. Рахимбаев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. - 2024. - № 1 (221). - С. 106-112.

93. *Рахимбаев, Ш. М.* Кинетические константы твердения цемента / Ш. М. Рахимбаев, Т. В. Аниканова, А. С. Погромский // Химия, физика и механика материалов. - 2022. - № 1 (32). - С. 5-14. - УДК 666.94.

94. *Рахимбаев, Ш. М.* Влияние удельной поверхности цемента и тепловой обработки на кинетические константы твердения цемента и бетона / Ш. М. Рахимбаев, Т. В. Аниканова, А. С. Погромский, И. Ш. Рахимбаев // Техника и технология силикатов. - 2020. - Т. 27, № 2. - С. 34-41.

95. *Рахимбаев, Ш. М.* О механизме формирования прочностных характеристик бетонов / Ш. М. Рахимбаев, Т. В. Аниканова, А. С. Погромский // Химия, физика и механика материалов. - 2020. - № 2 (25). - С. 4-16.

96. *Френкель, Я.И.* К теории пластической деформации / Я.И. Френкель, Т.А. Конторова // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1938. – Ч. II, Вып. 12. – С. 1340–1348.

97. *Khaloo, A.* Mechanical properties and durability of high-performance concrete under extreme conditions / A. Khaloo, M. Vasheghani, J. Sedeghi // Case Studies in Construction Materials. – 2024. – Vol. 20. P. 2966-2982. DOI: 10.1016/j.cscm.2024.e02966.

98. *Milford, R. V.* Nonlinear analysis of reinforced concrete structures / R. V. Milford, W. C. Schnobrich // Engineering Structures. - 1986. - Vol. 8, No. 1. P. 46-54. - DOI: 10.1016/0141-0296(86)90019-2.

99. *Lucio-Martin, T.* Thermal performance analysis of phase change materials in building applications / T. Lucio-Martin, M. Martin, L. Guerreiro, R.S. Villardón, J. Lopez,

M.C. Alonso // Journal of Energy Storage. - 2023. - Vol. 60. P. 106630-106646. DOI: 10.1016/j.est.2023.106630.

100. *Dzierwa, P.* Optimization of thermal energy storage systems for industrial applications / P. Dzierwa, J. Taler, P. Peret, D. Taler, M. Trojan // Energy. - 2021. - Vol. 239. P. 122241-122253. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122241.

101. *Rodd, J.* Performance of reinforced concrete structures under seismic loads / J. Rodd, A. Castel // Structures. - 2022. - Vol. 40. P. 1091-1102. DOI: 10.1016/j.istruc.2022.04.066.

102. *Ben Ftima, M.* Nonlinear analysis of composite beam-column joints / M. Ben Ftima, M. Joder, E. Yildiz // Engineering Structures. - 2020. - Vol. 212. P. 110538-11551. DOI: 10.1016/j.engstruct.2020.110538.

103. *Bouras, Y.* Advanced cementitious composites with improved durability / Y. Bouras, Z. Vrcelj // Construction and Building Materials. - 2023. - Vol. 367. P. 130324-130336. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130324.

104. *Zheng, Z. Q.* Sustainable concrete with recycled aggregates / Z. Q. Zheng // Construction and Building Materials. - 2022. - Vol. 326. - P. 126598-126613. - DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126598.

105. *Wang, J.* High-performance building materials / J. Wang // Journal of Building Engineering. - 2024. - Vol. 90. - P. 109482-109493. DOI: 10.1016/j.jobe.2024.109482.

106. *Hlobil, M.* Cement-based composites with enhanced properties / M. Hlobil, I. Kumpova, A. Hlobilova // Cement and Concrete Composites. - 2022. - Vol. 134. P. 104798-104816. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104798.

107. *Pakravan, H.R.* Chemical admixtures for concrete / H.R. Pakravan, M. Jamshidi, M. Latifi // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2014. - Vol. 20, № 4. P. 1737-1745. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.08.025.

108. *Iqbal, S.* Sustainable construction materials / S. Iqbal // Construction and Building Materials. - 2024. - Vol. 425. P. 136043-136052. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136043.

109. *Neves, A.V.* Geopolymer materials for energy applications / A.V. Neves // Geoenergy Science and Engineering. - 2024. - Vol. 235. P. 213084-213095. DOI: 10.1016/j.geoen.2024.213084.

110. *Yang, H.J.* Case studies in construction materials innovation / H.J. Yang // Case Studies in Construction Materials. - 2021. - Vol. 15. P. 727-742. DOI: 10.1016/j.cscm.2021.e00727.
111. *Borno, I.B.* Cement hydration mechanisms / I.B. Borno, M.I. Haque, W. Ashraf // Cement and Concrete Research. - 2023. - Vol. 173. P. 107292-107305. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107292.
112. *Yu, Z.* Building engineering solutions / Z. Yu // Journal of Building Engineering. - 2023. - Vol. 69. P. 106293-106312. DOI: 10.1016/j.jobe.2023.106293.
113. *Alexa-Stratulat, S.-M.* Advanced composite materials for construction / S.-M. Alexa-Stratulat // Construction and Building Materials. - 2024. - Vol. 438. P. 137229-137241. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137229.
114. *Abed, M.* Sustainable building materials / M. Abed, J. de Brito // Journal of Building Engineering. - 2020. - Vol. 32. P. 101720-101736. DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101720.
115. *Sun, F.* Cement hydration mechanisms / F. Sun // Cement and Concrete Research. - 2022. - Vol. 161. P. 106952-106970. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106952.
116. *Yang, H.* Novel cement formulations / H. Yang // Cement and Concrete Research. - 2024. - Vol. 175. P. 107355-107371. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107355.
117. *Jiang, T.* Construction material innovations / T. Jiang // Construction and Building Materials. - 2021. - Vol. 296. P. 123701-123714. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123701.
118. *Krakowiak, K.J.* Concrete microstructure analysis / K.J. Krakowiak // Cement and Concrete Research. - 2015. - Vol. 67. P. 103-115. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.08.008.
119. *Wang, Y.* Building material durability / Y. Wang // Construction and Building Materials. - 2022. - Vol. 342. - P. 128024-128036. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128024.
120. *McCarter, W.* Building environmental studies / W. McCarter, A. Ben-Saleh // Building and Environment. - 2001. - Vol. 36. - № 8. P. 919-928. DOI: 10.1016/S0360-1323(00)00048-2.
121. ГОСТ 28570–2019. Бетоны. Методы определения прочности по образцам,

отобраным из конструкции. – М.: Стандартинформ, 2019. – 15 с.

122. СТО 34.21.343–2005. Правила оценки физико-механических характеристик бетона эксплуатируемых гидротехнических сооружений. – М.: РАО «ЕЭС России», 2006. – 41 с.

123. ГОСТ Р 58949–2020. Бетоны и растворы строительные. Методы определения, правила контроля и оценки влажности в конструкциях. – М.: Стандартинформ, 2020. – 15 с.

124. ГОСТ 22904–2023. Конструкции железобетонные. Магнитный метод определения толщины защитного слоя бетона и расположения арматуры. – М.: Стандартинформ, 2010. – 18 с.

125. *Старовойтов, А.В.* Интерпретация георадиолокационных данных / А.В. Старовойтов. – М.: Издательство МГУ, 2008. – 192 с.

126. ГОСТ 17624-2021. Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 18 с.

127. *Улыбин, А.В.* Ошибки при определении прочности бетона методом отрыва со скалыванием / А.В. Улыбин, С.В. Зубков, С.Д. Федотов // Научные труды Общества железобетонщиков Сибири и Урала. – 2016. – Вып. 12. – С. 14–19.

128. ГОСТ Р 52804–2007. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2007. – 35 с.

129. ГОСТ 17624–2021. Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности (с поправкой). – М.: Стандартинформ, 2021. – 18 с.

130. *Кудинов, В.А.* Акустические испытания массивного бетона плотин при одностороннем доступе / В.А. Кудинов, В.Г. Штенгель // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. – 1990. – Т. 221. – С. 55–59.

131. Патент №174677 Российская Федерация. Универсальное устройство установки и перемещения ультразвуковых преобразователей для контроля бетона при одностороннем доступе к конструкции: опубл. 25.10.2017 / В.Г. Штенгель; ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева.

132. РД-13-04-2006. О порядке проведения теплового контроля технических устройств и сооружений, применяемых и эксплуатируемых на опасных производственных объектах. – М.: Закрытое акционерное общество «Научно-

технический центр исследований проблем промышленной безопасности», 2006. – 32 с.

133. ГОСТ Р 54852–2021. Здания и сооружения. Метод тепловизионного контроля качества теплоизоляции ограждающих конструкций. – М.: Стандартинформ, 2021. – 24 с.

134. *Штенгель, В.Г.* Тепловизионное обследование железобетонных плит крепления откосов грунтовых гидротехнических сооружений / В.Г. Штенгель, В.С. Недялков // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – №7. – С. 26–32.

135. ГОСТ 10180–2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Стандартинформ, 2012. – 35 с.

136. *Лесовик, В.С.* Методы исследования строительных материалов / В.С. Лесовик, А.Д. Толстой. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, – 2010. – 95 с.

137. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема [Текст]; дата введения 01.01.1978. – М.: ИПК изд. стандартов, 2003. – 11 с.

138. ГОСТ 24544-2020 Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести - Введ. 30.10.2020. – М.: Изд-во Стандартинформ, 2021. – 25 с.

139. ГОСТ 18105-2018 Бетоны. Правила контроля и оценки прочности – Введ. 29.11.2018. – М.: Стандартинформ, 2019. – 18 с.

140. *Нелюбова, В.В.* Исследование активности кремнеземсодержащего сырья с учетом его состава и способа механоактивации / В.В. Нелюбова, А.Л. Попов, В.В. Строкова // Научно-практические технологии и инновации: Сборник докладов Международной научно-практической конференции. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2016. – С. 295–299.

141. ГОСТ 125-2018. Вяжущие гипсовые. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018. – 10 с.

142. ГОСТ 8736–2014. Песок для строительных работ – Введ. 01.04.2015. – М.: Стандартинформ, 2019. – 10 с.

143. ГОСТ 32495–2013. Щебень, песок и песчано-щебеночные смеси из дробленого бетона и железобетона. – Введ. 2014–10–01. – М.: Изд-во стандартов,

2014. – 8 с.

144. ГОСТ 3476-2019. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов [Текст]; дата введения 11.22.2019. – М.: Стандартиформ, 2019. – 8 с.

145. *Saeed, M.K.* Innovative building solutions / M.K. Saeed // Construction and Building Materials. - 2024. - Vol. 411. P. 134330-134352. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134330.

146. *Qian, Y.* Built environment development / Y. Qian // Developments in the Built Environment. - 2023. - Vol. 16. P. 100274-100286. DOI: 10.1016/j.dibe.2023.100274.

147. *Barbhuiya, S.* Advanced building engineering / S. Barbhuiya, B.B. Das, M. Idrees // Journal of Building Engineering. - 2024. - Vol. 82. P. 108302-108317. DOI: 10.1016/j.jobe.2023.108302.

148. *Karapetyan, K.* Strength and deformability of concrete matured in different conditions / K. Karapetyan // Specific Deformation and Strength Behavior of Massive Elements of Concrete Structures in a Medium with Low Humidity. - Elsevier, 2020. P. 1-61. DOI: 10.1016/B978-0-12-818027-3.00001-5.

149. *Толыпина, Н. М.* Деградация цементного камня в условиях повышенной температуры и влажности / Н. М. Толыпина, Д. Ю. Чашин // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2024. – Т. XX, № 3 (37). – С. 109–117.

150. *Tolypina, N.* Cement paste degradation in hot water environments / N. Tolypina, D. Chashin, R. Fediuk // JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. - 2025. - Vol. 77. №. 2. P. 512-523. DOI: 10.1007/s11837-025-07498-6.

151. *Толыпина, Н. М.* К вопросу о взаимодействии цементной матрицы с заполнителями / Н. М. Толыпина // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 6, Ч.1. – С. 81–85.

152. Инфляция и ключевая ставка Банка России [Электронный ресурс] // Центральный банк Российской Федерации. – URL: [https://cbr.ru/hd\\_base/infl/](https://cbr.ru/hd_base/infl/) (дата обращения: 04.08.2025).

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

Патент РФ на изобретение № 2839780

«Смесь для производства мелкозернистого бетона повышенной термической стойкости»



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования Белгородский государственный технологический  
университет им В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)

Утверждаю:

Первый проректор

д-р техн. наук проф.

Е.И. Евтушенко

15.09 2025 г



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**  
на производство мелкозернистого бетона  
с повышенной термовлажностной стойкостью

Согласовано:

Директор

ООО «ЭрионСтройГрупп»

*[Подпись]* Э.М. Израелян



Разработано:

Науч.руков.: д-р техн. наук

*[Подпись]* Н.М. Тольпина

09.09 2025 г

Исполнитель: аспирант

*[Подпись]* Д.Ю. Чашин

9 сентября 2025 г

Белгород 2025 г

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования Белгородский государственный технологический  
университет им В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)



Утверждаю:

Первый проректор  
д-р техн. наук проф.  
Е.И. Евтушенко

25.09. 2025 г

## СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

Мелкозернистый бетон с повышенной термовлажностной стойкостью

Технические условия

СТО 02066339-082-2025

Согласовано:

Директор

ООО «ЭрионСтройГрупп»

(Подпись) Э.М. Израелян



Разработано:

Науч.руков.: д-р техн. наук

(Подпись) Н.М. Тольпина

17.09. 2025 г

Исполнитель: аспирант

(Подпись) Д.Ю. Чашин

12.09. 2025 г

Белгород 2025 г



**УТВЕРЖДАЮ:**  
 Проректор по научной  
 и инновационной деятельности,  
 д-р техн. наук, профессор  
 Т.М. Давыденко  
 29.09 2025 г

### ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

Преждевременная деструкция цементного камня в условиях многофакторного тепловлажностного воздействия является значимой проблемой при эксплуатации бетонных конструкций на объектах коммунального хозяйства, где осуществляется охлаждение или транспортировка больших объемов горячей воды. Специалистами установлено, что процесс разрушения бетона может инициироваться уже через несколько лет после начала эксплуатации. При этом затраты на ремонт поврежденных объектов зачастую значительно превышают первоначальные капитальные вложения, осуществленные на этапе строительства, однако такие меры не способны предотвратить дальнейшую деструкцию бетона.

В связи с вышеизложенным, актуальным представляется применение мелкозернистых бетонов с повышенной термовлажностной стойкостью. Использование таких материалов может способствовать увеличению срока службы бетонных конструкций в градирнях и других объектах коммунального хозяйства, что в свою очередь позволит снизить затраты на их обслуживание и ремонт.

В связи с вышесказанным, мы нижеподписавшиеся, директор ООО «ЭрионСтройГрупп», составили настоящий протокол о том, что в рамках проводимых исследований по разработке мелкозернистого бетона с повышенной термовлажностной стойкостью планируется принятие к внедрению и производство разработанного состава при поступлении заказов на соответствующую продукцию, согласно проектно-сметной документации подрядчика.

От ООО «ЭрионСтройГрупп»



Э.М. Израелян

От БГТУ им В.Г. Шухова:

д-р техн. наук, профессор  
 аспирант каф. СМИиК

Н.М. Тольпина

Д.Ю. Чашин

УТВЕРЖДАЮ:



Проректор по цифровой трансформации

И образовательной деятельности

БГТУ им. В.Г. Шухова

И.А. Новиков

30.09

2025г

**СПРАВКА**

о внедрении результатов научно-исследовательской работы  
в учебный процесс

Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований, полученные Д.Ю. Чашиным при выполнении диссертационной работы «Процессы деструкции цементных систем при термовлажностном воздействии» внедрены в учебный процесс. Результаты выполненных исследований используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Вязущие вещества», «Долговечность строительных конструкций» для бакалавров, обучающихся по направлению 08.03.01 «Строительство» (08.03.01-05 «Производство и применение строительных материалов») и магистров, обучающихся по направлению 08.04.01 – «Строительство» (08.04.01-03 «Технология производства строительных материалов»). Применение в учебном процессе новых знаний, полученных Чашиным Д.Ю., способствует повышению качества подготовки специалистов.

Зав. кафедрой строительного  
материаловедения изделий и конструкций,  
д-р техн. наук, профессор

В.С. Лесовик