

## ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТНЫХ ДОБАВОК НА УСАДОЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Саркисов Ю.С., Козлова В.К., Божок Е.В., Малова Е.Ю., Маноха А.М.

*Приведен полный анализ причин усадочных деформаций цементного камня в бетоне. Показано, что общая величина усадочных деформаций складывается из влажностной и карбонизационной усадки, являющейся результатом углекислотной коррозии цементного камня. Предложен способ принудительной карбонизации для определения величины карбонизационной усадки, показано, что в присутствии карбонатных добавок в составе портландцемента снижаются масштабы карбонизационной усадки цементного камня. По мнению авторов, причиной карбонизационной усадки в процессе службы цементного камня являются химические реакции, протекающие при углекислотной коррозии и сопровождающиеся переходом части химически связанной воды в свободное состояние.*

**Ключевые слова:** усадочные деформации, карбонизационная усадка, углекислотная коррозия, карбонатные добавки, портландцемент, долговечность.

Современные научные представления об усадке и усадочной трещиностойкости цементного камня и бетонов до сих пор остаются не полными, а различные аспекты механизма ее возникновения и эволюции до конца не изучены.

Усадочные напряжения негативно влияют на морозостойкость, непроницаемость, усталостную прочность и другие эксплуатационные характеристики бетонных и железобетонных изделий. Основными факторами, определяющими усадку бетона, являются: химико-минералогический состав используемых цементов, тонкость их помола, содержание в цементе гипса и других минеральных солей, вид и количество вводимых добавок, параметры окружающей среды (относительная влажность и температура воздуха) и др. Усадка цементного камня и бетона существенно зависит также от водоцементного отношения и расхода цемента на  $1\text{м}^3$  бетона, вида и характеристик заполнителей [1,2].

По данным авторов [3] усадка цементного камня, твердевшего на воздухе в течение 5 лет, может достигать 3 мм на 1 м. Полностью усадочные деформации не заканчиваются даже через 15 лет.

На протяжении многих лет большое количество исследований направлено на поиски способов частичной или полной компенсации усадочных явлений, в результате которых появились безусадочные портландцементы.

Ряд авторов [4] основной причиной возникающих усадочных явлений считают попеременное увлажнение и высушивание цементного камня при эксплуатации бетонных сооружений, сопровождающееся накоплением остаточных деформаций. Усадка цементного камня на стадии высыхания может быть вызвана удалением воды из продуктов гидратации слоистой структуры, способных отдавать или связывать определенное количество воды, заключенной между слоями кристаллической решетки. Частично причинами усадки могут являться химические процессы, протекающие при гидратации цемента и сопровождающиеся явлением контракции. На усадочные деформации существенно влияет и карбонизация продуктов гидратации под действием углекислого газа воздуха. По мнению [5] при карбонизации происходит дополнительная необратимая усадка под действием недостаточно выясненных

причин. Особенно опасна вода с содержанием растворенного  $\text{CO}_2$  более 20 мг/л. При действии такой воды на цементный камень карбонат кальция превращается в хорошо растворимый гидрокарбонат кальция и вымывается [6].

Общая величина усадочных деформаций складывается из влажностной и карбонизационной усадок. В ранние периоды твердения и службы в основном имеет место влажностная усадка, в отдаленные сроки большее значение приобретает карбонизационная усадка, являющаяся результатом углекислотной коррозии цементного камня. При изучении усадочных деформаций цементного камня, как правило, определяется общая усадка, без выделения той и другой составляющих. В литературе имеются крайне скудные данные, позволяющие оценить возможные способы определения карбонизационной усадки и ее масштаб. В то же время исследованиями Рояка Г.С., Москвина В.М. и других авторов [7] установлено, что при введении в портландцемент тонкомолотых карбонатных добавок значительно повышается его стойкость к углекислотной коррозии. Химический механизм такого влияния остается до конца не выясненным.

Если карбонизационная усадка является результатом углекислотной коррозии, то логично предположить, что при гидратации, твердении и службе цементного камня, получаемого на основе портландцемента с карбонатными добавками, для него будет характерна, пониженная величина карбонизационной усадки.

Для изучения влияния карбонатных добавок на коррозионную стойкость портландцементов против углекислотной коррозии и на характер усадочных деформаций при их твердении, на основе портландцементного клинкера цементного завода АО «Искитимцемент» был изготовлен композиционный портландцемент марки ЦЕМ II/A-K 32,5Б с 20 % комплексной минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита Таензинского месторождения в соотношении 1:1. В качестве контрольного состава использовался портландцемент, содержащий 20 % доменного гранулированного шлака.

Химический и фазовый состав клинкера цементного завода АО «Искитимцемент» приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав клинкера АО «Искитимцемент»

Клинкер	ппп %	Содержание оксидов (массовая доля %)							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Искитимский	0,31	21,28	5,67	4,72	65,67	1,34	0,34	0,67	0,20

Таблица 2 – Фазовый состав клинкера АО «Искитимцемент»

Клинкер	КН	Содержание фаз, %								
		Расчетное				Экспериментальное*				
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO <sub>св</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	Афсф**
Искитимский	0,91	59	16	7,0	14,0	0,15	69,2	6,3	5,1	17,8

\* Определённый методом химического фазового анализа

\*\* Алюмоферритностекловидная фаза

Усадка определялась на образцах-балочках с размерами 4x4x16 см, изготовленных из цементного теста нормальной плотности и твердевших в нормальных условиях.

Результаты определения характера развития деформаций показаны на рисунке 1.

Из приведенных графиков следует, что частичная замена гранулированного шлака карбонатной добавкой в виде доломита способствует значительному снижению общих усадочных деформаций. В возрасте 28

суток твердения в нормальных условиях усадочные деформации твердеющего портландцемента с карбонатной добавкой уменьшаются на 40 % по сравнению с усадкой цементного камня контрольного состава. Уменьшение усадочных деформаций при твердении цемента может привести к снижению уровня возникающих в цементном камне бетона локальных напряжений, являющихся начальной причиной трещинообразования.

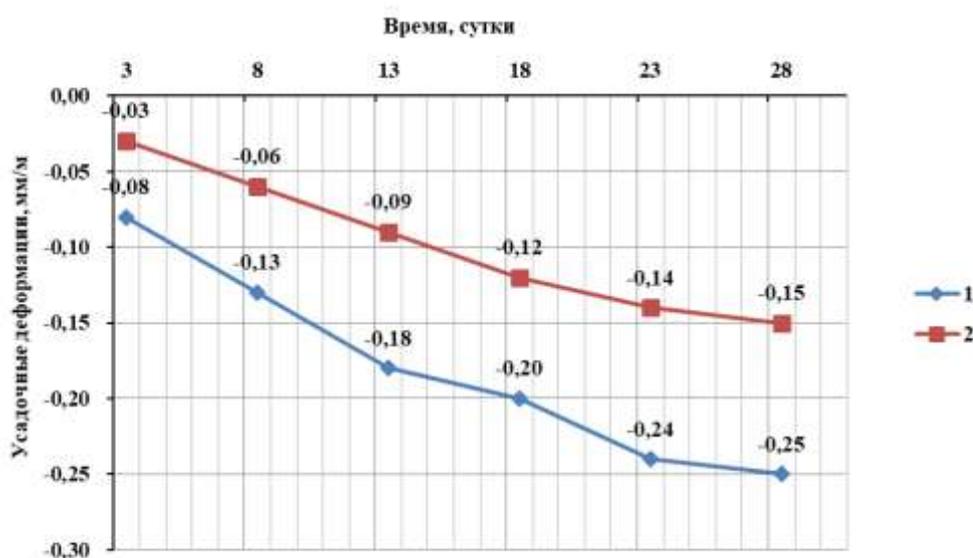


Рисунок 1 – Усадочные деформации при твердении портландцементов  
1 – клинкер + 20% ДГШ + 5% гипс; 2 – клинкер + 10% ДГШ + 10% доломит + 5% гипс

Изучение с помощью оптической микроскопии в отраженном свете при стократном увеличении аншлифов образцов-балочек, изготовленных из цементно-песчанного раствора состава 1:3 и твердевших в нормальных условиях 28 суток, показало наличие значительного количества сформировавшихся усадочных трещин у цементного камня контрольного состава. В аншлифах образцов, изготовленных из цемента с комплексной шлакодоломитовой добавкой, количество усадочных трещин значительно сократилось и имеющиеся трещины мало заметны (рисунки 2 и 3). Отмеченный факт указывает на то, что усадочные трещины начинают зарождаться и формироваться в ранние периоды твердения. Трещинки особенно

заметны вокруг зерен песка. За счет зарождающихся трещин снижается прочность сцепления частиц песка с цементным камнем.

Известно, что усадочные явления связаны с пористостью, и масштаб усадки коррелируется с изменением пористости. Определение пористости цементного камня, выполненное с применением метода ртутной порометрии на порозиметре Auto Pore IV, управляемом персональным компьютером, показало, что пористость цементного камня, полученного из портландцемента с добавкой доломита, значительно ниже, чем у цементного камня контрольного состава. Суммарный объем пор

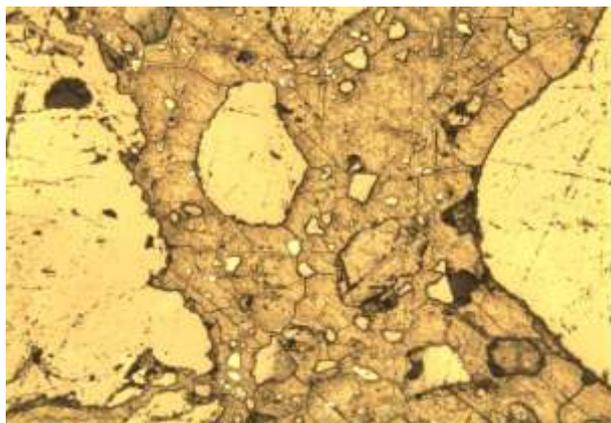


Рисунок 2 - Микрофотографии аншлифа растворного камня, приготовленного на основе цемента состава: клинкер + 20%ДГШ+5% гипс. Увеличение x100.

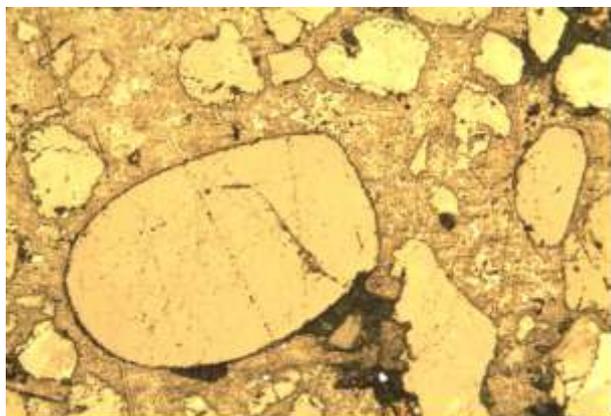


Рисунок 3 - Микрофотографии аншлифа растворного камня на основе цемента состава: клинкер + 10% ДГШ + 10% доломит+ 5% гипс. Увеличение x100.

составляет 0,0893 мл/г, а суммарная пористость 18,2 %, удельная поверхность пор – 7,56 м<sup>2</sup>/г. У цементного камня из портландцемента, содержащего только шлаковую добавку, суммарный объем пор составляет 0,1168 мл/г, а суммарная пористость – 22,5 %, удельная поверхность пор – 13,29 м<sup>2</sup>/г. У цементного камня при наличии добавки доломита формируется более плотная структура.

Необходимо отметить, что в продуктах гидратации композиционного портландцемента с добавкой доломита значительно уменьшается содержание свободного гидроксида кальция. Так, в продуктах гидратации цемента контрольного состава содержание Са(ОН)<sub>2</sub> составляет 7,42 %, в цементном камне с добавкой доломита – 4,87 %. Определение величины контракции при гидратации исследуемых цементов показало, что для портландцемента с добавкой 20 % шлака она составляет 5,5 мл/100 г клинкера, для портландцемента с комплексной добавкой, содержащей доломит, - 4,5 мл/100 г клинкера.

Для сравнения проводились исследования в условиях принудительной карбонизации[8].

Для определения усадочных деформаций в процессе принудительной карбонизации из теста нормальной густоты изготавливались образцы-балочки с размерами 1x1x10 см, твердевшие 28 суток в нормальных условиях. Карбонизация осуществлялась углекислым газом при избыточном давлении 0,4 МПа в специальной установке. В процессе карбонизации исключается возможность влажностной усадки, так как в объеме карбонизатора имеется вода и относительная влажность газа близка к 100 %. Изменение величины карбонизационной усадки в зависимости от времени карбонизации показано на рисунке 4.

В процессе полной карбонизации цементного камня состава 1 количество связываемого углекислого газа составило 220 мг/г клинкера, с цементным камнем состава 2 прореагировало 115 мг СО<sub>2</sub>/г клинкера.

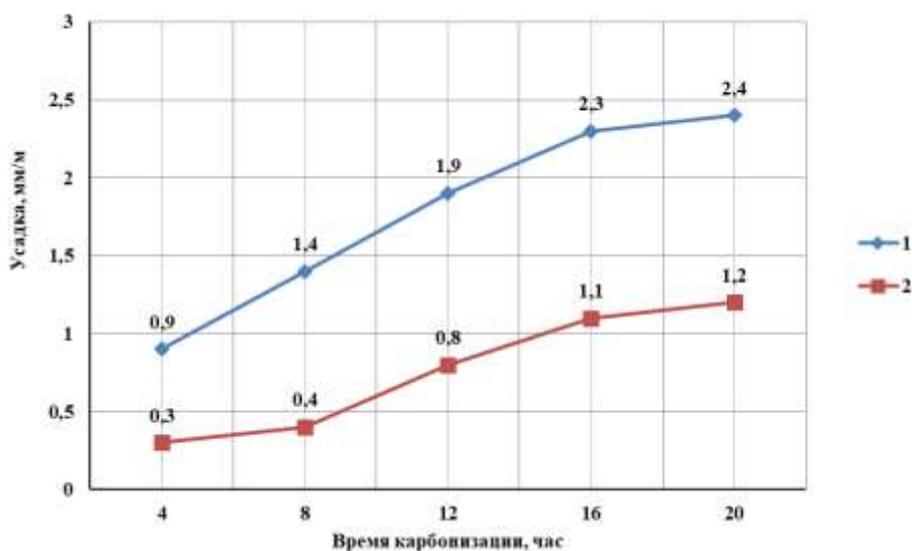


Рисунок 4 – Карбонизационная усадка цементного камня  
1 – клинкер + 20% ДГШ + 5% гипс; 2 – клинкер +10% ДГШ +10% доломит + 5% гипс

На основании полученных результатов можно считать, что доломитовая добавка в составе композиционного портландцемента способствует камню, контрольного состава – 2,4 мм/м, в то же время карбонизационная усадка цементного камня, полученного при твердении портландцемента с добавкой доломита, составляет 1,2 мм/м. Карбонизационная усадка обоих видов цементного камня значительно превышает величину общей усадки при твердении в нормальных условиях в течение 28 суток.

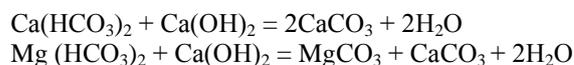
Использованный метод определения усадочных деформаций в процессе принудительной карбонизации позволяет определить отдельно величину карбонизационной усадки и оценить возможный масштаб этой усадки в отдаленные сроки службы цементного камня в бетоне. Кроме того, по количеству поглощенного углекислого газа можно рассчитать степень карбонизации цементного камня и соответствующую этой степени величину карбонизационной усадки.

Портландцементы, характеризующиеся пониженными усадочными деформациями, необходимы для бетонов и растворов, используемых для восстановительных ремонтных работ, для бетонов, используемых для возведения частей зданий способом монолитного бетонирования, особенно при сочетании элементов зданий, возводимых в сборном и монолитном варианте.

В целом, на основе приведенных данных можно считать, что исследуемая карбонатная добавка активно участвует в процессах гидратации портландцемента, оказывая положительное влияние на ряд важных свойств цементного камня. Остается не выясненным вопрос, почему в присутствии карбонатных добавок при гидратации происходят изменения, повышающие показатели качества цементного камня, а при действии углекислого газа из воздуха на цементный камень, твердевший без указанных добавок, протекают деструктивные процессы, ухудшающие свойства изготовленных бетонов и растворов. Ответ на этот вопрос может быть получен при анализе химических процессов, протекающих в материалах в том и другом случае.

При гидратации портландцементов с добавками карбоната кальция или доломита в жидкой фазе цементного теста образуется некоторое количество гидрокарбоната кальция или гидрокарбоната магния, которые в первую очередь реагируют с гидроксидом

значительному повышению карбонизационной стойкости цементного камня. При полной карбонизации карбонизационная усадка цементного кальция, выделяющимся при гидратации минералов-силикатов. При этом образуется дополнительное количество твердой фазы в виде  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ :



Таким образом протекают процессы внутренней карбонизации продуктов гидратации, эти изменения состава происходят в ранний период, когда твердеющая масса не потеряла подвижность.

В процессе углекислотной коррозии цементного камня в процессе службы материалов углекислота из воздуха реагирует с продуктами гидратации цемента с образованием хорошо растворимого гидрокарбоната кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , который способен вымываться, а оставаясь в составе цементного камня и будучи нестойким химическим соединением со временем самопроизвольно разлагается:



Кроме того, углекислота активно реагирует с гидросиликатами кальция, в работе [9, 10] показано, что продукты гидратации силикатов кальция взаимодействуя с углекислотой и гидрокарбонатом кальция, образуют новые соединения – гидрокбосиликаты кальция.

По данным [11] под действием углекислого газа не исключается также разрушение присутствующего в цементном камне этрингита и возможность замещения части сульфатных ионов в его составе на карбонатные ионы.

Авторами [12] при изучении изменения состава продуктов гидратации цемента под действием углекислого газа показано, что в процессе карбонизации цементного камня происходит потеря 20-25% химически связанной воды.

Таким образом, можно считать, что карбонатные добавки в составе композиционных портландцементов позволяют придать цементному камню эффект технического иммунитета против углекислотной коррозии, что приводит к минимизации его карбонатной усадки.

#### Литература:

1. Александровский С.В. Экспериментально-теоретические исследования усадочных напряжений в бетоне. М.: Стройиздат, 1965. – 285 с.
2. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны / научное издание. – М.: Издательство ассоциации вузов, 2006. – 368 с.
3. Кузнецова Т.В. Модифицированный портландцемент свойства и применение / Т. В. Кузнецова, Д. Я. Френкель, Ю. Р. Кривобородов // Популярное бетоноведение / Науч.-попул. журнал о

#### References:

1. Aleksandrovsky S.V. *Jeksperimental'no-teoreticheskie issledovanija usadochnyh naprjazhenij v betone*. [Experimental-theoretical studies of shrinkage stresses in concrete] M.: Stroiizdat, 1965. -285 p (rus).
2. Bazhenov Yu.M., Demyanova VS, Kalashnikov V.I. *Modificirovannye vysokokachestvennye betony / nauchnoe izdanie* [Modified high-quality concrete / scientific publication] Moscow: Publishing House of the Association of Higher Educational Institutions, 2006. - 368 p (rus).
3. Kouznetsova T.V., Frenkel D.Ya., Krivoborodov Yu.R. [Modified Portland cement properties and applications //

- бетонных технологиях в производстве и строительстве. - СПб.: Строй-Бетон. - 2007. - N5. - С. 31-34.
4. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.
5. Теория цемента / под ред. А.А. Пашенко. – К.: Будівельник, 1991. – 168с.
6. Сидоров В.И., Агасян Э.П., Никифорова Т.П. и др. Химия в строительстве / Учебник для вузов: – М.: АВС, 2007 – 312 с.
7. Куропятников Ю.Ю., Белов В.В. Влияние карбонатных модификаторов на физико-механические свойства газобетона: Сб. трудов «Интеграция, партнёрство и инновации в строительной науке и образовании». - М.: МГСУ, 2011.
8. Малова Е.Ю. Композиционные портландцементы с карбонатсодержащими добавками и бетоны на их основе: диссер ..... канд. техн. наук. Томск, 2015.
9. Самченко С.В., Макаров Е.М. Карбонизация гидратных составляющих портландцемента, алюминатного и сульфоалюминатного цементов. Техника и технология силикатов. М. – 2013. - №3. – С.27-29.
10. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня [Электронный ресурс] : монография / С.В.Самченко; М-во образования и науки Рос. Федерации, Нац исследования. Мос. Гос. Строит. Ун-т. – Электрон. дан. и прогр. (14Мб), - Москва : НИУ МГСУ, 2016. (Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ), - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/>.
11. Тимашев В.В., Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками. Цемент. – 1989. – №10. – С.10-12.
12. Свит Т.Ф., Семин Д.С. Об изменении состава продуктов гидратации цемента при действии углекислого газа. Ползуновский вестник. Барнаул. – 2006. – №2-2. – С.220.
- Popular Concrete Studies] St. Petersburg.: *Stroy-Concrete*, 2007. –N5. – pp. 31-34 (rus).
4. Sheikin AE, Chekhovsky Yu.V., Brusser M.I. *Struktura i svojstva cementnyh betonov* [Structure and properties of cement concretes] M.: Stroyizdat, 1979. - 344 p (rus).
5. *Teorija cementa*[Theory of cement / Ed. A.A. Pashchenko] Kiev : Budivelnik, 1991. – 168 p. (rus).
6. Sidorov V.I., Agasyan E.P., Nikiforova T.P.,etc. *Himija v stroitel'stve* [Chemistry in Construction / Textbook for high schools] M.: AVS, 2007 – 312 p (rus).
7. Yu. Yu. Kuropatnikov, V.V. Belov. *Vlijanie karbonatnyh modifikatorov na fiziko-mehaniicheskie svojstva gazobetona* [Effect of carbonate modifiers on the physical and mechanical properties of aerated concrete: Sat. works "Integration, partnership and innovations in building science and education"] - M.: MGSU, 2011 (rus).
8. Malova E.Yu. *Kompozicionnye Portlandcementy s karbonatsoderzhashhimi dobavkami i betony na ih osnove* [Composite Portland cement with carbonate-containing additives and concretes on their basis: disser ..... kand. tekhn. Sci] Tomsk, 2015 (rus).
9. Samchenko S.V., Makarov E.M. *Karbonizacija gidratnyh sostavljajushhih portlandcementa, aljuminatnogo i sul'foaljuminatnogo cementov*, [Carbonization of hydrate constituents of Portland cement, aluminate and sulphoaluminous cements] *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. M. – 2013. - №3. – pp. 27-29 (rus).
10. Samchenko S.V. [Formation and genesis of the structure of cement stone [Electronic resource]: monograph / S.Samchenko M-vo obrazovaniya i nauki Ros.Federatsii, Nats issledovaniya. Mos. Gos. Stroit. Un-t. – Elektron.dan.i progr. (14Mb)] - Moskva : NIU MGSU, 2016. (Biblioteka nauchnykh razrabotok i proyektov NIU MGSU), - Rezhim dostupa: <http://www.iprbookshop.ru/>.
11. Timashev VV, Kolbasov V.M. *Svojstva cementov s karbonatnymi dobavkami* [Properties of cements with carbonate additives] *Tcement*, 1989.–№10.–pp.10-12 (rus).
12. Svit T.F., Somin D.S. *Ob izmenenii sostava produktov gidratacii cementa pri dejstvii uglekislogo gaza* [On the change in the composition of the products of cement hydration under the action of carbon dioxide.] Barnaul: *Polzunovskiy vestnik*, 2006. – №2-2. – p. 220. (rus).

**Саркисов Юрий Сергеевич** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия» Томского государственного архитектурно-строительного университета. **E-mail:** [sarkisov@tsuab.ru](mailto:sarkisov@tsuab.ru)

**Козлова Валентина Кузьминична** – доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ).

**E-mail:** [kozlova36@mail.ru](mailto:kozlova36@mail.ru)

**Малова Елена Юрьевна** – кандидат технических наук, инженер по качеству I категории АО «Искитимцемент».

**E-mail:** [9137484981\\_a@mail.ru](mailto:9137484981_a@mail.ru)

**Маноха Анастасия Михайловна** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ).

**E-mail:** [manoха\\_a@mail.ru](mailto:manoха_a@mail.ru)

**Божок Евгения Витальевна** – аспирант кафедры «Строительные материалы» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ). **E-mail:** [dmbozhok@gmail.com](mailto:dmbozhok@gmail.com)