

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

В. К. Козлова, А. В. Вольф, Е. В. Божок, А. М. Маноха, К. А. Махов

Изучена кинетика процесса карбонизации цементного камня, изготовленного на основе портландцементов различных производителей. Установлено, что процесс карбонизации наиболее активно протекает в начальный период (в первые 2,5 часа), при этом количество CO_2 , связанного различными видами цементного камня, составляет от 80 до 150 мг/г клинкера. Также выполнена оценка влияния степени карбонизации на прочность цементного камня. В процессе принудительной карбонизации цементный камень теряет от 10 до 20 % прочности. Показано, что цементы на основе клинкеров, содержащих меньшее количество трехкальцевого силиката, являются более стойкими по отношению к углекислотной коррозии. Так как основной причиной снижения прочностных характеристик цементного камня является изменение фазового состава продуктов гидратации в процессе карбонизации, в работе с помощью дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа был исследован фазовый состав цементного камня до и после карбонизации. Выявлено, что образующиеся в процессе карбонизации карбонатсодержащие гидратные фазы содержат в своем составе меньшее количество химически связанной воды, что может являться причиной карбонизационной усадки и снижения прочности цементного камня.

Ключевые слова: углекислотная коррозия, карбонизация, продукты гидратации, цементный камень, портландцемент, усадка, долговечность, прочность, стойкость, клинкер.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов, определяющих долговечность бетонных и железобетонных конструкций, является воздействие окружающей среды на гидратные образования цементного камня. В первую очередь, это связано с процессами карбонизации продуктов гидратации на внешних и внутренних поверхностях твердеющего камня. В естественных условиях редко встречается коррозия только одного вида, по существу, только углекислотная коррозия может быть таким примером. Во всех других случаях к действию различных агрессивных компонентов среды примешивается действие углекислоты, находящейся в воде или воздухе. Можно считать, что все виды химической коррозии неотделимы от углекислотной, в т. ч. и сульфатная коррозия.

Главными факторами, влияющими на степень карбонизации цементного камня, являются относительная влажность и температура окружающей среды, пористость затвердевшего камня, состав продуктов гидратации, который, в основном, зависит от минералогического состава клинкера и вещественного состава цемента. Эти факторы необходимо учитывать при наблюдении за режимами эксплуатации возведенных строительных объектов.

В настоящее время для производимых в России портландцементов определяется, в основном, только коррозионная стойкость по отношению к сульфатной агрессии. Отсутствуют стандартизированные методы определения стойкости цемента против углекислотной коррозии и тем более методы определения стойкости против совместного действия двух и более видов агрессии.

Коррозионная стойкость бетонов, согласно ГОСТ Р 52804-2007, оценивается по диффузионной проницаемости бетона по отношению к агрессивному веществу, в т. ч. и к углекислому газу, с учетом количества связанного компонента [1]. ГОСТ 31384-2008 в зависимости от степени агрессивности сред эксплуатации железобетонных и бетонных конструкций регламентирует использование в качестве первичных способов защиты бетонов от коррозии добавок, повышающих защитные свойства бетонов, в первую очередь, за счет снижения их проницаемости [2]. Однако, как показывают проведенные ранее обследования конструкций гидротехнических сооружений, процессы коррозионного разрушения протекают достаточно интенсивно даже для бетонов, эксплуатирующихся в слабоагрессивных и неагрессивных, согласно современной классификации, средах [3].

Современными исследователями недооценивается масштабность коррозионных процессов при действии агрессивных компонентов воздушной и водной сред (в первую очередь, углекислоты), хотя в работе [4] показано, что все соединения цементного камня нестабильны по отношению к углекислоте.

Совместное действие факторов физической коррозии (колебания влажности, температуры, радиация и др.), карбонатных и гидрокарбонатных ионов в воздухе и воде может приводить к усадочным явлениям и значительному снижению прочностных свойств бетонов, не только в процессе службы, но даже при хранении в воздушной среде.

По данным [5], при карбонизации цементного камня происходит дополнительная необратимая усадка под действием ещё недостаточно выясненных причин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для разработки способов снижения карбонизационной усадки необходимо понимание причин уменьшения объема твердой фазы цементного камня в процессе углекислотной коррозии. С этой целью в рамках данной работы была осуществлена карбонизация цементного камня, полученного при твердении портландцементов марки ЦЕМ I 42,5Б различных производителей [6], и изучен состав продуктов углекислотной коррозии. Модульные характеристики и расчетный фазовый состав клинкеров исследуемых цементов приведены в таблице 1.

Изменение прочности цементного камня в процессе карбонизации определялось на образцах кубической формы с ребром 2 см, изготовленных из теста нормальной густоты и твердевших в течение 28 суток в нормальных условиях. Обработка образцов углекислым газом проводилась в лабораторном карбонизаторе при давлении 0,4 МПа в течение 6 суток по методу, предложенному в работе [7].

Для определения скорости и степени карбонизации продуктов гидратации цементов различных заводов, с целью исключения влияния пористости образцов на процесс карбонизации, действию углекислого газа подвергались пробы гидратированного цементного камня, измельченные до прохождения через сито № 008.

Степень карбонизации цементного камня определялась как отношение количества углекислого газа, связанного в процессе карбонизации, к тому количеству CO_2 , которое

теоретически может быть связано при полном превращении свободного гидроксида кальция в CaCO_3 .

Для изучения характера изменения состава продуктов гидратации в цементном камне при карбонизации были выполнены дифференциально-термический и термогравиметрический анализы цементного камня до и после карбонизации.

Кинетика процесса карбонизации гидратированных цементов показана на рисунке 1, который отображает изменение количества углекислого газа (в граммах), связанного в процессе карбонизации продуктами гидратации 1 г клинкера.

Процесс карбонизации активно протекает в начальный период, в первые 2,5 часа количество CO_2 , связанного различными видами цементного камня, составляет от 80 до 150 мг на 1 г клинкера. За 144 часа (6 суток) связывается от 200 до 480 мг CO_2 на 1 г клинкера. При этом степень карбонизации на данном этапе составляет от 55 до 75 %, в составе карбонизированных проб полностью отсутствует свободный гидроксид кальция.

Следует отметить, что при хранении измельченных проб без дополнительной защиты от взаимодействия с углекислым газом воздуха в течение месяца достигается степень карбонизации равная 17–20 %. В процессе принудительной карбонизации более стойким оказался цементный камень, изготовленный на основе клинкера Ангарского завода. Этот клинкер характеризуется более низким коэффициентом насыщения и содержит меньшее количество трехкальциевого силиката. Клинкеры других цементных заводов имеют близкие по значениям силикатные и глиноземные модули, а также коэффициенты насыщения, но цементный камень, изготовленный на основе каждого из них, взаимодействует с различным количеством углекислого газа. Наибольшее количество CO_2 связывается цементным камнем, изготовленным на основе клинкера Голухинского цементного завода. При этом могли иметь значение удельная поверхность, нормальная густота и степень гидратации цемента.

Степень карбонизации цементного камня в виде образцов кубической формы за счет их более высокой плотности значительно ниже, чем степень карбонизации цементного камня в измельченном состоянии. Для образцов из Ангарского цемента она составила 35 %, для образцов из других цементов от 50 до 55 %. Предел прочности при сжатии образцов цементного камня в начальный период карбонизации несколько увеличивается, затем начи-

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

нает снижаться. Цементный камень, изготовленный с использованием Ангарского клинкера, в процессе принудительной карбонизации теряет около 10 % прочности, цементный ка-

мень, изготовленный с использованием других клинкеров, теряет около 20 % прочности за 144 часа карбонизации (таблица 2).

Таблица 1 – Состав клинкеров различных цементных заводов

№	Клинкеры	n	ρ	КН	Фазовый состав, %				
					C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{своб.}
1	Ангарский	2,24	1,39	0,87	48,5	23,0	8,0	12,0	0,46
2	Голухинский	2,21	1,25	0,90	57,4	18,0	7,0	13,0	0,50
3	Искитимский	2,05	1,20	0,91	59,3	16,0	7,3	14,2	0,15
4	Топкинский	2,25	1,33	0,92	61,2	14,5	7,4	12,3	0,52

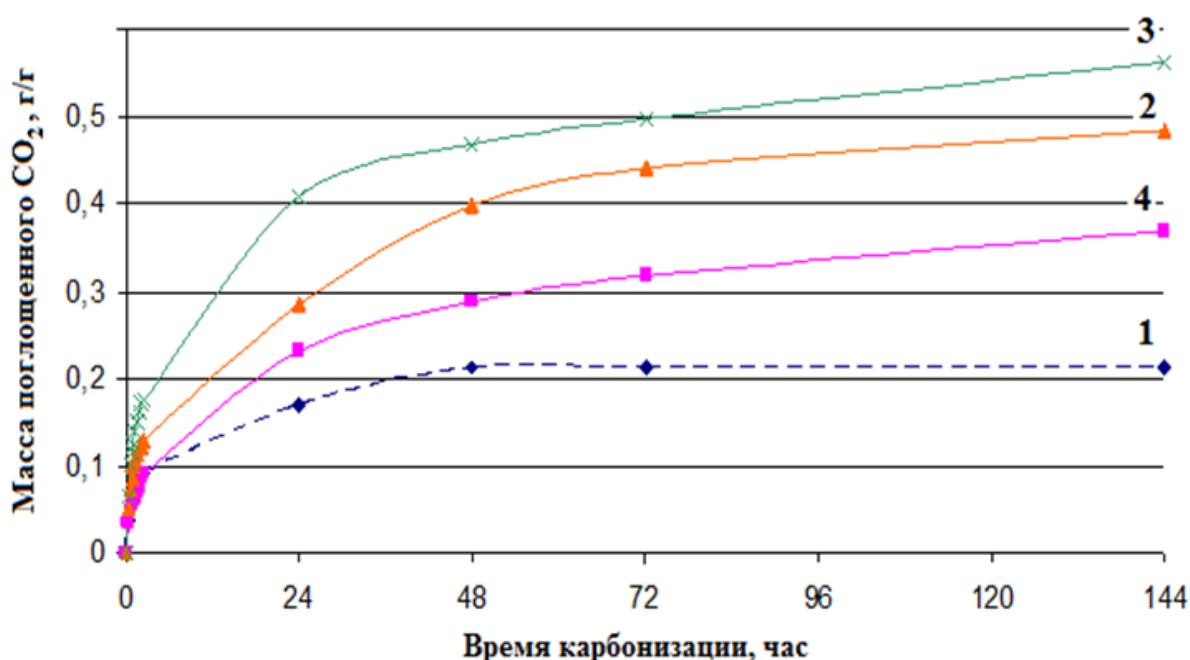


Рисунок 1 – Кинетика карбонизации гидратированного в нормальных условиях в течение 28 суток цементного камня, изготовленного из цемента заводов: 1 – Ангарский, 2 – Голухинский, 3 – Искитимский, 4 – Топкинский

Таблица 2 – Изменение прочности цементного камня в процессе карбонизации

Время карбонизации, час	Предел прочности при сжатии образцов из различных цемента, МПа			
	Ангарский	Голухинский	Искитимский	Топкинский
0	69,8	80,3	83,1	79,2
24	71,3	83,1	86,3	82,7
48	72,7	80,7	84,1	78,9
72	70,4	78,1	81,8	75,6
96	67,8	70,5	77,5	72,3
120	65,1	69,3	73,8	68,7
144	62,7	65,6	70,7	64,9

В условиях службы бетонных конструкций цементный камень в их составе одновременно с углекислотной коррозией подвергается действию различных видов физическо-

ской коррозии (происходит увлажнение и высушивание, замораживание и оттаивание, другие физические процессы) и потери проч-

ности при совмещенных видах коррозии могут быть значительно больше.

Кроме того, причиной снижения прочностных характеристик цементного камня является изменение фазового состава продуктов гидратации в процессе карбонизации [8].

Дериватограммы продуктов гидратации Искитимского цемента до и после карбонизации приведены на рисунке 2.

На дериватограмме карбонизированного цементного камня наблюдается большее увеличение потери массы при нагревании по сравнению с испытаниями проб до карбонизации.

У продуктов гидратации Искитимского цемента до карбонизации потеря массы при нагревании составляла 229 мг/г клинкера. С учетом массы навески выполнены пересчеты потерь массы продуктов гидратации 1 г клинкера. У карбонизированной пробы цементного

каменя потери массы при нагревании составили 518 мг/г клинкера, а при карбонизации количество связанного углекислого газа составило 400 мг/г клинкера. С учетом количества связанного углекислого газа, потери массы карбонизированного цементного камня должны составлять $229 + 400 = 629$ мг/г клинкера. Фактические потери массы, составившие 518 мг/г клинкера, меньше теоретических на 111 мг/г.

Сравнение результатов термогравиметрического анализа продуктов гидратации цементов до и после карбонизации позволяют считать, что основная часть связанного при карбонизации углекислого газа в процессе нагревания цементного камня удаляется в области низкотемпературных эндотермических эффектов совместно с кристаллизационной водой гидратных фаз.

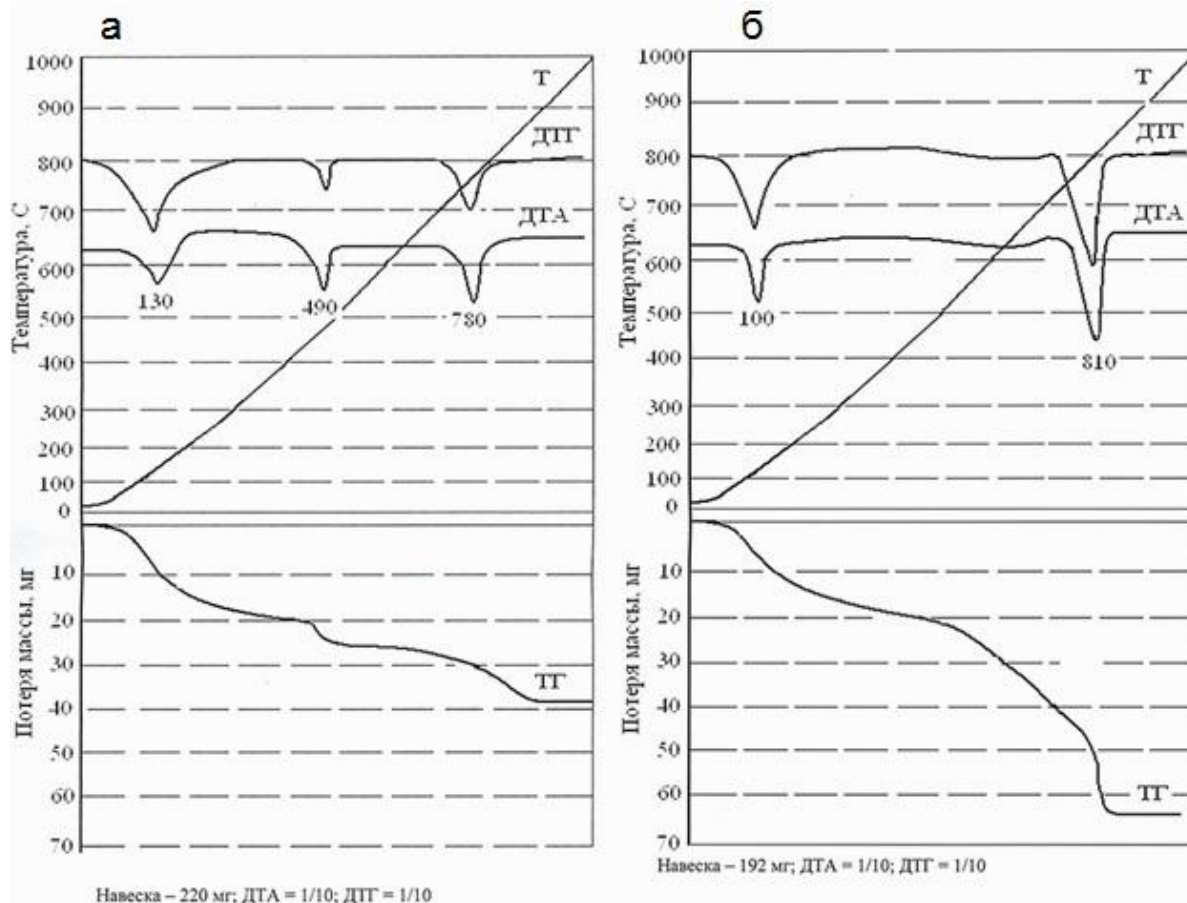


Рисунок 2 – Дериватограмма продуктов гидратации Искитимского цемента после 28 суток нормального твердения: а – до карбонизации; б – после карбонизации

При таких температурах могут разлагаться гидрокарбонат кальция, гидроксидокарбонат кальция состава $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидрокарбонатные фрагменты в составе гид-

рокарбоалюминатов и гидрокарбосиликатов кальция [9, 10].

Уменьшение потерь массы карбонизированного цементного камня по сравнению с расчетной величиной может быть следствием

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

того, что при карбонизации протекают химические реакции, в результате которых часть воды из химически связанного состояния переходит в свободное.

Объем воды, выделяющийся в свободном состоянии в рассматриваемых системах, составляет около 0,1 мл/г клинкера. Это может быть причиной заметного уменьшения объема твердой фазы в карбонизированном цементном камне, и, следовательно, причиной карбонизационной усадки и снижения прочности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Цементный камень, изготовленный на основе клинкера, характеризующегося более низким коэффициентом насыщения, в меньшей степени подвержен действию углекислотной коррозии.

2. В процессе принудительной карбонизации цементный камень теряет от 10 до 20 % прочности.

3. Образующиеся в процессе карбонизации карбонатсодержащие гидратные фазы содержат в своем составе меньшее количество химически связанной воды, что может являться причиной карбонизационной усадки и снижения прочности цементного камня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 52804-2007. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний. – Введ. 2009-01-01. – М. : Стандартинформ, 2008. – 32 с.

2. ГОСТ 31384-2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования. – Введ. 2010-03-01. – М. : Стандартинформ, 2010. – 46 с.

3. Вольф, А. В. Анализ результатов обследований мостовых конструкций Алтайского края / А. В. Вольф, В. К. Козлова, К. А. Махов // Ползуновский альманах. – 2017. – № 2. – с. 88–91.

4. Бабушкин, В. И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В. И. Бабушкин. – М. : Стройиздат, 1968. – 186 с.

5. Теория цемента / под ред. А. А. Пашенко. – К. : Будівельник, 1991. – 162 с.

6. Анализ состава и свойств клинкеров и цементов различных производителей / В. К. Козлова [и др.] // Ползуновский вестник. – 2011. – № 1. – с. 83–87.

7. Козлова, В. К. О возможности получения высокопрочного золосиликатного кирпича / В. К. Козлова, А. В. Ришес // Труды Алтайского политехнического института. – 1973. – Вып. 27. – с. 8–10.

8. Самченко, С. В. Физико-химические исследования карбонатной коррозии цементного камня / С. В. Самченко // I Международное совещание по химии и технологии цементов : тезисы докладов. – М. – 1996. – с. 178–181.

9. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебное пособие. / Н. Л. Глинка. — М. : КНОРУС, 2011. – 752 с.

10. Сивков, С. П. Термодинамический анализ фазообразования при твердении карбонатсодержащих цементов / С. П. Сивков // Цемент и его применение. – 2008. – № 4. – с. 112–115.

Козлова Валентина Кузьминична, д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы» АлтГТУ, тел. 8(3852) 29-09-82, e-mail: kozlova36@mail.ru.

Вольф Анна Владимировна, к.т.н., доцент кафедры «Технология и механизация строительства» АлтГТУ, тел. 8(3852) 29-09-78, e-mail: volf.anna@mail.ru.

Божок Евгения Витальевна, аспирант кафедры «Строительные материалы» АлтГТУ, тел. 8(3852)29-09-82, e-mail: dmbozhok@gmail.com.

Маноха Анастасия Михайловна, к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология» АлтГТУ, тел. 8 (3852) 24-57-63, e-mail: manoха_a@mail.ru.

Махов Кирилл Александрович, магистрант каф. «Технология и механизация строительства» АлтГТУ, тел. 8(3852) 29-09-78, e-mail: kirmaxov@mail.ru.