

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Парицкая Наталья Сергеевна

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА
НА РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

05.17.11 – Технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Брыков Алексей Сергеевич

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1 ЗНАЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В СОСТАВЕ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	10
1.1 Машинные способы бетонирования – торкретирование и 3D-печать	10
1.2 Влияние сульфата алюминия на гидратацию портландцемента	14
1.3 Влияние сульфатов железа II и III на гидратацию портландцемента	16
1.4 Влияние солей алюминия и железа на устойчивость портландцементных материалов к факторам химической коррозии	19
1.4.1 Щелоче-кремнеземная реакция	19
1.4.2 Образование вторичного этtringита и сульфатная коррозия	21
1.5 Карбонизация и коррозия арматуры	23
Выводы по Главе 1	26
ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА НА ПРОТЕКАНИЕ ЩЕЛОЧЕ-КРЕМНЕЗЕМНОЙ РЕАКЦИИ.....	27
2.1 Фазовые превращения в цементных композициях с добавками сульфатов алюминия и железа в ходе ускоренных испытаний к воздействию щелочей. 27	
2.1.1 Фазовые превращения в цементных тестах	28
2.1.2 Фазовые превращения в цементно-песчаных растворах.....	34
2.2 Деструктивные процессы в цементных композициях с реакционноспособным заполнителем в растворах солей натрия (ускоренный метод диагностики ЩКР)	39
2.3 Долгосрочные испытания цементных растворов с сульфатами алюминия и железа в качестве ингибиторов щелоче-кремнеземных реакций	52
Выводы по главе 2.....	62
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III) НА ДЕФОРМАЦИИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНЫХ РАСТВОРОВ В СУЛЬФАТНОЙ СРЕДЕ	64

3.1 Методика выполнения исследования.....	64
3.2 Полученные результаты и их обсуждения.....	66
Выводы по главе 3.....	75
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТО- И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ В СОСТАВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	76
4.1 Влияние пирокатехина на гидратацию портландцемента в ранний период.....	78
4.2 Влияние двухатомных фенолов на сульфатостойкость портландцементного раствора с алюмосодержащими добавками.....	85
4.3 Влияние органических соединений на щелоче-кремнеземные реакции в портландцементных растворах с алюмо- и железосодержащими добавками	96
3.3.1 Материалы и методы испытаний.....	96
Выводы по главе 4.....	99
ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ АЛЮМО- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА КОРРОЗИЮ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ И КАРБОНИЗАЦИЮ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ.....	100
5.1 Влияние сульфата алюминия и железа на защитное действие бетона по отношению к стальной арматуре.....	101
5.2 Испытания карбонизации портландцементных растворов с сульфатом железа (III).....	112
Выводы по главе 4.....	114
Заключение.....	115
Список литературы.....	118

Введение

Актуальность темы исследования. В составе строительных материалов соединения алюминия и железа находят устойчивое применение в качестве функциональных добавок – бесщелочных ускорителей схватывания, кольматирующих компонентов, восстановителей хрома (VI). Более того, усовершенствование некоторых приемов бетонирования, появление и развитие новых быстрых и гибких способов строительства, а также ужесточение требований безопасности при использовании строительных материалов, еще больше усиливает значение этих добавок. Прежде всего, здесь следует отметить наметившийся активный переход к бесщелочным ускорителям при торкрет-бетонировании и интенсивное развитие технологий бетонирования методом 3D-печати. На этом фоне заметным образом отстают исследования, определяющие влияние этих добавок на долговечность цементных бетонов и растворов. Это обусловлено слишком динамичным появлением новых технических приемов и решений, тогда как в исследованиях долговечности основным фактором является длительность испытаний.

Степень разработанности темы. В недавних исследованиях установлено, что соединения алюминия и железа (в том числе сульфаты алюминия и железа) способны эффективно подавлять деструктивное расширение цементных материалов, обусловленное щелоче-кремнеземным взаимодействием при участии заполнителей. Однако эти данные до сих пор не были подтверждены долгосрочными методами испытаний; соответственно, не проводилось сравнительных исследований фазовых превращений в цементных составах с этими добавками в процессе ускоренных и долгосрочных испытаний. Было обнаружено также, что соединения алюминия, в отличие от соединений железа, способствуют развитию сульфатной коррозии; установлены причины этого явления. Вместе с тем, не изучался вопрос о влиянии органических соединений, многие из которых способны образовывать комплексы с ионами Al^{3+} и Fe^{3+} , на долговечность цементных материалов с алюмо- и

железосодержащими добавками. Практически не изучалось влияние этих добавок на коррозию арматуры в составе портландцементного бетона.

Цель и задачи работы: Цель – определить влияние сульфатов алюминия и железа (III) (далее $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$) на устойчивость цементных материалов к основным факторам химической коррозии, определяющим их долговечность (щелоче-кремнеземная реакция (ЩКР), воздействие сульфатов и CO_2 , состояние арматурной стали), в том числе в присутствии органических соединений и с привлечением долгосрочных методов испытаний.

Задачи работы: 1) Исследовать интенсивность ЩКР в цементно-песчаных растворах, содержащих реакционноспособный заполнитель и добавки $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, в условиях ускоренного (в растворах солей натрия и NaOH) и долгосрочного методов испытаний; 2) Выполнить сравнительное исследование фазовых превращений в цементных композициях с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в процессе ускоренных и долгосрочных испытаний; 3) Исследовать влияние соотношения $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, вводимых в цементно-песчаные растворы, на развитие линейных деформаций и фазовый состав последних в условиях хранения в сульфатной среде (в соответствии с ASTM C 1012); 4) Исследовать влияние органических комплексообразующих веществ (на примере двухатомных фенолов и других соединений) на устойчивость цементно-песчаных материалов с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ к воздействию ЩКР и сульфатов; 5) Установить влияние $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в составе цементно-песчаного раствора на электрохимическое состояние арматурной стали и развитие процесса карбонизации.

Научная новизна: 1) Способность $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ эффективно подавлять деструктивное расширение цементных составов, обусловленное щелоче-кремнеземной реакцией при участии реакционноспособных заполнителей, подтверждена результатами долгосрочных испытаний.

2) После завершения долгосрочных испытаний в цементно-песчаных растворах с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ присутствует фаза этtringита; в

растворах, подвергнутых ускоренным испытаниям, - гидрогранатовая фаза. В последнем случае образуемый вначале этtringит разрушается практически сразу после помещения цементно-песчаных образцов в раствор NaOH. Наличие в образцах этtringита и гидрогранатовой фазы, образование которых стимулируется добавками, может сдерживающим образом влиять на динамику развития деструктивных деформаций расширения.

3) Деструктивные изменения, происходящие с частицами реакционноспособного заполнителя, имеют место во всех составах; в бездобавочных растворах в условиях ускоренных испытаний они происходят наиболее глубоко, с образованием массивных отложений ЩСГ. При этом добавки сульфатов алюминия и железа не оказывают существенного влияния на состав ЩСГ.

4) Установлено, что при воздействии сульфатной среды характер линейных деформаций цементно-песчаных образцов с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ зависит от соотношения ионов Al^{3+}/Fe^{3+} , вводимых в виде сульфатов в образцы. Увеличение доли $Fe_2(SO_4)_3$ в добавке не приводит к уменьшению общего содержания этtringита в образцах, но вместе с тем способствует сокращению деструктивных деформаций. Результаты исследования показывают, что ионы железа из добавки участвуют в образовании первичного этtringита, и подтверждают, что, в отличие от ионов алюминия, железо не принимает участия в образовании вторичного этtringита, образуемого при поступлении сульфатов извне и вызывающего деструктивные явления.

5) Установлена причина ускоряющего действия 1,2-дигидроксибензола (пирокатехина) на схватывание портландцемента: пирокатехин стимулирует высвобождение ионов алюминия из силикатных и алюмосодержащих фаз цементного клинкера и способствует ускоренному образованию фазы этtringита в цементном тесте; количество образуемого этtringита возрастает при увеличении дозировки пирокатехина в пределах 0.02-0.1 масс%; при дозировке пирокатехина 0.1 масс% это приводит к мгновенному схватыванию теста.

Теоретическая и практическая значимость. 1) Показано, что в растворах солей натрия (сульфата, хлорида, нитрата) $Al_2(SO_4)_3$, вводимый в цементно-песчаные образцы, замедляет деструктивное расширение, обусловленное ЩКР, так же эффективно, как и в растворе NaOH (в условиях ускоренного метода испытаний). Образцы с добавкой $Al_2(SO_4)_3$ имели в 2.5-3 раза меньшие значения деформаций по сравнению с бездобавочными образцами, выдерживаемыми в аналогичных средах. В случае растворов NaCl и $NaNO_3$ деформации достигают значений, сопоставимых с деформациями в растворе NaOH, но в растворе Na_2SO_4 деформации существенно выше вследствие кристаллизации этtringита.

2) Установлено, что двухатомные фенолы, таннин и лигносульфонат натрия способствуют сокращению линейных деформаций цементно-песчаных растворов с добавкой $Al_2(SO_4)_3$ в условиях, стимулирующих развитие сульфатной коррозии (в растворе сульфата натрия) вследствие пластифицирующего эффекта.

3) Согласно результатам стандартизованного гальванодинамического метода (ГОСТ 31383-2008), добавки $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ не снижают пассивирующее действие цементно-песчаного раствора, оказываемое на арматурную сталь; $Fe_2(SO_4)_3$ при дозировках до 6% не влияет на скорость продвижения фронта карбонизации в портландцементных материалах, но способствует развитию карбонизации при более высоких дозировках.

Методология и методы исследования. Влияние $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ на ЩКР, на развитие линейных деформаций цементных композиций при воздействии сульфатной среды, на состояние арматурной стали в составе цементных растворов оценивалось с применением методов, изложенных соответственно в ГОСТ 8269.0-97, ASTM 1012-18, ГОСТ 31383-2008. Исследование фазового и химического состава цементных композиций в процессе их испытаний выполняли с помощью методов рентгенофазового анализа, твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si , электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1 Значение $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в современной технологии портландцементных материалов; нерешенные проблемы, связанные с их применением и влиянием на долговечность цементных материалов.

2 Устойчивость портландцементных композиций с реакционноспособным заполнителем и добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ к деструктивным щелоче-кремнеземным взаимодействиям в условиях долгосрочного и ускоренного методов испытаний. Отличительные особенности фазовых превращений в портландцементных композициях в процессе этих испытаний.

3 Развитие сульфатной коррозии при отдельном и совместном введении $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в состав цементно-песчаных растворов. Образование железозамещенного этtringита в случае совместного введения $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ и его влияние на расширение цементно-песчаных растворов.

4 Влияние органических комплексообразующих веществ (двухатомных фенолов) на стабильность портландцементных композиций с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в условиях воздействия щелочных и сульфатных сред. Причины ускоряющего действия пирокатехина на схватывание портландцемента.

5 Влияние добавок $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ на электрохимическое состояние арматурной стали в составе портландцементных композиций и на развитие процесса карбонизации.

Степень достоверности и апробация: Результаты диссертационной работы представлены в виде устных докладов на конференциях:

- научные конференции, посвященные, 188-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (Санкт-Петербург, 2016, гг.);

- научно-технические конференции Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) «Неделя науки» (Санкт-Петербург, 2016, 2017, 2018 гг.);

- всероссийская научно-техническая конференция «Инновационные материалы и технологии в дизайне СПбГИКИТ, (Санкт-Петербург, 2016).

Основные результаты работы изложены в 11 публикациях, из них 3 - в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, библиографического списка, включающего 108 наименований. Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунков и 8 таблиц.

ГЛАВА 1 ЗНАЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В СОСТАВЕ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время сульфат алюминия и его производные – гидрокосульфаты алюминия - являются основой большинства бесщелочных ускорителей схватывания портландского цемента, применяемых в современных машинных технологиях бетонирования (торкретировании, 3D-печати) [1, 2]. По сравнению с добавками-ускорителями щелочного типа, бесщелочные ускорители более безопасны в применении, не участвуют в деструктивных щелоче-кремнеземных реакциях, не способствуют образованию высолов, не снижают существенно прочность в позднем возрасте [3].

1.1 Машинные способы бетонирования – торкретирование и 3D-печать

Торкретирование (набрызг-бетонирование) – это высокоскоростной способ укладки бетона на своды, наклонные и вертикальные поверхности, не предусматривающий применение опалубки [3]. Наиболее распространенный в настоящее время «мокрый» способ торкретирования заключается в нагнетании готовой бетонной смеси к распылительному соплу, в которое одновременно подается добавка-ускоритель схватывания (рисунок 1). При помощи сжатого воздуха смесь выталкивается из сопла и распыляется на обрабатываемую поверхность; при этом основная часть материала прочно закрепляется на ней за счет давления распыления; в это время происходит схватывание бетонной смеси.

Торкретирование широко применяют при проходке тоннелей, в горнодобывающей промышленности, в гидротехническом строительстве для крепления горных выработок, устройства шахтной крепи, облицовки каналов,

бассейнов, оштукатуривании кирпичных стен и создании огнеупорных футеровок.

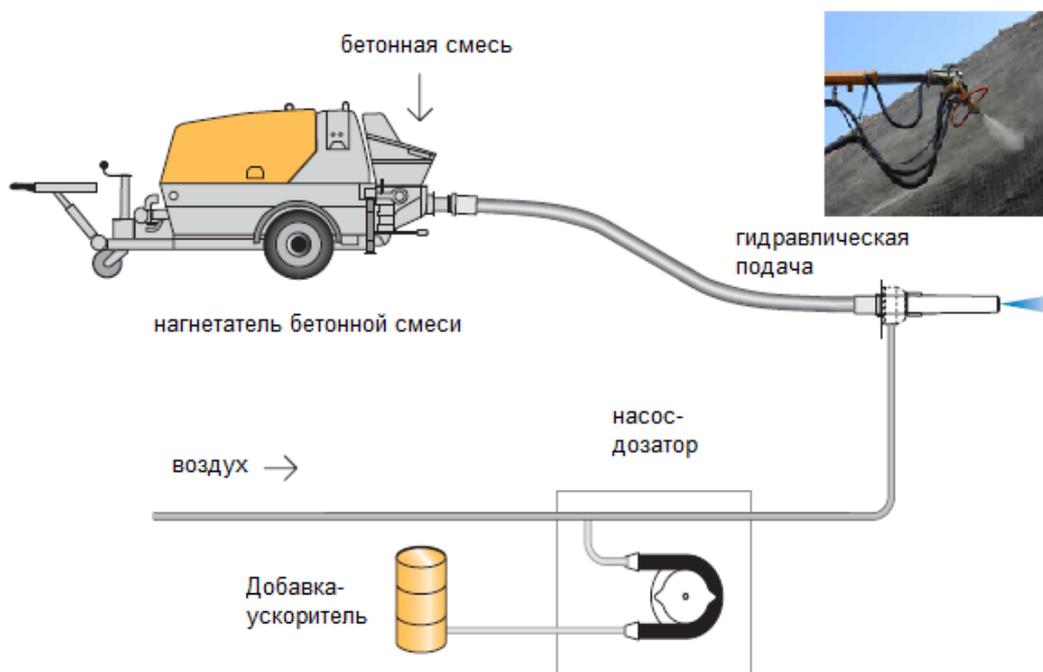


Рисунок 1 – Схема устройства для торкретирования «мокрым» способом [4]

Основной отличительной особенностью бетонной смеси для торкретирования является необходимость введения в ее состав, непосредственно в процессе укладки (в процессе торкретирования), эффективного ускорителя схватывания в значительных количествах (5-10% от массы цемента), обеспечивающих завершение схватывания в течение нескольких минут. В технологии торкретирования применение бесщелочных ускорителей схватывания на основе сульфата алюминия, помимо вышеперечисленных преимуществ, обеспечивает лучшую адгезию к основанию и сокращение «отскока» торкретируемого материала [5].

В последние (10-15) лет очень активно развивается еще один способ бетонирования, исключая использование форм и опалубки и известный как бетонирование методом «3D-печати» [6-8]. Сам метод 3D-печати стал известен гораздо раньше и имеет значение, далеко выходящее за рамки

строительных технологий, поскольку с помощью него можно создавать объекты из самых разнообразных материалов (пластмассы, пищевые продукты, биоматериалы и т.д.). Метод 3D-печати относится к числу так называемых «аддитивных» технологий, в соответствии с которыми объемные изделия создаются последовательно управляемым наложением материалов.

Среди методов 3D-печати наиболее разработанными и апробированными являются экструзионный и порошковый способы [6]. Наибольшее распространение на сегодняшний день получил экструзионный способ 3D-печати. Он заключается в последовательной, послойной укладке материала, экструдированного из сопла специального печатающего устройства – каждый новый слой укладывается на предыдущий слой по заложенному программой контуру (рисунок 2).



Рисунок 2 – Экструзионная 3D-печать трехмерного изделия из цементной композиции (справа в укрупненном масштабе показана экструзия растворной смеси из сопла печатающего устройства) [7]

Следует отметить, что в конструктивном отношении имеется несколько типов устройств для 3D-печати (примеры устройств 3D-печати представлены на рисунке 3), каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [7]. Печатающее устройство управляется специальными программами, в которых создаваемый трехмерный объект разбивается на параллельные слои

определенной толщины, которые и предстоит воспроизвести принтеру с учетом заложенного масштаба и качества.

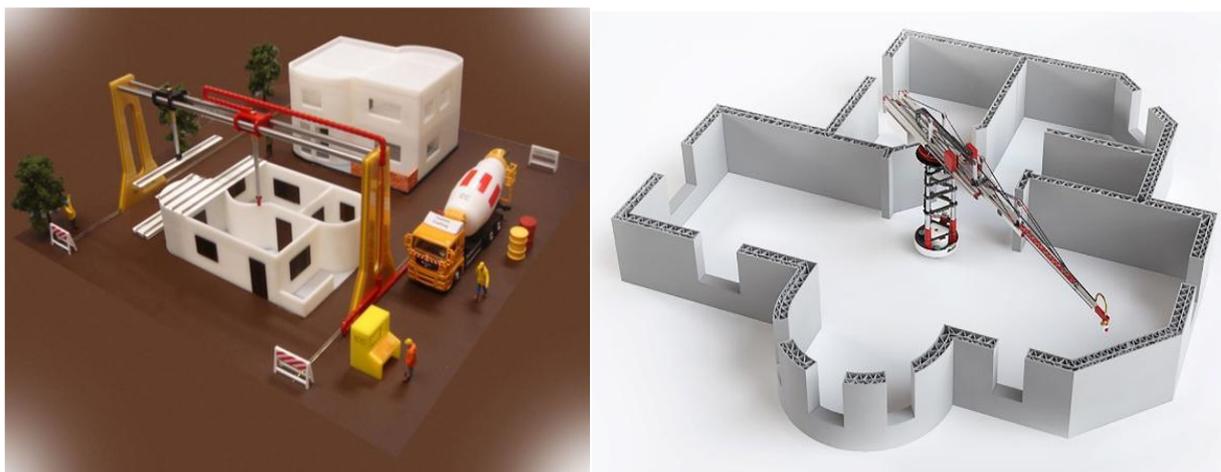


Рисунок 3 – 3D-принтеры: каркасного типа (*слева*) и механическая рука (*справа*) [7]

Материал, используемый для печати, должен иметь реологические характеристики, обеспечивающие его подачу в печатающее устройство и последующую экструзию; после укладки материал должен в течение достаточно короткого времени твердеть и приобретать достаточную прочность, чтобы выдерживать, не деформируясь, вышележащие слои материала [9-11]. В случае цементных материалов эти и многие другие характеристики придаются при помощи сбалансированного комплекса минеральных и химических добавок [8]. Важнейшее значение при этом имеют ускорители, обеспечивающие схватывание смеси на определенном этапе процесса. Чаще всего для этих целей используются ускорители на основе сульфата алюминия [10, 12].

Бетонные работы способом 3D-печати позволяют без использования опалубки в короткие сроки возводить из бетона объемные конструкции и сооружения объемной формы (рисунок 4); причем сам процесс происходит в автоматизированном режиме. Отсутствие опалубки существенно удешевляет и ускоряет строительство. Предполагается, что метод получит

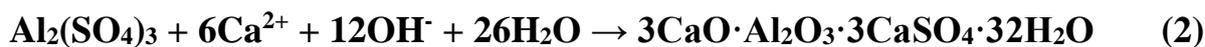
распространение при возведении сооружений в зонах стихийных бедствий, будет представлять интерес для архитектуры и дизайна. Возможно также, что первые сооружения на Луне или на Марсе будут возведены при помощи дистанционно управляемого 3D-принтера [7].



Рисунок 4 – Велосипедный мост, собранный из элементов, изготовленных с помощью 3D-печати (Голландия) [13]

1.2 Влияние сульфата алюминия на гидратацию портландцемента

Влиянию сульфата алюминия на гидратацию цемента посвящено большое число исследований и публикаций [2,3, 14-16]. Согласно существующим представлениям, эффект ускорения процесса схватывания цементного теста обусловлен участием сульфата алюминия в интенсивном образовании высокосульфатного гидросульфоалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (этtringита); другие составляющие для формирования структуры этtringита появляются в жидкой фазе сразу после затворения цемента водой в результате гидролиза силикатных фаз:



Таким образом, быстрая кристаллизация этtringита в цементном тесте, растворной или бетонной смеси в начальный период гидратации является причиной схватывания [5, 17]. Чем выше дозировка сульфата алюминия, тем больше образуется этtringита, тем быстрее наступает схватывание. В работе [18] начало и конец схватывания цементного теста ($v/c=0.4$), содержащего ≥ 9 % масс. 18-водного сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), составляют соответственно менее 10 и 20 мин, при том, что значения начала и конца схватывания для бездобавочного теста составляют 230 и 310 мин (определение проводилось в соответствии со стандартными методиками). Следует отметить, что при торкретировании, т.е. при машинном способе приготовления и нанесения бетонной смеси, эффективность ускорителя выше, чем при ее ручном замесе (приготовлении) [19]. В первом случае ускоритель распределяется в бетонной смеси более равномерно, в то время как при ручном приготовлении быстрая потеря подвижности смеси создает помехи для тщательного перемешивания.

Процессы, происходящие при участии сульфата алюминия, оказывают влияние на гидратацию фаз, входящих в состав портландцемента. Особенности этого влияния зависят от дозировки сульфата алюминия, а также от способа изготовления бетона (ручная укладка или торкретирование) [19].

При небольших дозировках (~ 0.5 % масс. в пересчете на Al_2O_3) сульфат алюминия ускоряет гидратацию силикатных фаз цемента и фазы C_3A , что в совокупности со структурирующим действием этtringита способствует повышению прочности цементного камня по сравнению с прочностью контрольного бездобавочного камня [14, 15, 18].

Не вполне ясно, как в присутствии сульфата алюминия ведет себя гипс, выполняющий функцию регулятора гидратации фазы C_3A в составе

портландцемента. По одним данным, гипс выполняет эту функцию менее активно, поскольку сульфат ионы из сульфата алюминия являются более доступными для образования фазы этtringита [3]. В этих условиях гидратация фазы C_3A протекает с высокой скоростью с образованием продуктов пластинчатой морфологии (AFm) и это, собственно, может быть причиной быстрого схватывания. Однако по другим данным [2], гипс сохраняет контроль над гидратацией C_3A в присутствии сульфата алюминия; следовательно, ее роль в быстром схватывании не является существенной.

Присутствие сульфата алюминия в высоких дозировках, обеспечивающих быстрое схватывание (~1.5 % масс. в пересчете на Al_2O_3), в то же время замедляет гидратацию цемента [14, 15]. Согласно предположению авторов [15], интенсивное образование этtringита существенно сокращает объем свободного пространства, доступного для продуктов гидратации основных фаз цемента, а также создает дефицит воды в порах, необходимой для гидратации.

Иного мнения придерживаются авторы [14]; замедление гидратации силикатных фаз цемента, наблюдаемое ими в случае высокого содержания алюмосульфатной добавки, они связывают с образованием алюмосиликатного геля, блокирующего силикатные фазы цементного клинкера. Образование нестабильной, исчезающей со временем, аморфной фазы (геля), содержащей алюминий в координации 4, установлено с помощью метода твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al [14, 18].

Следствием замедления гидратации цемента в присутствии высокого содержания алюмосульфатного ускорителя является отставание роста прочности в позднем возрасте по сравнению с бездобавочным цементом [14]. При этом ранняя прочность (1 сут) остается выше контрольной, но ниже прочности камня с более низкими дозировками ускорителя.

1.3 Влияние сульфатов железа II и III на гидратацию портландцемента

Сульфат железа (II) в дозировках, составляющих десятые доли процентов, используется в составе портландцементов в качестве добавки, восстанавливающей Cr(VI), опасный для здоровья человека, до Cr(III) [20]. Кроме этого, многочисленными работами показана его эффективность в качестве восстановителя в составе цементных систем, применяемых при рекультивации территорий и земель, загрязненных хлорорганическими соединениями [21].

В работе [22] было изучено влияние высоких передозировок FeSO_4 (до 10% от массы цемента) на гидратацию. Авторы отмечают быстрое образование большого количества этtringита в цементном тесте с этой добавкой и снижение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по сравнению с бездобавочным образцом (рисунок 5), при введении FeSO_4 в цементное тесто отмечено скопление кристаллов этtringита.

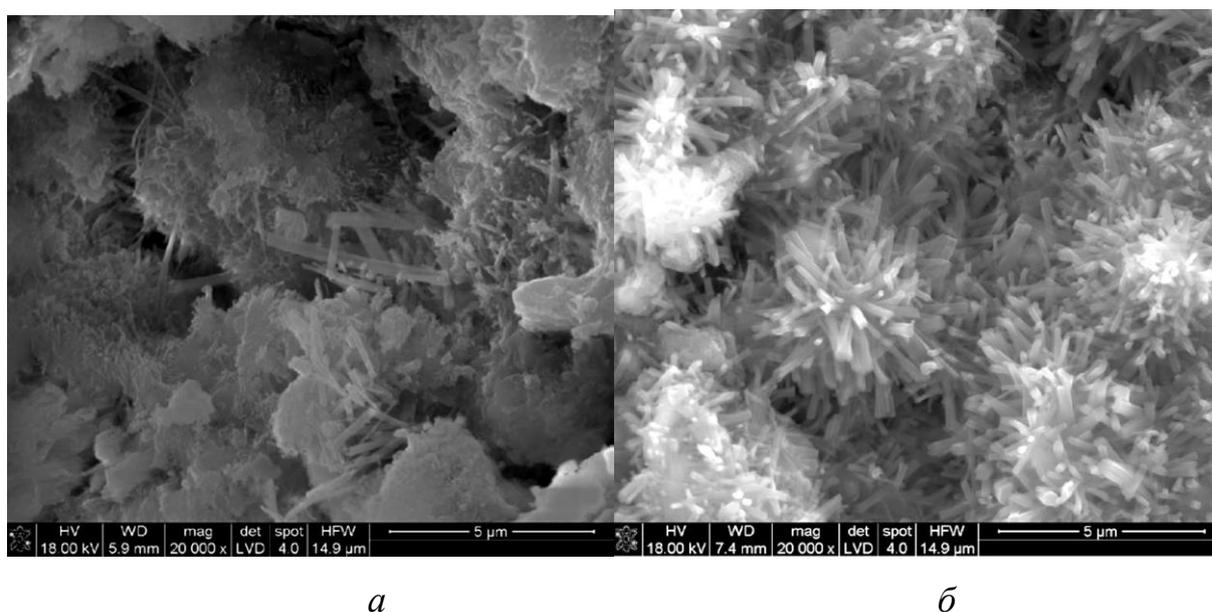


Рисунок 5 – Микроструктура цементного камня без добавки (а) и с 5% FeSO_4 (б) [22]

В работе [23] показано, что 7-водный гидрат сульфата железа сокращает сроки схватывания цементного теста, но его эффективность в качестве ускорителя схватывания снижается с увеличением дозировки. При этом

прочность образцов цементного камня, содержащего (1–5) % масс $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в возрасте 1 сут практически равна 0, но в возрасте 28 сут она уже соответствует контрольным показателям. Замедленный набор прочности в ранний период авторы объясняют замедлением гидратации портландцемента (ПЦ) вследствие образования малопроницаемого слоя $\text{Fe}(\text{OH})_2$ вокруг зерен цемента. Очевидно, этот слой не может быть стабильным и разрушается в последующий период.

В работе [22] также отмечается, что при дозировках выше 1% сульфат железа замедляет гидратацию цемента – тем в большей степени, чем выше дозировка FeSO_4 - и соответствующим образом снижает прочность цементного камня. При малых дозировках FeSO_4 (до 1%) прочность камня может достичь контрольных показателей (т.е. прочности бездобавочного цементного камня) в поздний период гидратации.

Сульфат железа (III) влияет на характеристики цемента не столь радикально, как FeSO_4 [23]. Как ускоритель схватывания, он проявляет себя умеренно и лишь при высоких дозировках. Низкие дозировки сульфата железа (III) снижают раннюю прочность цементного камня (вероятно, как и в случае FeSO_4 , по причине замедления гидратации), однако при высоком содержании $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ разупрочняющий эффект проявляется в меньшей степени, по всей видимости, вследствие уплотнения структуры цементного камня новообразованиями.

Сульфат железа (III) используется в составе добавок-ускорителей [24–26], в том числе для торкретирования [27, 28] и зачастую совместно с алюмосодержащими ускорителями [29]. При этом сульфат железа (III) имеет вспомогательное значение, придавая процессу схватывания более управляемый характер, что положительно сказывается на свойствах затвердевшего бетона [29, 30]. Кроме этого, сульфат железа (III) встречается в составе противоморозных добавок [31], используется в качестве добавки, вводимой в цементные составы с целью кольматации пор, уплотнения структуры, повышения ее непроницаемости [32].

1.4 Влияние солей алюминия и железа на устойчивость портландцементных материалов к факторам химической коррозии

1.4.1 Щелоче-кремнеземная реакция

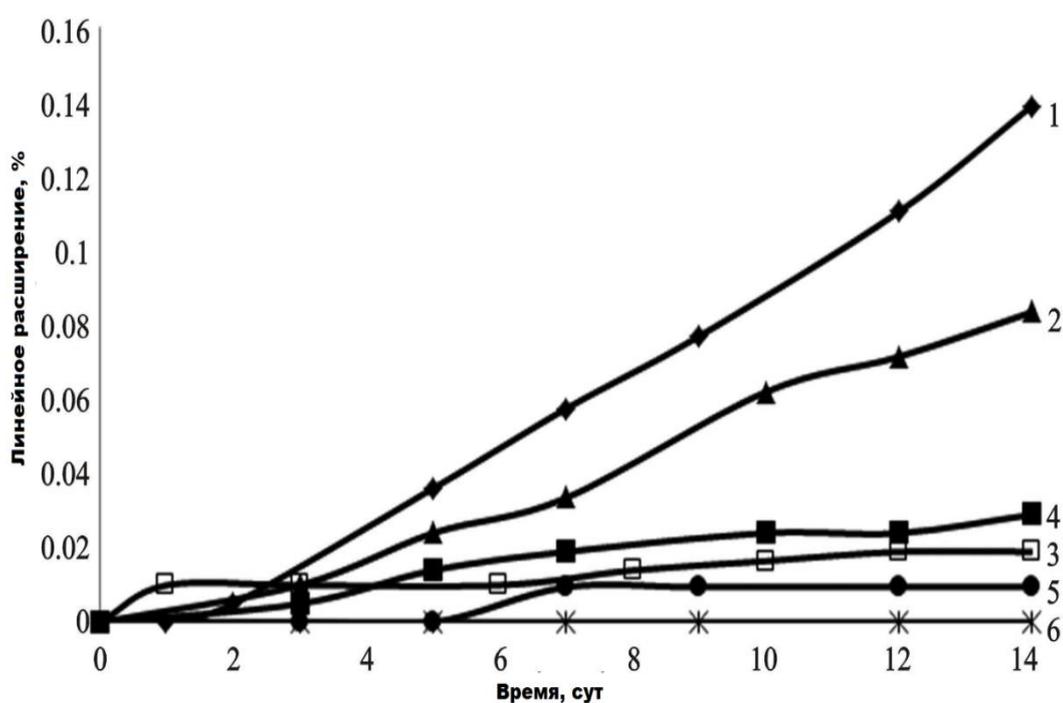
Щелоче-кремнеземная реакция является распространенным видом деструктивных процессов, происходящих в портландцементном бетоне при участии определенных видов кремнеземсодержащих заполнителей [33, 34]. Щелоче-кремнеземная реакция приводит к развитию объемных деформаций, появлению трещин в теле бетона и зачастую способствует развитию других коррозионных процессов, приводящих к более серьезным повреждениям вплоть до полного разрушения конструкции (рисунок 6).



Рисунок 6 – Типичный характер повреждений, вызванных щелоче-кремнеземной реакцией [35]

Исследования, выполненные в работах [23,36-38] с применением стандартизованного ускоренного метода испытаний, свидетельствуют, что добавки сульфатов алюминия и железа (II,III) способны эффективно подавлять

деструктивные деформации цементно-песчаных растворов, обусловленные щелоче-кремнеземными реакциями. Данные, представленные на рисунке 7, показывают, что указанные соединения эффективно сдерживают развитие линейных деформаций цементно-песчаных растворов с реакционноспособным заполнителем в условиях, стимулирующих протекание ЩКР. Выраженное ингибирующее действие этих соединений объясняется химическим связыванием свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, коагуляцией поровой структуры цементного раствора образуемым при этом этtringитом и другими продуктами, снижением pH поровой жидкости.



1 — без добавки; 2-6 — с добавками: 2 — $\text{Al}(\text{OH})_3$, 3 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 4 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$ (0,5/0,5%), 5, 6 — 1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно (дозировки приведены в пересчете на Al_2O_3)

Рисунок 7 - Линейное расширение растворных образцов с реакционноспособным заполнителем в 1М NaOH (80 °С) в зависимости от времени: [23]

Результаты упомянутых публикаций находятся в соответствии с результатами других авторов. Так, в монографии [39] приводятся сведения, что соединения железа ингибируют ЩКР. В работе [40] было показано, что

предварительная обработка реакционноспособных видов кремнезема раствором сульфата алюминия замедляет процесс их растворения в растворе NaOH.

Тем не менее, чаще всего в исследованиях использовались приемы и методы, которые не соответствуют обычным условиям эксплуатации бетона. В связи с этим, полученные данные нуждаются в подтверждении более надежными методами, в которых предусмотрены условия воздействия на образцы, в большей степени соответствующие действительности.

1.4.2 Образование вторичного этtringита и сульфатная коррозия

В процессе эксплуатации бетонной конструкции могут создаваться условия, благоприятные для кристаллизации вторичного этtringита (высококальциевого гидросульфоалюмината) в теле бетона. Образование этtringита в крупных порах и пустотах не представляет опасности. Однако рост кристаллов этtringита в мелких порах цементного геля сопровождается появлением так называемого «давления кристаллизации» и, соответственно, значительных внутренних напряжений, нередко даже превышающих прочность на растяжение самого бетона. Следствием этих процессов является появление трещин, развитие объемных деформаций, снижение прочности, разрушение бетонной конструкции. Условия, благоприятные для кристаллизации этtringита, создаются, например, при поступлении сульфат-ионов в тело бетона извне – с грунтовыми водами, различными техногенными стоками, и т.д. (рисунок 8). Благоприятным для образования этtringита является и наличие в теле бетона избыточного количества алюмо- и серусодержащих компонентов (в составе цемента, заполнителей, минеральных и химических добавок). Такой вид деструктивных процессов в бетонных конструкциях имеет широкое распространение и известен, как сульфатная коррозия [33].

При использовании алюмосульфатных ускорителей в бетонную смесь вводятся сульфаты в количестве до (1-1.5)% в пересчете на SO_3 и ионы алюминия в количестве (1-2)% (в пересчете на Al_2O_3) от массы цемента, что в принципе повышает риск развития сульфатной коррозии [3]. Вопрос о том, насколько применение ускорителей на основе сульфата алюминия на самом деле может быть сопряжено с развитием сульфатной коррозии, в настоящее время не имеет однозначного ответа.



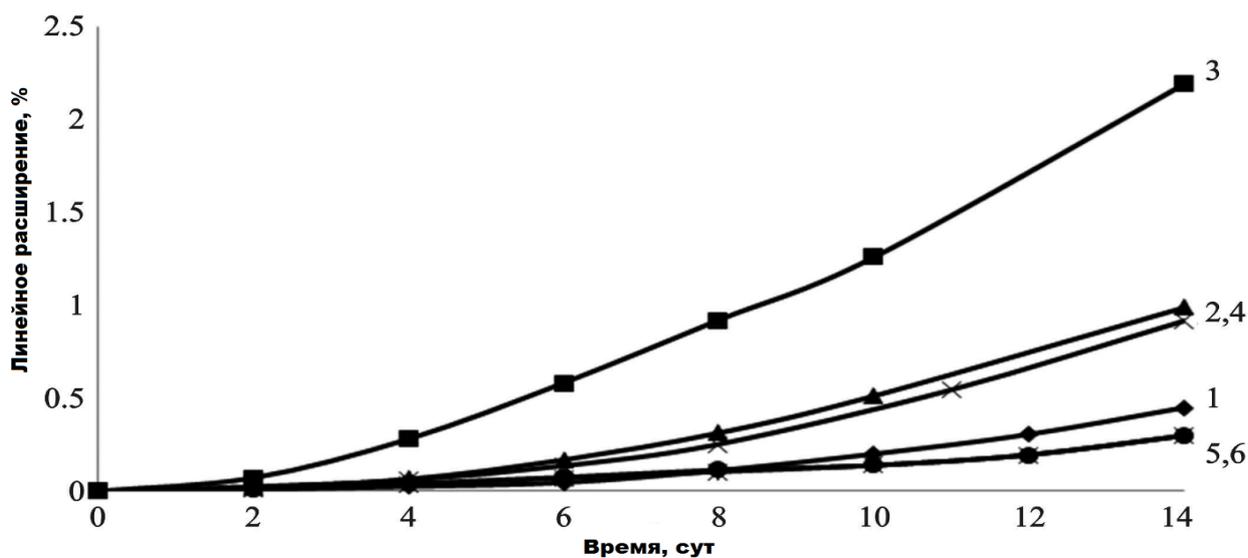
Рисунок 8- Бетонные балки, в течение 7 лет находившиеся во влажной, богатой сульфатами, почве (шт. Калифорния, США) [41]

Это обусловлено рядом причин, среди которых: 1) сульфат алюминия оказывает сильное влияние на реологические свойства растворной или бетонной смеси, в результате чего бетон, изготовленный машинным способом (торкрет), по своим характеристикам может существенно отличаться от бетона ручной укладки; 2) условия, создаваемые в лабораторных стандартизованных методах определения сульфатостойкости, как правило не соответствуют реальным условиям эксплуатации бетона [42].

В связи с этим можно сделать вывод, что результаты испытаний цементной композиции на сульфатостойкость, полученные в лабораторных условиях, занижают ее реальную сульфатостойкость в естественных условиях эксплуатации. Поэтому положительный результат, полученный лабораторным путем, вообще говоря, вполне может гарантировать удовлетворительную долговечность бетона при воздействии на него сульфатной среды извне в

процессе эксплуатации. Также следует отметить, что количество опубликованных исследований, посвященных этой проблеме, невелико.

В работах [23,37] показано, что алюмосодержащие добавки способствуют развитию сульфатной коррозии, которая сопровождается деструктивными деформациями расширения (рисунок 9). Это обусловлено тем, что часть ионов алюминия из добавки-ускорителя входит в состав фаз, в дальнейшем участвующих в образовании вторичного этtringита или достаточно легко предоставляющих ионы алюминия для этого в условиях воздействия сульфатных сред. К таким фазам относятся фазы типа AFm (моноссульфоалюминат и гидроалюминаты кальция), а также гель C-S-H, в составе которого может находиться значительное количество ионов алюминия в 4-координированном состоянии.



1 – без добавки; 2 – $Al(OH)_3$, 3 - $Al_2(SO_4)_3$ 4 - $Al_2(SO_4)_3/FeSO_4$ (0.5/0.5%), 5,6 - 1% $Fe_2(SO_4)_3$ и 0,5 % $Fe_2(SO_4)_3$ соответственно (дозировки приведены в пересчете на Al_2O_3)

Рисунок 9 - Линейное расширение растворных образцов с алюмо- и железосодержащими добавками в зависимости от времени: [23]

1.5 Карбонизация и коррозия арматуры

Коррозия арматурной стали является одной из основных причин преждевременного разрушения железобетонных конструкций (рисунок 10).

При нормальной эксплуатации стальная арматура в бетоне находится в пассивированном состоянии, которое обеспечивается наличием на ее поверхности сплошной непроницаемой оксидной пленки. Коррозия арматуры развивается в том случае, когда нарушается сплошность оксидного слоя на ее поверхности, появляются незащищенные участки металла и становятся возможными электрохимические реакции окисления-восстановления [34, 43, 44].



Рисунок 10– Разрушение железобетонного элемента мостовой конструкции, вызванное коррозией арматуры (причина коррозии – карбонизация защитного слоя бетона, проникновение хлоридов) [45]

К факторам, способствующим развитию электрохимической коррозии арматуры, относятся: снижение pH поровой жидкости бетона, защищающего арматуру, ниже 11.5 (это становится возможным в результате карбонизации

бетона или прямого выщелачивания из его структуры $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и щелочных соединений); свободный доступ кислорода и влаги к арматуре (через поры, трещины или повреждения в защитном слое бетона); доступ к арматуре хлорид-ионов. Таким образом, наличие малопроницаемого, плотного слоя бетона достаточной толщины, окружающего арматуру, служит ей надежной защитой.

К сожалению, публикации, посвященные влиянию бесщелочных ускорителей (сульфатов алюминия и железа) на устойчивость арматурной стали в составе железобетона к электрохимической коррозии, отсутствуют. Отсутствуют также специальные статьи, посвященные изучению влияния этих веществ на карбонизацию самого бетона, хотя в общем известно, что скорость распространения фронта карбонизации в бетоне тем выше, чем меньше в нем содержание свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [33]. Наличие последнего в достаточном количестве сдерживает проникновение CO_2 вглубь бетона за счет его химического связывания в CaCO_3 . По этой причине, например, бетон на основе цемента с минеральными добавками в большей степени подвержен карбонизации, чем бетон на бездобавочном цементе при прочих равных условиях. Можно предположить, что влияние сульфатов алюминия и железа, химически связывающих $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в эттрингит, в отношении карбонизации окажется подобным действию минеральных добавок.

Таким образом, вопрос о влиянии сульфатов железа и алюминия на карбонизацию бетона и коррозию арматуры, и о том, насколько сильно это влияние зависит от дозировки этих добавок, вводимых в состав бетона, требует специального изучения.

Выводы по Главе 1

1. Соединения алюминия и железа все шире используются в качестве ускорителей схватывания для бетонов машинных способов укладки: торкретбетонов и бетонов для 3D-печати. Вместе с тем, систематические исследования влияния этих соединений на долговечность цементных композиций и их устойчивость к отдельным факторам, судя по литературным данным, до сих пор не проводились. Имеются отдельные публикации о влиянии этих соединений к определенным факторам химической коррозии.

2. Установлено, что сульфаты алюминия и железа снижают деструктивное действие щелоче-кремнеземной реакции между реакционноспособными заполнителями и щелочами, содержащимися в бетоне или поступающими в него извне. Однако эти сведения основаны на результатах ускоренных методов и требуют дальнейших исследований с привлечением долгосрочных методик.

3. Установлено, что сульфат алюминия, в отличие от сульфатов железа (II,III), способствует интенсивному развитию сульфатной коррозии цементных материалов; признаками сульфатной коррозии являются образование вторичного этtringита в испытуемых образцах и наблюдаемые при этом линейные или объемные деформации, приводящие в дальнейшем к образованию глубоких трещин и разрушению.

4. В литературе отсутствуют сведения о влиянии бесщелочных ускорителей - сульфатов алюминия и железа - на устойчивость арматурной стали в составе железобетона к электрохимической коррозии, а также на скорость карбонизации и выщелачивания бетона.

ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА НА ПРОТЕКАНИЕ ЩЕЛОЧЕ-КРЕМНЕЗЕМНОЙ РЕАКЦИИ

2.1 Фазовые превращения в цементных композициях с добавками сульфатов алюминия и железа в ходе ускоренных испытаний к воздействию щелочей

Физико-химические испытания устойчивости цементных растворов, бетонов и их отдельных компонентов к определенным видам коррозионных воздействий с помощью ускоренных методов позволяют получить соответствующую информацию в относительно короткие сроки. Вместе с тем температурный режим и среда, создаваемые при диагностике ускоренными методами, влияют на фазово-химические превращения в испытуемых образцах; эти превращения могут протекать совершенно иначе, чем в обычных условиях эксплуатации растворов и бетонов. Вследствие этого результаты ускоренных испытаний не всегда имеют высокую предсказательную точность. Для лучшей оценки степени достоверности результатов, получаемых ускоренными методами испытаний, важно иметь представления об особенностях фазовых и химических изменений, происходящих в испытуемых образцах.

Все вышесказанное можно отнести к диагностике цементных растворов и бетонов в отношении прогнозирования развития в них деструктивной щелоче-кремнеземной реакции (ЩКР) по ускоренной методике, описанной в ГОСТ 8269.0-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний». Вероятность ЩКР достаточно высока в материалах на основе портландцемента, содержащих определенные виды заполнителей и источники растворимых щелочей [34]. Эта реакция может являться одной из причин преждевременного разрушения бетонной конструкции.

Ранее на основании результатов ускоренных испытаний было установлено, что компоненты бесщелочных добавок-ускорителей — сульфаты алюминия и железа, — достаточно широко используемые в настоящее время, являются также эффективными ингибиторами деформаций, возникающих вследствие протекания ЩКР [37]. Установлено, что указанные соединения участвуют в образовании фазы этtringита (AFt) на самых ранних стадиях гидратации, активно связывая при этом портландит (Ca(OH)_2) [23,37]. В принципе это может служить объяснением, в том числе, ингибирующего действия данных добавок на деструктивные процессы, сопутствующие развитию ЩКР. Действительно, образование этtringита дополнительно уплотняет структуру, при этом связывание Ca(OH)_2 , принимающего участие в ЩКР, должно затруднять протекание последней. Между тем необходимо учитывать, что в ускоренных испытаниях используются повышенные температуры (80 °С) и высокощелочная среда, в которой выдерживаются растворные образцы (1М NaOH); в этих условиях этtringит и другие фазы цементного камня не всегда могут сохранять стабильность [46, 47]. Однако более детальные сведения о том, как в ходе ускоренных испытаний изменяется первоначальный фазовый состав образцов с добавками сульфатов алюминия и железа, отсутствуют.

В данном разделе исследованы фазовые превращения в цементных тестах и в цементно-песчаных растворах с добавками сульфатов алюминия и железа в ходе ускоренных испытаний на их устойчивость к воздействию щелочной среды по ГОСТ 8269.0—97.

2.1.1 Фазовые превращения в цементных тестах

В работе использовались следующие основные материалы: портландцемент ЦЕМ I 42.5 Н, ГОСТ 31108—2016 («Осколцемент»); алюминия сульфат 18-гидрат, «чда» (далее $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$);

железа (III) сульфат 9-гидрат, «хч» (далее $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$); натрия гидроксид, «чда».

Образцы цементного теста приготовлены смешиванием цемента и воды при В/Ц 0.4. При приготовлении образцов с добавками сульфатов последние предварительно растворяли в дистиллированной воде затворения (кристаллогидратную воду, вносимую добавками, учитывали в расчетах состава образцов). Добавки использовали в дозировке 6.5 % масс. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и 5.4 % масс. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; эти дозировки соответствуют концентрации сульфат-иона 0.01 моль/100 г цемента.

Образцы теста в виде пластин толщиной около 3 мм после их изготовления, в соответствии с условиями ускоренной методики ГОСТ 8269.0-97, выдерживали 1 сут в условиях 100 %-й влажности при 20 °С (над водой), затем 1 сут в воде при 80 °С, после чего их хранили в 1М NaOH при 80 °С. Общая продолжительность испытаний составила 14 сут. От образцов отбирались пробы (примерно по 2—3 г) через 1, 2, 3, 6 и 14 сут после их приготовления, т. е. соответственно перед погружением в воду, перед погружением в раствор NaOH, через 1 сут выдерживания в растворе NaOH, а также приблизительно в середине испытаний и после их завершения.

Пробы цементного теста растирались в порошок в агатовой ступке, промывались несколько раз взятым в избытке ацетоном, отфильтровывались на фильтре Шотта при вакуумировании и затем подсушивались на воздухе до исчезновения запаха ацетона. До проведения анализов образцы хранили в герметичных емкостях при температуре минус 18 °С.

Растворные смеси приготовили путем затворения цементно-песчаной смеси (с массовым соотношением цемент: песок, равным 1:2.25) водой при В/Ц 0.4. Добавки сульфатов вводили так же, как и в случае цементного теста.

Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 с использованием излучения Cu K_α в диапазонах $(5 - 85)^\circ 2\theta$ (со скоростью съемки $5^\circ 2\theta/\text{мин}$) и $(5 - 25)^\circ 2\theta$ (со скоростью съемки $1^\circ 2\theta/\text{мин}$).

Термический анализ выполнен на дериватографе Q-1500D (MOM). Съёмки проводились в воздушной атмосфере со скоростью $10^\circ \text{C}/\text{мин}$.

На рисунках (11 – 13) приведены дифрактограммы цемента и образцов цементного теста с добавками сульфатов алюминия и железа, характеризующие фазовый состав образцов на разных этапах ускоренных испытаний.

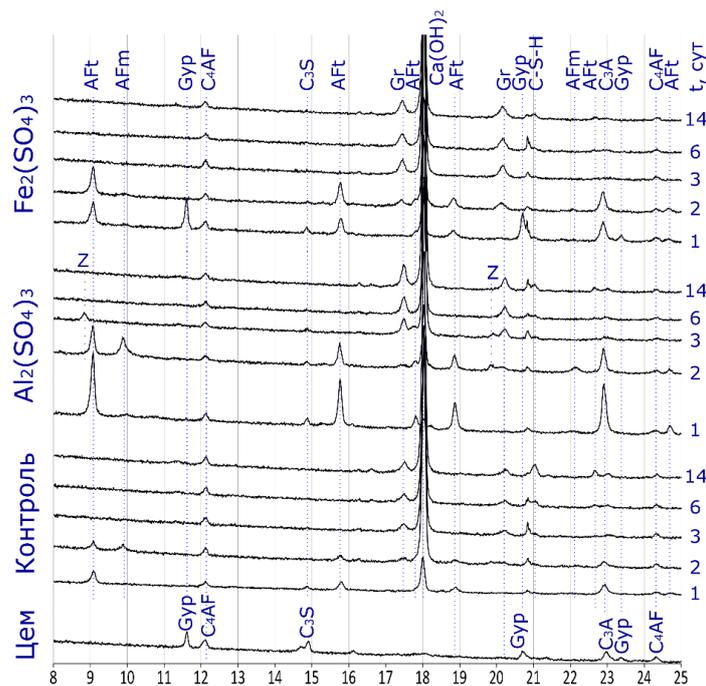


Рисунок 11 – Дифрактограммы цемента (Цем) и образцов цементного теста в возрасте 1 сут без добавки (Контроль) и с добавками: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на различных этапах ускоренных испытаний (скорость съёмки $1^\circ 2\theta/\text{мин}$). Числа справа от дифрактограмм — возраст образцов, сут

[48]

На дифрактограмме исходного портландцемента присутствуют рефлексы силикатных фаз, фаз C_3A и C_4AF , а также гипса (Gyp) (рисунок 11). Во всех образцах цементного теста в возрасте 1 сут появляется этtringит (AFt). В наибольшем количестве он содержится в тесте с добавкой сульфата алюминия, в наименьшем — в контрольном (бездобавочном) образце. Во всех образцах, за исключением теста с добавкой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, гипс к этому

времени полностью прореагировал и вошел в состав этtringита. В образце с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, судя по данным РФА, количество этtringита, образовавшегося к возрасту 1 сут, несколько меньше, чем в образцах с другими добавками; в образце с этой добавкой, наряду с этtringитом образуется гипс (рефлексы последнего на дифрактограмме теста с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ усиливаются по сравнению с рефлексами на дифрактограмме исходного цемента).

На рисунке 12 приведены дифрактограммы цемента и образцов цементного камня в возрасте 1 сут в области, где расположены наиболее интенсивные пики фаз исходного цемента. Судя по имеющимся на них рефлексам силикатных фаз (алита и белита), сульфат железа (III) не влияет на скорость гидратации цемента. Эти данные согласуются с результатами предыдущих исследований [14, 23].

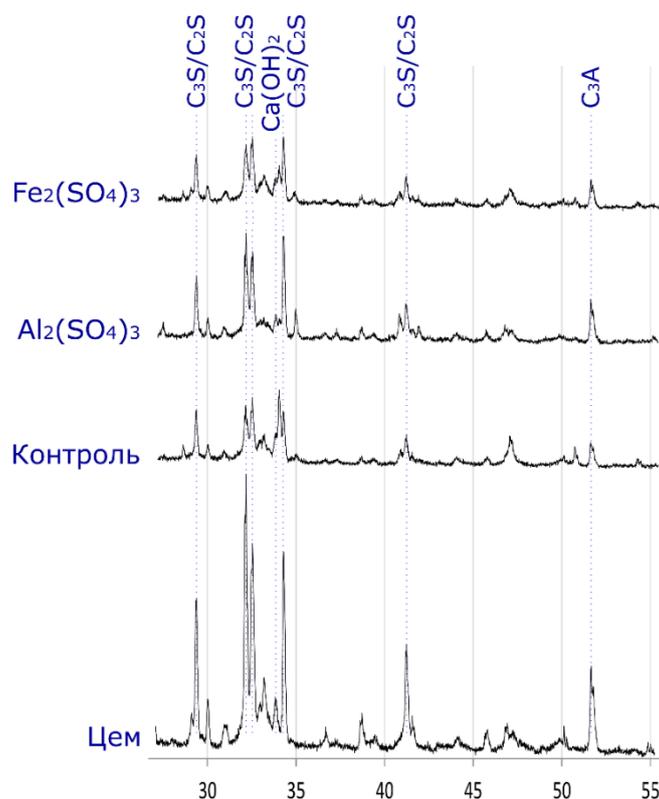


Рисунок 12 – Дифрактограммы цемента (Цем) и образцов цементного теста в возрасте 1 сут без добавки (Контроль) и с добавками: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (скорость съемки $5^\circ 2\theta/\text{мин}$) [48]

Последующая экспозиция образцов в горячей воде стимулирует конверсию этtringита в моносulфоалюминат кальция (фазу AFm) в контрольном образце и в образце с сульфатом алюминия согласно реакции:



На дифрактограммах этих образцов появляется рефлекс моносulфоалюмината и ослабевают рефлексы этtringита (рисунок 11).

Однако в образцах с добавкой сульфата железа признаки конверсии весьма слабы. Возможно, ионы железа оказывают стабилизирующее действие на этtringит в отношении его конверсии в фазу AFm. В то же время повышенная температура стимулирует образование гидрогранатовой фазы (Gr) общего состава $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$ [49, 50], рефлексы которой, пока еще слабые, появляются на дифрактограммах всех образцов.

При дальнейшем выдерживании образцов в 1М NaOH этtringит распадается и, по-видимому, очень быстро. Его рефлексы полностью отсутствуют на дифрактограммах уже через 1 сут пребывания образцов в растворе NaOH. Нестабильной в этих условиях оказывается также AFm-фаза. Одновременно заметным образом усиливаются рефлексы Gr; на основании этого можно полагать, опираясь на литературные данные [14, 50], что Gr является продуктом распада этtringита и фазы AFm. Что касается сульфат-анионов, то, по всей видимости, они поглощаются гелем C—S—H или входят в состав других рентгеноаморфных фаз.

В образце с добавкой сульфата алюминия, судя по данным РФА, в начальный период хранения в растворе NaOH появляется фаза, представляющая собой цеолитоподобный гидрат алюмосиликата натрия/калия состава $Na_2O/K_2O \cdot mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ — на это указывает появление двух характерных рефлексов (Z, около 8,85 и 19,85° 2θ, рис. 11) на дифрактограмме данного образца после 1 сут его выдержки в 1М NaOH. Образованию данной фазы способствует (помимо повышенной температуры

и щелочности) более высокое содержание алюминия в данном образце по сравнению с другими исследуемыми образцами. Однако эта фаза не является устойчивой, поскольку при дальнейшем выдерживании образца в растворе NaOH ее рефлексы исчезают.

Фазовый состав остальных образцов в оставшийся период испытаний не изменяется существенным образом.

Интенсивность рефлексов алюмоферритной фазы на дифрактограммах всех образцов оставалась практически постоянной в течение всего исследуемого периода. Это обусловлено слабой гидратационной активностью фазы C_4AF из-за ее экранирования труднорастворимыми и труднопроницаемыми железосодержащими продуктами гидратации [49].

Остановимся на особенностях образования $Ca(OH)_2$ (портландита) в рассматриваемых системах. Для этого рассмотрим дифрактограммы, приведенные на рисунке 11, в уменьшенном масштабе (рисунок 13), поскольку рефлекс портландита является одним из наиболее интенсивных. Портландит образуется при гидратации силикатных фаз цемента и участвует в образовании этtringита. Данные рисунка 13 показывают, что в возрасте 1 сут содержание $Ca(OH)_2$ меньше всего в образце с добавкой $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, в котором гидратация силикатных фаз протекает наименее активно, а этtringит образуется с наибольшей интенсивностью.

Содержание свободного $Ca(OH)_2$ в образцах в возрасте 1 сут, установленное с помощью дериватографического анализа (по потерям массы в температурном диапазоне 450—500 °C), составляет порядка 6 % масс. в образце с добавкой сульфата железа (III), 8 % масс. в бездобавочном образце и 1,5—2 % масс. в образце с добавкой сульфата алюминия.

Последующее выдерживание образцов в течение 1 сут в воде и в 1M NaOH при 80 °C приводит к возрастанию интенсивности рефлекса $Ca(OH)_2$ во всех образцах, что обусловлено исчерпанием компонентов сульфатных добавок и гипса, между тем как гидратация силикатных фаз цемента, в результате которой высвобождается портландит, в этих условиях протекает с

большой скоростью. После завершения испытаний портландит присутствует во всех образцах.

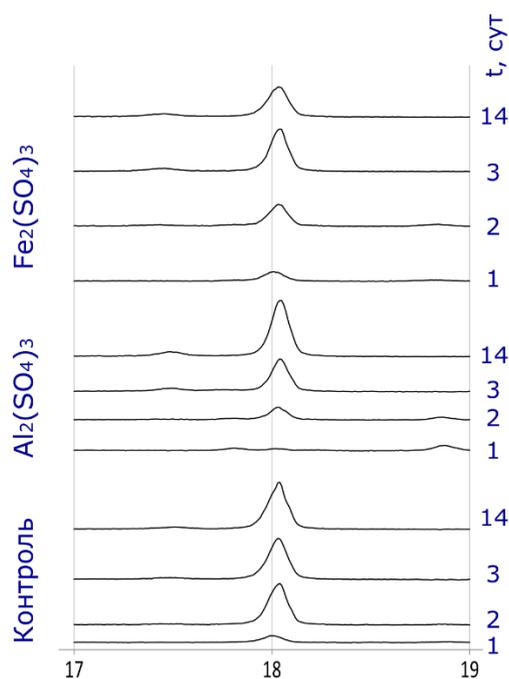


Рисунок 13 – Рефлекс $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на дифрактограммах образцов цементного теста без добавки (Контроль) и с добавками: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Числа справа от дифрактограмм — возраст образцов, сут [48]

2.1.2 Фазовые превращения в цементно-песчаных растворах

В состав заполнителя, обеспечивающего протекание щелочекремнеземной реакции, входили фракционированный кварцево-полевошпатный песок (98 % масс.) и реакционноспособный компонент — измельченное и фракционированное кварцевое стекло (2 % масс.). Фракционный состав компонентов заполнителя был следующим: 1.25—2.5 мм — 27.5 % масс.; 0.63—1.25 мм — 27.5 % масс.; 0.315—0.63 мм — 27.5 % масс.; 0.16—0.315 мм — 17.5 % масс.

Свежеприготовленные растворные смеси заложили в формы-балочки (20×20×100) мм и выдерживали 1 сут в условиях 100 %-й влажности при

температуре 20 °С. Были приготовлены две серии образцов каждого состава — одна для фазового анализа (по одной балочке на один состав), другая — для определения линейных деформаций растворов (по три балочки на один состав). В последнем случае в торцы форм перед укладкой растворных смесей предварительно устанавливали по две накерненные в центре металлические пластинки (реперы), чтобы обеспечить возможность измерения длины образцов.

Образцы-балочки, предназначенные для анализа фазового состава, после распалубливания хранили так же, как образцы теста (1 сут в воде при 80 °С, затем в 1М NaOH при 80 °С). От образцов отбирали пробы через 2 и 14 сут после их приготовления, т. е. перед погружением в раствор NaOH и после завершения испытаний. Для этого из центральной части балочек извлекали небольшие фрагменты путем откалывания.

Образцы, предназначенные для измерения линейных деформаций, после распалубливания также выдержали 1 сут в воде при 80 °С, затем произвели контрольные измерения их длины (предварительно охладив до обычной температуры, не допуская при этом их высыхания). Затем образцы хранили в 1М NaOH при 80 °С, выполняя измерения длины образцов 1 раз в 2—3 дня (использовали прибор для измерения малых деформаций образцов с индикатором часового типа, имеющим цену деления 0.01 мм). В качестве результата принимали среднее арифметическое значение по итогам испытаний двух образцов.

Пробы цементно-песчаных растворов выдерживали в избытке этанола или ацетона 2—3 сут и высушивали при 40 °С в течение 6 ч. Методом сканирующей электронной микроскопии, СЭМ (использовался электронный микроскоп TESCAN VEGA3 с возможностью энергодисперсионного микроанализа) исследовали поверхность проб цементно-песчаных растворов (с предварительным напылением углерода). Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) пробы цементно-песчаных растворов растирали в порошок.

На рисунке 14 приведены дифрактограммы образцов цементно-песчаных растворов, содержащих реакционноспособный заполнитель и добавки сульфатов алюминия и железа после завершения ускоренных испытаний. Видно, что в растворных образцах происходят те же фазовые преобразования, что и в аналогичных образцах цементного теста. Так же как в образцах теста, после завершения ускоренных испытаний во всех растворных образцах отсутствует этtringит и появляется Gr. Интенсивность ее рефлексов на дифрактограммах образцов с добавками выше, чем для контрольного образца. Как и в случае с цементным тестом, это обусловлено более высоким первоначальным содержанием этtringита в образцах с добавками, который оказывается нестабильным в условиях ускоренного метода испытаний и разлагается с образованием Gr.

На дифрактограммах всех образцов присутствует интенсивный рефлекс $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также заметен рефлекс фазы C_4AF . Неотмеченные пики относятся к минералам заполнителя.

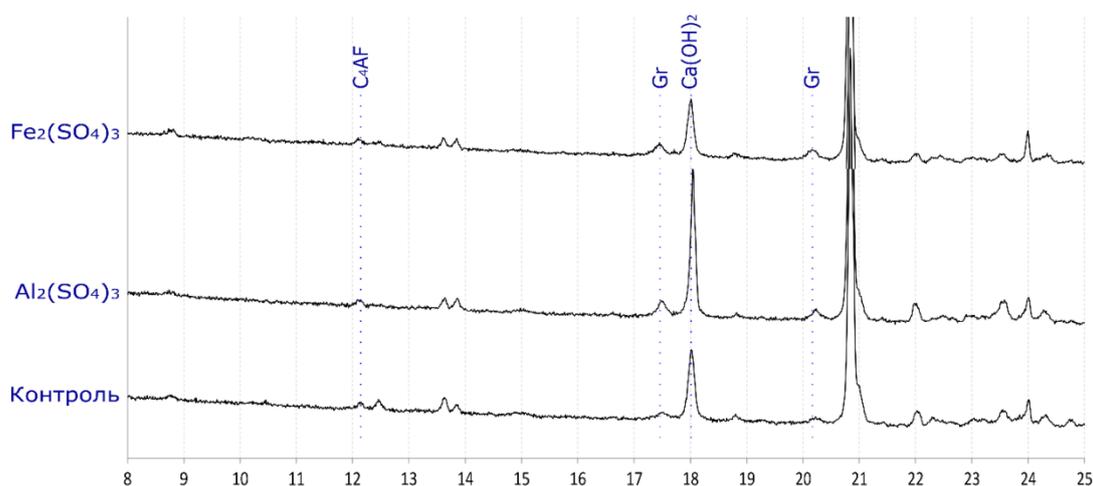


Рисунок 14 – Дифрактограммы цементно-песчаных растворов после завершения испытаний: Контроль — без добавки; с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (скорость съемки $1^\circ 2\theta/\text{мин}$) [48]

На рисунке 15 представлены результаты электронно-микроскопических исследований растворных образцов в возрасте 2 сут (т. е. после выдерживания в воде при 80 °С) и 14 сут (после завершения испытаний).

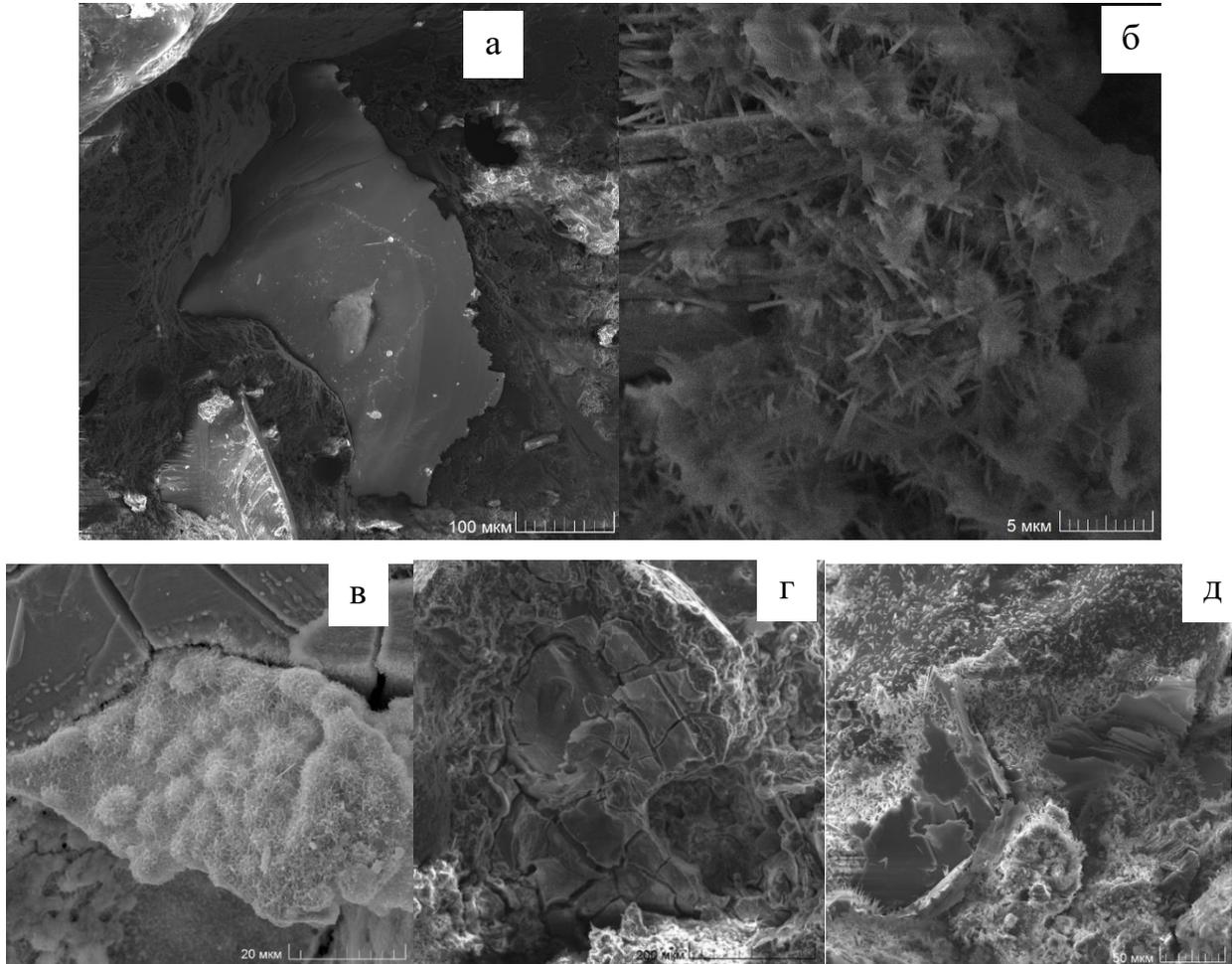
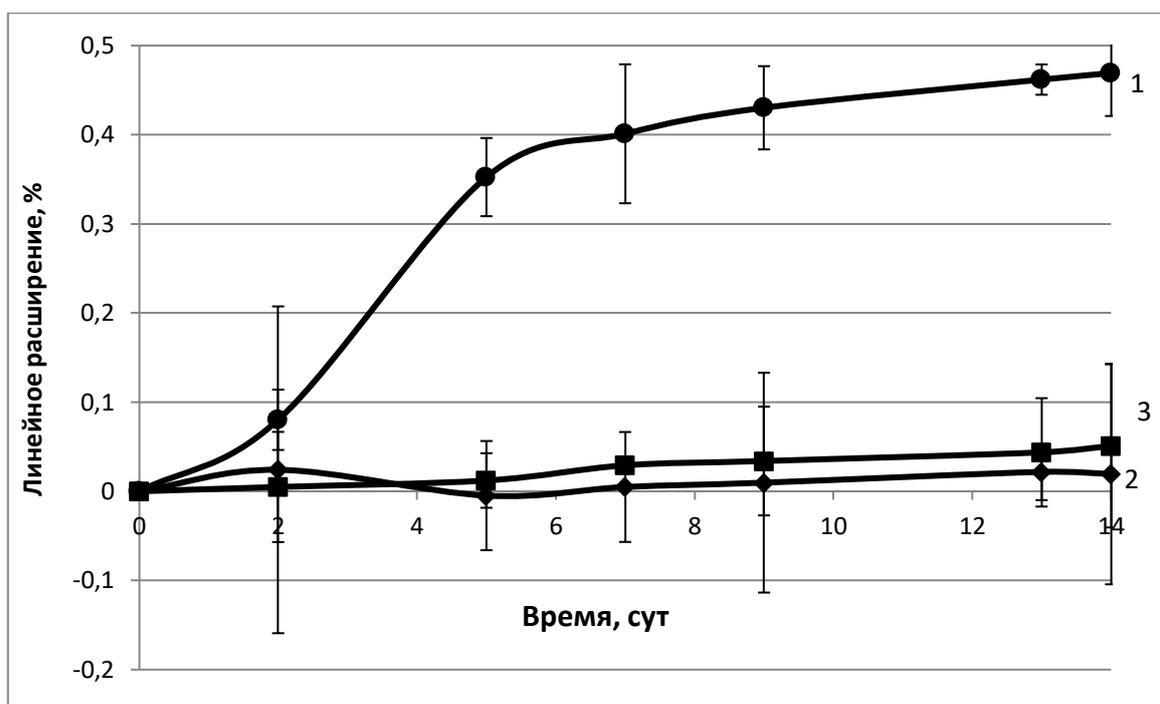


Рисунок 15 – Электронно-микроскопические фотографии цементно-песчаных растворов (а, б — в возрасте 2 сут, до погружения в раствор NaOH; в, г, д — 14 сут, после завершения испытаний): а — частица кварцевого стекла (реакционноспособный компонент заполнителя) в контрольном образце, б — кристаллы этtringита в образце с добавкой сульфата железа (III), в — отложения щелоче-силикатного гидрогеля в контрольном образце, г — разрушенная в результате ЩКР частица реакционноспособного заполнителя в образце с добавкой сульфата алюминия; д — пластинки портландита в образце с добавкой сульфата алюминия [48]

Данные рисунка 15 визуализируют результаты, полученные методом РФА. Исследование растворных образцов с помощью СЭМ позволило обнаружить в контрольном бездобавочном образце после завершения испытаний массивные отложения щелоче-силикатного гидрогеля (ЩСГ, рисунок 15, в). В образцах с добавками подобные скопления ЩСГ, свидетельствующие о таких же глубоких деструктивных изменениях, не обнаружены; однако и в них присутствуют разрушенные и преобразованные частицы заполнителя (рис. 15, г).

Согласно данным энергодисперсионного анализа, оксидный состав ЩСГ (без учета воды) преимущественно представлен Na_2O , CaO и SiO_2 при следующем их содержании (% мол.): в бездобавочном образце Na_2O 14—27, CaO 11—27, SiO_2 55—64; в образце с сульфатом алюминия Na_2O 14—26, CaO 25—50, SiO_2 35—60. Данные пределы приведены на основании результатов анализа ЩСГ в 4—5 точках образцов; возможно, эти пределы на самом деле шире. Соответственно, делать выводы о какой-либо четкой зависимости между наличием добавки в образце и составом ЩСГ пока преждевременно, хотя такая зависимость не исключается. В этом случае способность сульфатов алюминия и железа подавлять деформации расширения (рисунок 16) можно было бы объяснить их влиянием на химический состав ЩСГ и, как следствие, на его физические характеристики, от которых зависят деструктивные свойства ЩСГ. Вместе с тем наличие в образцах других фаз (этtringита и Gr), образование которых стимулируется добавками, также может влиять на динамику развития деформаций образцов. Все эти выводы являются предварительными и требуют дополнительных исследований, в том числе с привлечением долгосрочных методов диагностики ЩКР.



1 – контрольный образец; 2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Рисунок 16 – Зависимость линейного расширения цементно-песчаных растворов от времени в условиях ускоренной методики [48]

2.2 Деструктивные процессы в цементных композициях с реакционноспособным заполнителем в растворах солей натрия (ускоренный метод диагностики ЩКР)

Применение в долгосрочных и ускоренных испытаниях в качестве внутреннего или внешнего источника щелочей NaOH или его 1М-раствора не соответствует реальным условиям эксплуатации рядового бетона. Кроме этого, стандартизованные долгосрочные методы, как правило, предусматривают введение щелочного компонента (NaOH) непосредственно при приготовлении в образцы с водой затворения (ГОСТ 8269.0-97, ASTM C 1293-18). Гидроксид натрия вводят в таком количестве, чтобы общее содержание щелочных соединений в образцах (с учетом щелочей в цементе) в пересчете на Na_2O составило 1,25% (в методах ASTM C 1293-18, RILEM AAR-4.1-2011) или 1,5% (ГОСТ 8269.0-97). Соответственно, при введении растворимых солей многовалентных металлов в качестве добавок в

растворные или бетонные смеси возникает проблема их несовместимости с NaOH: растворение этих добавок в воде затворения совместно с NaOH сопровождается обменными реакциями еще до приготовления цементно-песчаных растворов. В связи с этим, в качестве щелочного компонента необходимо использовать соединения, не вступающие в обменные реакции с добавками.

К настоящему времени выполнено немало исследований, в которых в качестве источников щелочей используются соли и растворы солей щелочных металлов (прежде всего, хлорида и сульфата натрия) [51-57]; их применение уже предусматривается и в некоторых стандартизованных методах [58]. Применение солей в качестве источников щелочей, в большей степени, чем NaOH, соответствует реальной практике, поскольку соли щелочных соединений присутствуют в грунтовой и морской воде, в составе противоморозных добавок и противогололедных препаратов, наконец, в составе портландцемента.

Наибольшее число публикаций посвящено развитию ЩКР в среде растворов хлорида натрия (например, [51-53,56,58]), но есть данные о влиянии на ЩКР и других солей натрия и калия – сульфатов, нитратов, нитритов, ацетатов, формиатов [51,54,55,57]. Установлено, что в растворах солей натрия и калия деформации образцов цементных растворов и бетонов достигают более высоких значений, чем в среде раствора NaOH такой же нормальности (исключение составляет фосфат натрия из-за образования труднорастворимого фосфата кальция) [51,52]. Мнения о значении солей в ЩКР и роли аниона в этих процессах расходятся. В соответствии с традиционной точкой зрения [52,59,60], участие аниона соли в образовании малорастворимых кристаллогидратов должно сопровождаться высвобождением эквивалентного количества ионов OH^- , по мере накопления которых в поровом растворе и повышения pH активизируется растворение реакционноспособных форм заполнителя. При этом образование кристаллогидратов в некоторых случаях может обеспечивать дополнительный

вклад в расширение. С другой стороны, согласно одному из последних исследований [56], присутствие NaCl стимулирует растворение реакционноспособных фаз заполнителя и ускоряет ЩКР; кроме этого, соли усиливают деструктивные свойства щелоче-силикатного гидрогеля [51], замедляя отток силикат-ионов из зоны протекания ЩКР. При этом образование малорастворимых кристаллогидратов при участии анионов соли не имеет принципиального значения в процессе расширения.

По всей видимости, действие солей на самом деле носит комплексный характер, и то, какой из факторов является преобладающим, зависит от конкретных условий - в частности, от того, каким по происхождению является источник соли – внутренним или внешним, или какова природа аниона и какова его концентрация. В работе [56] установлено, например, что показатель pH поровой жидкости цементно-песчаных образцов, выдерживаемых в растворе хлорида натрия, не возрастает, а напротив, снижается из-за диффузии ионов OH^- в раствор; исходное содержание щелочей в цементе при этом практически не влияет на результат, т.е. деформации образцов, изготовленных из низко- и высокощелочного цементов, практически одинаковы. Однако в отсутствие дополнительного поступления щелочей извне содержание щелочей в цементе влияет на деформации расширения.

Таким образом, при изучении проблемы щелоче-кремнеземных реакций и связанных с нею различных прикладных задач с помощью ускоренных и долгосрочных методов испытаний, применение солей натрия в качестве щелочных компонентов в этих исследованиях представляет безусловный научный и практический интерес. В данном разделе будут представлены результаты сравнительных испытаний цементно-песчаных растворов с реакционноспособным заполнителем в растворах NaOH и солей натрия (сульфата, хлорида и нитрата) в условиях ускоренной методики по ГОСТ 8269.0-97 и результаты испытаний эффективности сульфата алюминия в качестве ингибитора щелоче-кремнеземной реакции, обусловленной растворами солей натрия. В разделе 2.3 будут представлены результаты

долгосрочных испытаний ингибирующего действия сульфатов алюминия и железа с применением в качестве щелочного компонента сульфата натрия, вводимого непосредственно в цементно-песчаные растворные смеси с реакционноспособным заполнителем.

Для проведения экспериментальных исследований использовались следующие материалы: портландцемент «Осколцемент» ЦЕМ I 42.5 Н; гранулированный кристаллогидрат сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot \sim 15H_2O$, содержание Al_2O_3 17,1 % масс (марка ALG, «Kemira Oyj»), далее по тексту $Al_2(SO_4)_3$; натрия гидроксид, чда ГОСТ 4328-77 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия»; натрий сернокислый безводный, ч ГОСТ 4166-76 «Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия»; натрий хлористый, хч ГОСТ 4233-77 «Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия»; натрий азотнокислый, хч ГОСТ 4168-79 «Реактивы. Натрий Азотнокислый. Технические условия».

Реакционноспособный заполнитель приготовили в соответствии с п. 2.1.2. Цементно-песчаные растворные смеси приготовили согласно пункту 2.1.2 Дозировка сульфата алюминия составляла 3% от массы цемента (в пересчете на Al_2O_3 - 0.5 % масс). Кристаллогидратную воду, вносимую добавкой, учитывали.

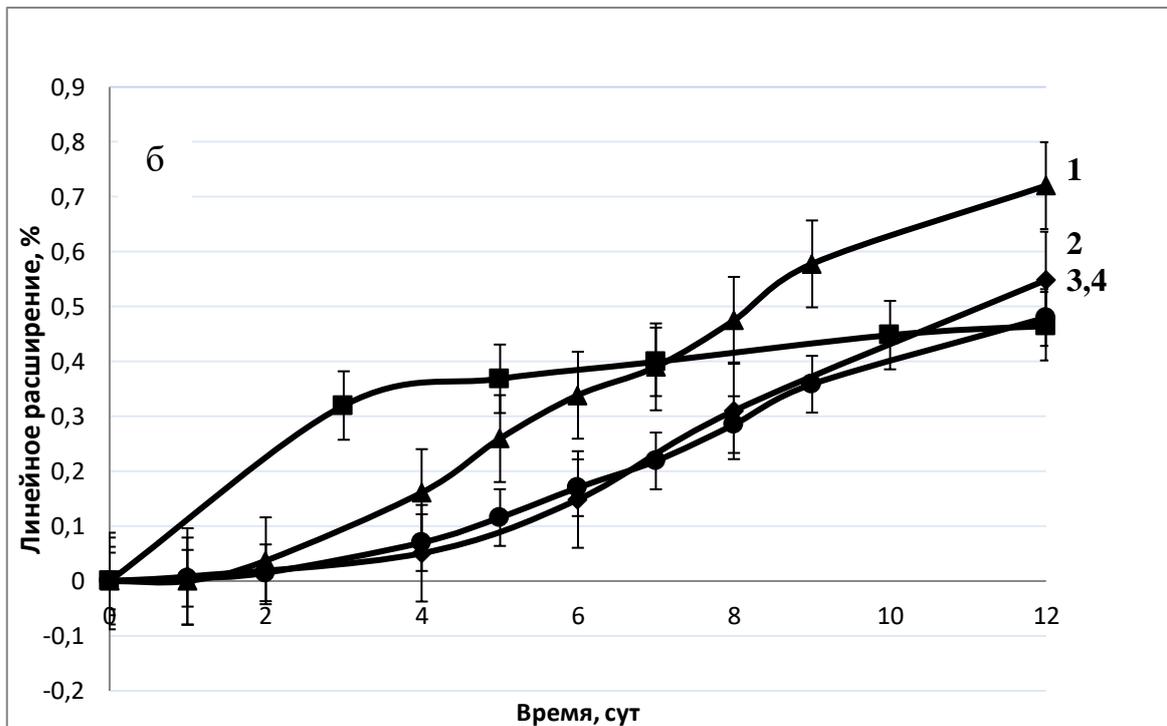
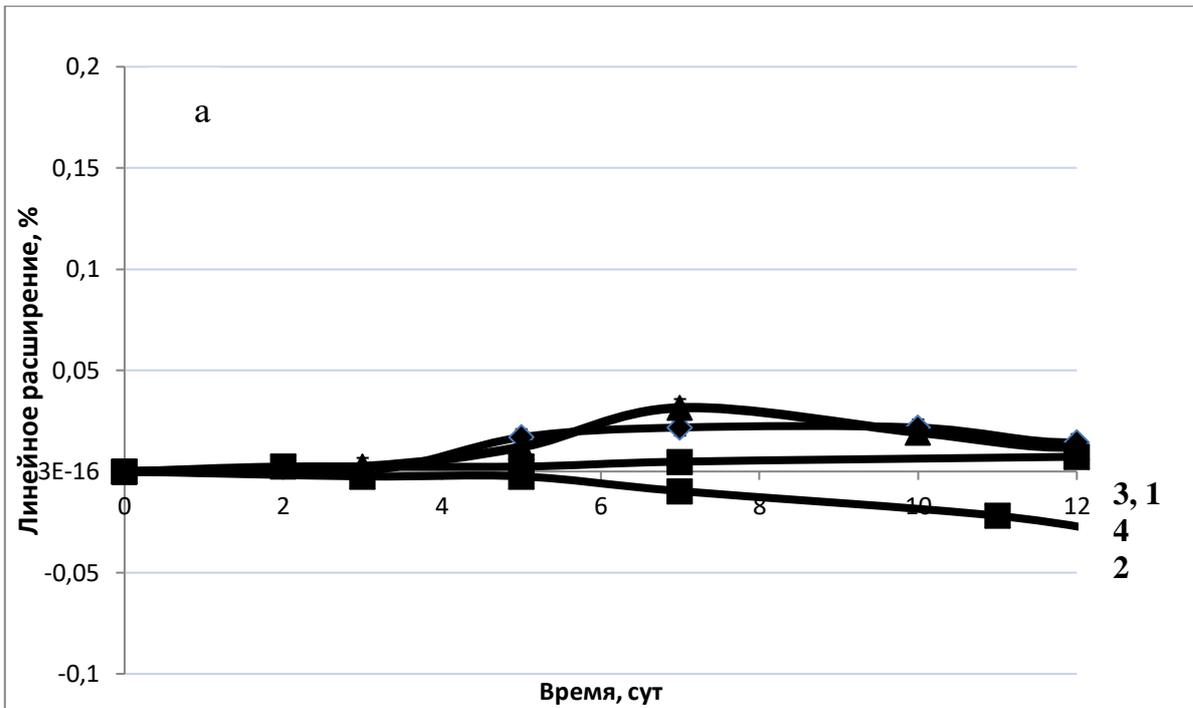
Растворные смеси закладывали в формы-балочки размерами (20×20×100) мм (в которые предварительно установили реперы для контроля деформаций); для каждого состава было изготовлено по восемь образцов. Формы с образцами выдержали 1 сут при 20 °С во влажных условиях (над водой в ванне с гидрозатвором), затем образцы распалубили и хранили 1 сут в дистиллированной воде при 80°С (образцы разного состава хранили в отдельных контейнерах). Затем образцы охладили до 20°С, завернув в полиэтиленовую пленку, и после этого выполнили измерение их первоначальной длины с помощью прибора для измерения малых деформаций (в соответствии с п. 2.1.2). Далее образцы контрольной серии разложили по два в четыре пластиковые емкости с крышками для последующего хранения в

1М-растворе NaOH и растворах NaCl (5,9 % масс), NaNO₃ (8,5 % масс) и Na₂SO₄ (7,3 % масс) при 80°C. Растворы солей имеют концентрацию ионов натрия, эквивалентную 1М NaOH. Отношение объема жидкости к объему образцов составляет $(2,5 \div 3)/1$, расположение образцов горизонтальное. Такую же процедуру выполнили с образцами, содержащими добавку сульфата алюминия, используя для этого отдельные пластиковые емкости. Измерение длины образцов осуществляли каждые двое суток, предварительно извлекая их из растворов и охлаждая до 20°C в полиэтиленовой пленке. Общая продолжительность испытаний составила 14 сут. Испытывали по два образца каждого состава, за результат брали среднее арифметическое значение относительных удлинений образцов. На основании полученных данных строили график зависимости относительного удлинения образцов (в % по отношению к первоначальной длине) от времени.

На рисунке 17 представлено линейное расширение (%) цементно-песчаных образцов-балочек в зависимости от времени экспозиции (сут) в 1 М NaOH и в растворах солей.

Из представленных на рисунке 17 данных видно, что в отсутствие частиц кварцевого стекла (имитирующего реакционноспособные включения кремнезема в заполнителе) образцы практически не испытывают расширения ни в растворе NaOH, ни в растворе солей.

Линейные деформации образцов, содержащих в своем составе кварцевое стекло, в растворе NaOH достигают значений расширения порядка 0,47%, что существенно превышает критическое значение 0,1%, установленное стандартом. Таким образом, введение кварцевого стекла обеспечивает уровень расширения, характерный для заполнителей, обладающих высокой реакционной способностью в щелочных средах.



1 – Na_2SO_4 , 2 – NaCl , 3 – NaNO_3 , 4 – NaOH

Рисунок 17 – Линейное расширение контрольных образцов в 1М NaOH и растворах солей в зависимости от времени: а - без реакционноспособного заполнителя; б – с реакционноспособным заполнителем

В растворах солей расширение образцов с кварцевым стеклом (рисунок 17б) также обусловлено щелоче-кремнеземным взаимодействием, поскольку в

отсутствие реакционноспособного SiO_2 образцы не испытывают деформаций (рисунок 17а). Однако характер развития деформаций в растворах солей и NaOH различный: по сравнению с NaOH , в растворах солей изменение размеров образцов в начальный период (первые 2 сут) происходит менее интенсивно, но в последующий период наблюдается интенсивный рост деформаций. Такой характер развития деформаций в растворах солей согласуется с результатами других авторов [51,52].

Значения деформаций, достигаемых при завершении испытаний, зависят от типа аниона соли. В случае растворов NaCl и NaNO_3 деформации достигают значений порядка 0,5%, т.е. сопоставимых с деформациями в условиях раствора NaOH ; между тем, в растворе сульфата натрия расширение происходит наиболее интенсивно, достигая значений порядка 0.75%.

Кроме этого, стандартизованные долгосрочные методы, как правило, предусматривают введение щелочного компонента (NaOH) непосредственно при приготовлении в образцы с водой затверения (ГОСТ 8269.0-97, ASTM C 1293-18). Гидроксид натрия вводят в таком количестве, чтобы общее содержание щелочных соединений в образцах (с учетом щелочей в цементе) в пересчете на Na_2O составило 1,25% (в методах ASTM C 1293-18, RILEM AAR-4.1-2011) или 1,5% (ГОСТ 8269.0-97). Соответственно, при введении растворимых солей многовалентных металлов в качестве добавок в растворные или бетонные смеси возникает проблема их несовместимости с NaOH : растворение этих добавок в воде затверения совместно с NaOH сопровождается обменными реакциями еще до приготовления цементно-песчаных растворов. В связи с этим, в качестве щелочного компонента необходимо использовать соединения, не вступающие в обменные реакции с добавками.

Учитывая характер кривых, представляется очевидным, что при более длительной продолжительности эксперимента деформации образцов в растворах всех солей должны превысить деформации образцов в растворе NaOH ; об этом свидетельствуют также литературные данные [51,52].

После завершения испытаний в растворах солей, образцы были исследованы методом электронной микроскопии (во вторичных электронах, а также с помощью энергодисперсионного микроанализа). Для проведения электронно-микроскопических исследований после завершения испытаний из образцов выпиливали кубики размерами (10×10×10) мм, высушивали до постоянной массы при 100 °С и на исследуемую поверхность производили напыление углерода; использовался электронный микроскоп TESCAN VEGA3 с возможностью энергодисперсионного микроанализа (ускоряющее напряжение 30 кВ).

Результаты электронно-микроскопических исследований представлены на рисунках (18-20) и в таблице 1. Следует принимать во внимание, что высушивание образцов перед электронно-микроскопическим анализом и условия высокого вакуума, создаваемые непосредственно при анализе, могут повлиять на морфологию и химический состав гидратных новообразований.

В образце, содержащем частицы кварцевого стекла, после экспозиции в растворе NaCl обнаружены характерные признаки протекания щелоче-кремнеземной реакции – образование щелоче-силикатного гидрогеля (участок 2 на рисунке 18) вокруг частиц кварцевого стекла (участок 1 на рисунке 18); гель идентифицирован по морфологическим признакам и химическому составу (таблица 1). Согласно данным энергодисперсионного микроанализа, минеральная часть геля содержит компоненты в следующих молярных соотношениях: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2\text{CaO} \cdot 2.4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Приведенный состав гидрогеля является типичным для продуктов взаимодействия реакционного заполнителя с поровой жидкостью цементного камня [61].

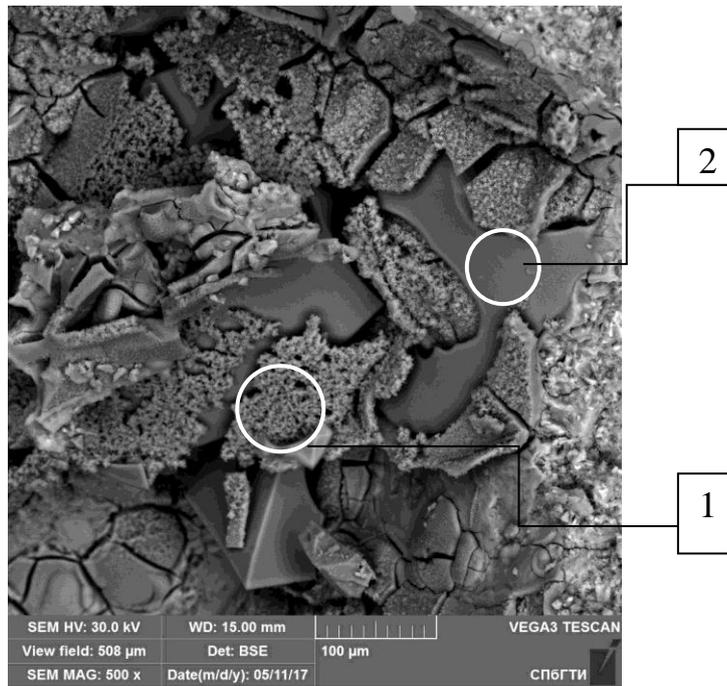


Рисунок 18 - Электронно-микроскопические снимки участков портландцементных растворов с признаками щелоче-кремнеземной реакции. Химический состав участков, обозначенных на рисунке цифрами, представлен в таблице 1

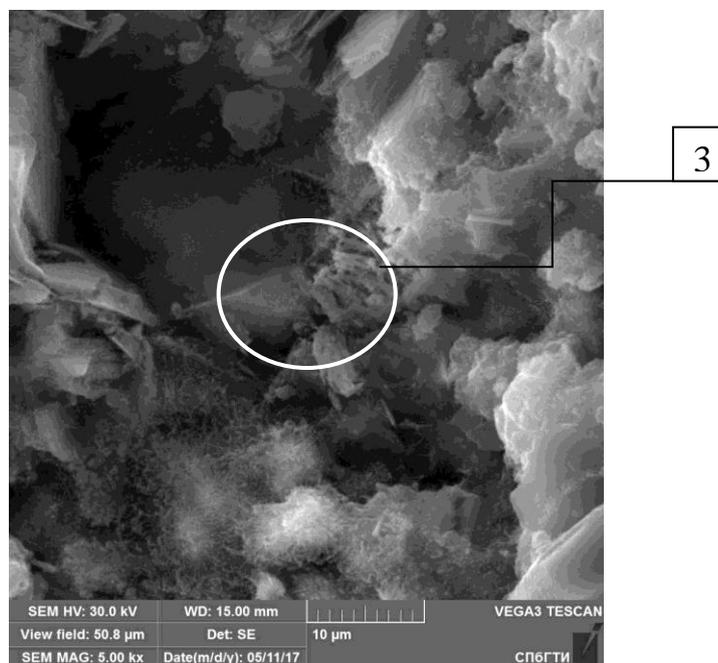


Рисунок 19 – Электронно-микроскопический снимок участка цементно-песчаного раствора с кристаллами соли Кюзеля. Химический состав участков, обозначенных на рисунке цифрами, представлен в таблице 1

В образце, не содержащем реакционноспособного заполнителя, подобные деструктивные проявления обнаружены не были. Таким образом, данные электронной микроскопии подтверждают, что деформации цементно-песчаных растворов с включениями частиц кварцевого стекла в условиях экспозиции в среде раствора NaCl обусловлены образованием щелоче-силикатного гидрогеля из частиц стекла.

Таблица 1 – Результаты энергодисперсионного анализа новообразований, обозначенных цифрами (1,2,3) на рисунках (12,13)

Элемент	Содержание, масс%		
	1 (гель)	2 (стекло)	3 (соль Кюзеля)
O	54,0	61,6	52,6
Ca	3,1	0,7	23,1
Si	24,6	37,3	5,6
Al	-	-	2,1
Na	16,9	-	4,5
Cl	1,1	-	8,6
S	-	-	2,7
Fe	-	-	0,8

Новообразования в виде удлинённых кристаллов на краю поры (участок 3 на рисунке 19), судя по результатам элементного микроанализа, имеют состав, близкий к $C_3(A,F) \cdot 0.5CaCl_2 \cdot 0.5CaSO_4 \cdot 10H_2O$ (так называемая соль Кюзеля). Это согласуется с результатами работы [56], в соответствии с которой в условиях воздействия на цементный гель раствора NaCl гидраты хлороалюминатов кальция образуются замещением сульфат-анионов в эттрингите ионами Cl⁻. Хотя эта реакция сопровождается связыванием OH⁻-ионов и снижением показателя pH, но тем не менее, ЩКР в растворе NaCl

протекает весьма интенсивно, как можно видеть из рисунка 18 (причины этого уже обсуждались выше). В то же время, собственно гидраты хлороалюминатов кальция, образуемые из этtringита, не вызывают деструктивных деформаций в структуре цементных композиций [62].

Результаты электронно-микроскопических исследований образцов, хранившихся в растворе сульфата натрия, представлены на рисунке 20.

На открытых участках образца, в микротрещинах и переходной зоне между цементным гелем и заполнителем отмечены игольчатые новообразования; их элементный состав, установленный энергодисперсионным микроанализом, с учетом процедуры высушивания образцов и с учетом условий, создаваемых в процессе электронно-микроскопических исследований, имеет удовлетворительное соответствие с этtringитом ($C_3(A,F) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Хотя в рядовых бетонах при температуре выше $70^\circ C$ образование этtringита маловероятно, его кристаллизация в условиях высокой концентрации сульфат-ионов, обеспечиваемой раствором сульфата натрия, вполне возможна [62].

Образование этtringита сопровождается не только повышением показателя pH поровой жидкости цементного раствора, но и может быть причиной значительных внутренних растягивающих напряжений («давление кристаллизации»), если кристаллизация происходит в микротрещинах, образованных в результате щелоче-кремнеземного расширения; это усиливает деструктивные процессы, инициированные «щелоче-кремнеземной» реакцией. Этим можно объяснить более высокие конечные значения деформаций образцов в растворе сульфата натрия по сравнению с раствором NaOH.

Предварительные электронно-микроскопические исследования образцов с реакционноспособным заполнителем, хранившихся в растворе нитрата натрия, не обнаружили продуктов, по морфологии и составу близких к сложным соединениям, включающим анионы NO_3^- .

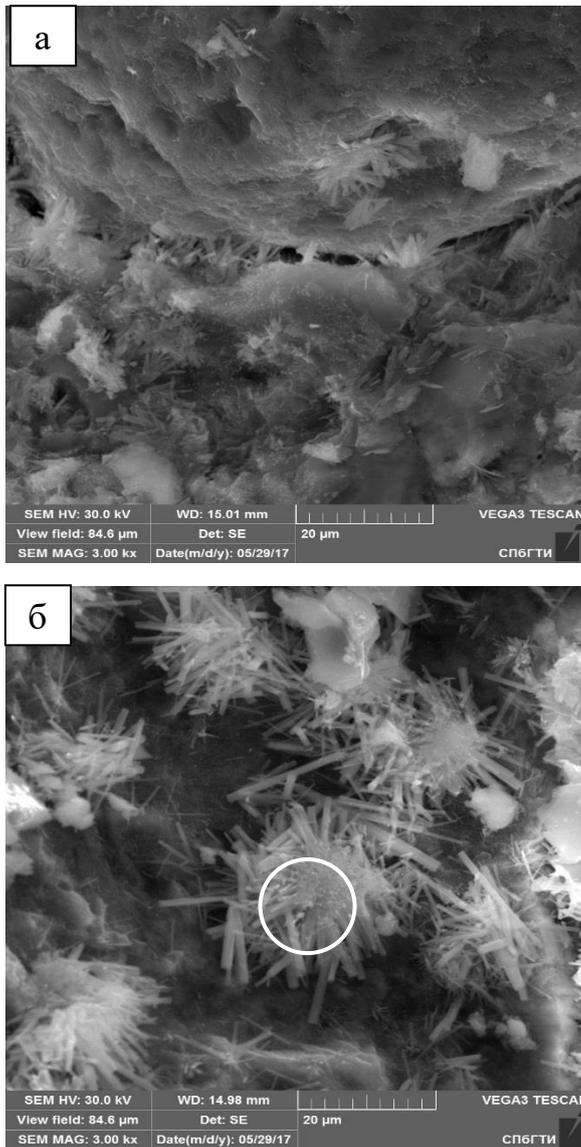
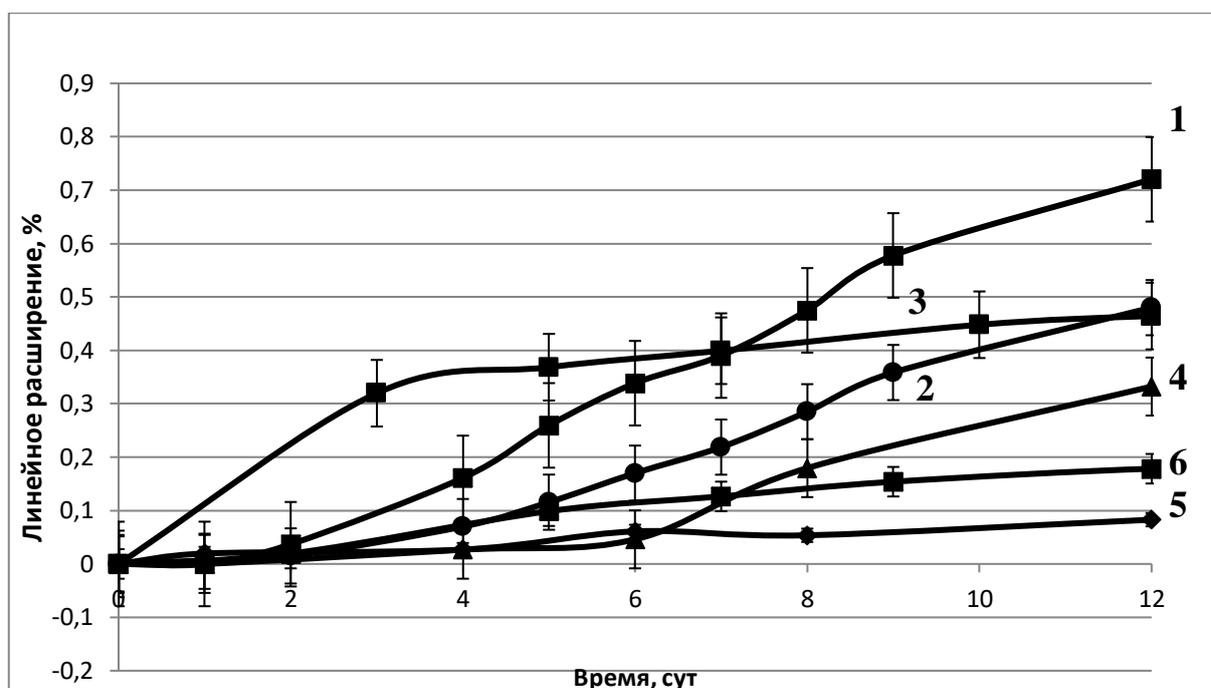


Таблица 2 – Результаты энергодисперсионного анализа новообразований, обозначенных рисунке 14б

Элемент	Содержание, %масс
O	44,53
Al	4,78
Si	1,27
S	12,29
Ca	36,32
Fe	0,81
Сумма	100

Рисунок 20 - Электронно-микроскопические снимки (в вторичных электронах) участков образца с игольчатыми новообразованиями: а – в трещине, б – на открытой поверхности (с результатами энергодисперсионного микроанализа участка, указанного белым кружком)

На рисунке 21 представлены результаты испытаний цементных растворов с реакционноспособным заполнителем и добавкой $Al_2(SO_4)_3$ в условиях ускоренной методики по ГОСТ 8269.0-97 в 1М NaOH, а также в растворах солей натрия. Для сравнения приведены также кривые расширения образцов хранившихся в этих же растворах, не содержащих сульфата алюминия.



Содержание $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, масс %: 1,2,3 – 0% (раствор соли: 1 – Na_2SO_4 , 2 – NaCl , 3 – NaOH); 4,5,6 – 3% (раствор соли: 4 – Na_2SO_4 , 5 – NaCl , 6 – NaOH)

Рисунок 21 – Линейное расширение цементных растворов с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1M NaOH и растворах солей в зависимости от времени [63]

Из рисунка 21 следует, что сульфат алюминия сокращает развитие деформаций у образцов, выдерживаемых не только в среде раствора NaOH , но и в растворах солей. Обращает на себя внимание одинаковая эффективность добавки независимо от источника щелочного компонента – в конце испытаний образцы с добавкой имели в 2,5-3 раза меньшие значения деформаций по сравнению с бездобавочными образцами, выдерживаемыми в аналогичных средах. Кроме этого, можно отметить схожий характер кривых для образцов, содержащих и не содержащих сульфат алюминия, но выдерживаемых в одинаковых средах. По всей видимости, добавка сульфата алюминия замедляет процесс расширения в целом, не оказывая избирательного действия на какие-либо отдельные стадии, обуславливающие процесс расширения. Это указывает на универсальный принцип действия добавки, который заключается в интенсивном образовании этtringита на ранних стадиях гидратации при

участии компонентов добавки, оказывающих кольматирующий (уплотняющий) эффект на поровую структуру.

2.3 Долгосрочные испытания цементных растворов с сульфатами алюминия и железа в качестве ингибиторов щелоче-кремнеземных реакций

Для проведения исследований использовали материалы в соответствии с пунктом 2.1.1 и п. 2.2, в качестве алюминий содержащей добавки использовали $Al_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, содержание Al_2O_3 17,1 % масс (марка ALG, «Kemira Oyj»), далее по тексту $Al_2(SO_4)_3$, реакционноспособный заполнитель в соответствии с п.2.1.2.

При подготовке образцов цементно-песчаных растворов с алюмо- и железосодержащими добавками, предназначенных для испытаний в условиях долгосрочной методики ГОСТ 8269.0-97, в качестве источника Na_2O вместо NaOH использовали эквивалентное количество Na_2SO_4 . Сульфат натрия, в отличие от NaOH, не вступает в обменные реакции с сульфатами алюминия и железа, но при этом взаимодействие между сульфатом натрия и $Ca(OH)_2$ непосредственно в цементном тесте приводит к возрастанию pH до значений, соответствующих эквивалентному количеству NaOH.

При воспроизведении долгосрочной методики ГОСТ 8269.0-97 соотношение цемента, заполнителя и воды для приготовления цементно-песчаных растворов было таким же, как в случае ускоренной методики.

В воде затворения предварительно растворили сульфат натрия в количестве, обеспечивающем содержание Na_2O_e 1.5% от массы цемента с учетом количества щелочей, которые уже содержались в составе цемента (0.7% Na_2O_e , уже содержащийся в цементе), таким образом вводили 0,8 масс% Na_2O_e . Сульфаты алюминия и железа также растворяли в воде затворения. Дозировка сульфата алюминия составляла 6% от массы цемента (в пересчете на Al_2O_3 - 1.0% от массы цемента). Дозировка сульфата железа (III) (железо

(III) сернокислое 9-водное, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, «ч», ГОСТ 9485-74, далее – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) составила 5.4% (в пересчете на Fe_2O_3 такая дозировка является эквиволярной 1 масс% Al_2O_3). Воду, вносимую добавками, учитывали.

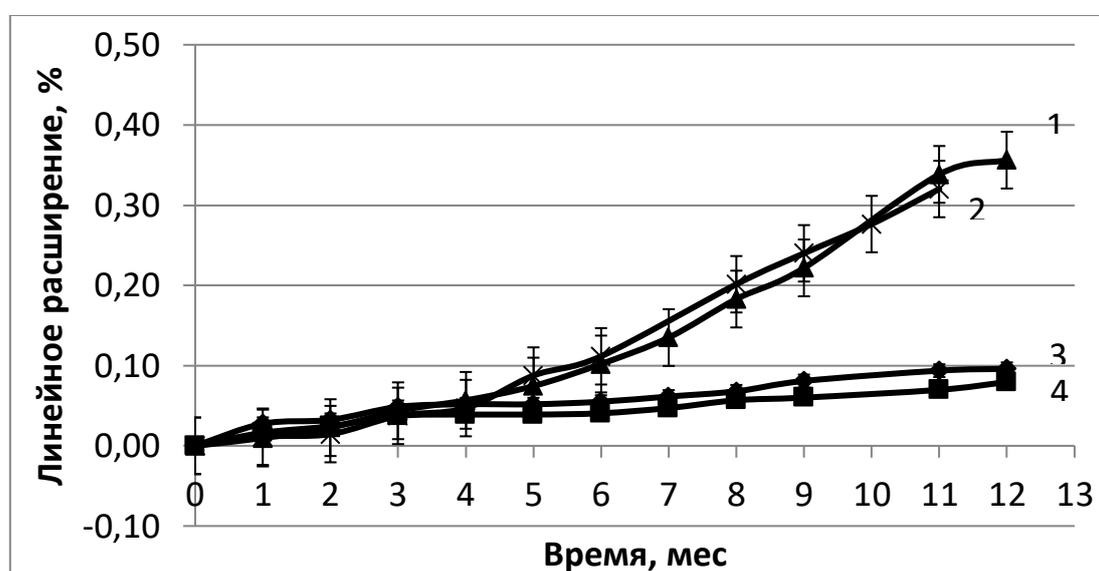
В контрольные образцы, в отличие от образцов, содержащих соли алюминия и железа, в качестве источника Na_2O можно вводить NaOH без опасений, что это вызовет обменные реакции в поровой жидкости растворной смеси. По этой причине были приготовлены две серии контрольных образцов – одна с Na_2SO_4 , другая – с целью сравнения - с эквивалентным в пересчете на Na_2O количеством NaOH (Na_2O_e 0.8% от массы цемента).

Приготовленные растворные смеси заложили в формы-балочки с установленными в них реперами для контроля деформаций. Первые 2 сут образцы в формах хранили в условиях влажности $>90\%$ при $t=(20\pm 2)^\circ\text{C}$. Затем образцы извлекли из форм и далее хранили при $t=(38\pm 2)^\circ\text{C}$ в условиях влажности $>90\%$ 1 сут; после этого произвели начальное измерение длины образцов. Далее образцы хранили в тех же условиях, производя измерение длины образцов 1 раз в месяц после охлаждения до 20°C . Общая продолжительность испытаний составила один год. Испытывали по три образца каждого состава, за результат брали среднее арифметическое значение относительных удлинений образцов. На основании полученных данных строили график зависимости относительного удлинения образцов (в % по отношению к первоначальной длине) от времени.

На рисунке 22 представлены кривые расширения цементно-песчаных растворов в условиях испытаний по долгосрочной методике ГОСТ 8269.0-97.

Из рисунка 22 видно, что вне зависимости от вида щелочного компонента (NaOH или Na_2SO_4), вводимого в растворные смеси, характер линейного расширения во времени контрольных образцов (не содержащих сульфатов алюминия или железа) практически одинаков; в конце испытаний (12 мес) расширение в обоих случаях составляет порядка 0,35%. Образцы с добавками сульфатов алюминия и железа также показывают одинаковый между собой характер расширения.

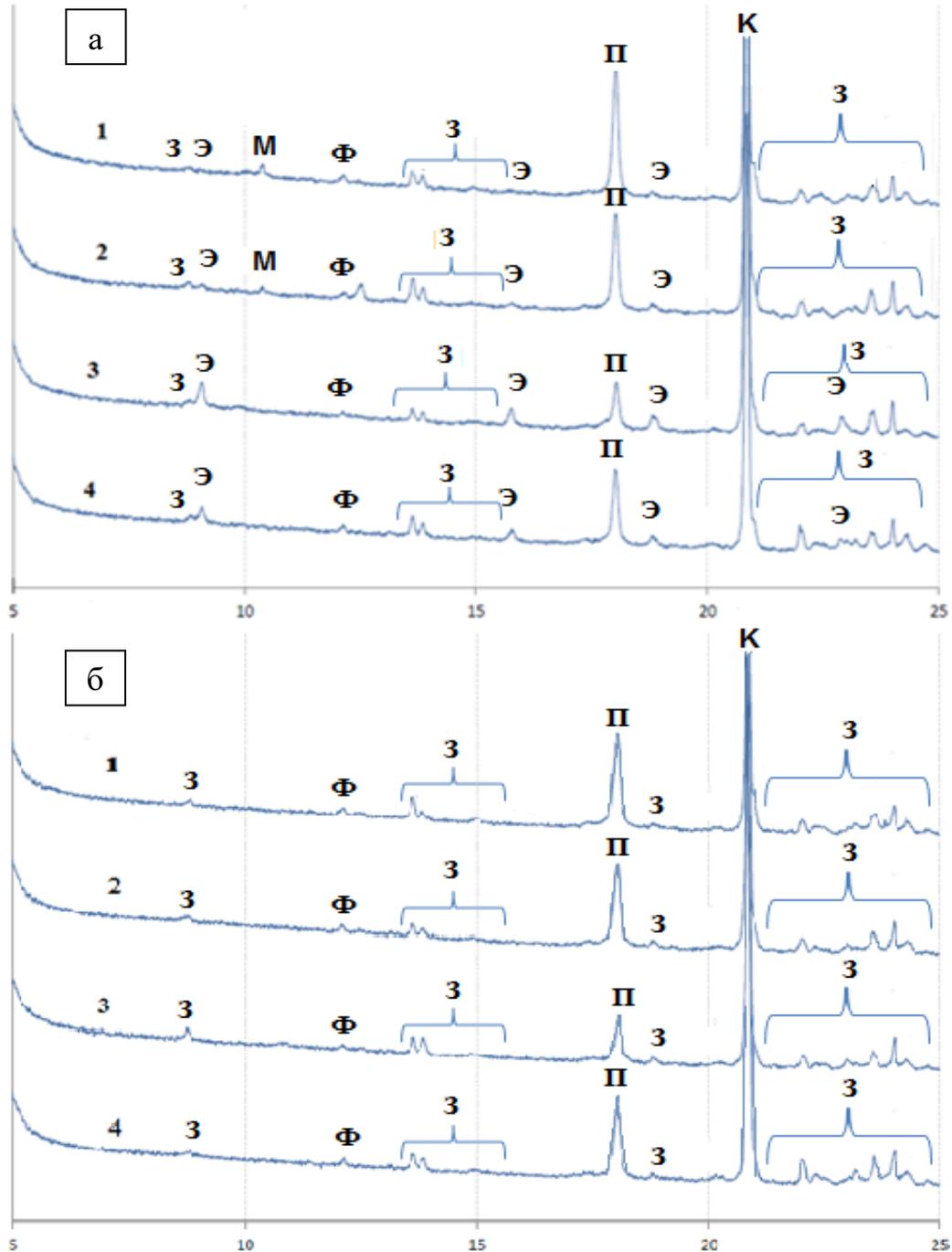
В конце испытаний линейное расширение образцов с добавками сульфата алюминия и железа составляет порядка 0,08%, что в 4 раза меньше по сравнению с контрольными образцами. Это позволяет сделать вывод, что эти добавки практически с одинаковой эффективностью подавляют деструктивное расширение, обусловленное протеканием ЦКР в условиях долгосрочных испытаний. Полученные результаты находятся в согласии с результатами ускоренных испытаний, - как полученных в данной работе (рисунок 16) [64,65], так и полученных ранее. [36,37].



1,2 - контрольные образцы соответственно с NaOH и Na₂SO₄; 3 - Al₂(SO₄)₃, 4 - Fe₂(SO₄)₃

Рисунок 22 – Зависимость линейного расширения цементно-песчаных растворов от времени в условиях долгосрочной (а) и ускоренной (б) методик

На рисунке 23 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм (5-25) °2θ цементно-песчаных растворов после завершения долгосрочных испытаний (для проведения РФА фрагменты образцов каждого из составов были растерты в порошок). На дифрактограммах присутствуют рефлексы кристаллических фаз, входящих в состав цементно-песчаных растворов: этtringита, моносульфоалюмината кальция, портландита, а также минералов заполнителя (кварца, полевых шпатов, слюд).



1 и 2 – контрольные образцы (соответственно с NaOH и Na_2SO_4), 3 и 4 – образцы с добавками сульфатов алюминия и железа (щелочной компонент - Na_2SO_4)

Рисунок 23 – Рентгенограммы образцов после долгосрочной методики испытаний: *а*–без термического воздействия; *б*–выдержанные 20 ч при 110°C

Дифрактограммы на рисунке 23а показывают, что во всех образцах присутствует этtringит. В образцах с добавками сульфатов алюминия и

железа содержание этtringита выше, чем в контрольных образцах, содержащих только NaOH или Na₂SO₄. Исследуемые образцы в порядке убывания содержания в них этtringита можно расположить в следующей последовательности: Al₂(SO₄)₃ > Fe₂(SO₄)₃ > Na₂SO₄ > NaOH. Более высокое содержание этtringита в образце с сульфатом алюминия по сравнению с Fe₂(SO₄)₃, возможно, обусловлено частичным участием ионов железа в образовании других фаз.

Наиболее слабые рефлексы этtringита наблюдаются на дифрактограмме контрольного образца с NaOH в качестве щелочного компонента. При этом, согласно данным дифрактограмм, в этом образце свободный Ca(OH)₂ присутствует в наибольшем количестве. Образцы с добавками сульфатов алюминия и железа характеризуются меньшим содержанием Ca(OH)₂, поскольку он активно связывается в этtringит; меньше всего Ca(OH)₂ – в образце с Al₂(SO₄)₃. Эти данные подтверждаются с ранее высказанным предположением о причине ингибирующего действия этих добавок [36-38], основанном на литературных данных об участии свободного Ca(OH)₂ в образовании деструктивного продукта ЩКР [66].

Моносульфоалюминат кальция (продукт взаимодействия этtringита с алюмосодержащими фазами на поздних этапах гидратации) присутствует только в контрольных образцах. Его отсутствие в образцах с добавками сульфатов алюминия и железа объясняется стабилизирующим действием сульфат-ионов на этtringит.

Дифрактограммы измельченных в порошок образцов были пересняты после дополнительного выдерживания последних при 100 °С в течение 20 ч (рисунок 23 б); в результате сушки до постоянной массы, как видно из рисунка, пропадают рефлексы этtringита и фазы AFm (моносульфоалюмината кальция). Согласно литературным данным, этtringит в составе цементного камня становится нестабильным уже при температурах более (60-70) °С [46, 47,67-70]. В диапазоне (50-100) °С он превращается в почти аморфный метаэтtringит, утрачивая часть структурной воды [46,70].

Количество молекул воды в структуре метаэтрингита соответствует 10-13. При более высоких температурах (110-114) °С или более образуются $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (или ангидрит – в зависимости от условий) и моносulьфоалюминат кальция.

Температурная область устойчивости эттрингита и продуктов его разложения в общем случае определяются многими факторами - окружающей средой, парциальным давлением паров воды, особенностями состава. Отсутствие рефлексов, принадлежащих продуктам термического разложения фаз AFt и AFm, обусловлено либо их рентгеноаморфностью, либо их ассимиляцией в составе продуктов гидратации силикатных фаз [71].

Точно так же, нестабильностью эттрингита, объясняется отсутствие его рефлексов на порошковых дифрактограммах образцов цементно-песчаных растворов после завершения ускоренных испытаний в 1М NaOH при 80°С (выполненных в соответствии с п. 2.1.2) (рисунок 14) и на дифрактограммах цементного камня рисунки 11 – 13.

Таким образом, сочетание повышенной температуры и высокощелочной среды, применяемое в ускоренном методе, приводит к существенным изменениям в составе продуктов взаимодействия компонентов цемента и добавок в процессе испытаний по сравнению с условиями долгосрочного метода (в последнем случае эттрингит и моносulьфоалюминат кальция присутствуют в образцах после завершения испытаний). Несмотря на это, в отношении конечных результатов (по контролю деформаций образцов), свидетельствующих о замедлении ЩКР в присутствии сульфатов алюминия и железа, ускоренный и долгосрочный методы испытаний хорошо согласуются между собой.

Расшифровку рентгенограмм производили в соответствии с литературными данными [72,73].

Чувствительность эттрингита в составе цементного камня даже к весьма умеренному повышению температуры может привести к искажению информации о составе и структуре цементного камня в случае применения

повышенных температур при его подготовке к проведению анализов. Это обстоятельство учитывали при подготовке образцов цементно-песчаных растворов (после завершения долгосрочных испытаний) к электронно-микроскопическим исследованиям, используя вместо высушивания образцов при достаточно высоких температурах более щадящий метод удаления свободной воды путем ее замещения этиловым спиртом (или ацетоном). С этой целью из средней части образцов после завершения долгосрочных испытаний извлекали (путем раскалывания) фрагменты камня размерами примерно (5×5×5) мм, выдерживали 3 сут в избытке этилового спирта, после чего высушивали образцы при 50 °С в течение (6-8) ч.

Следует отметить, что воздействие водоотнимающими жидкостями также оказывает некоторое влияние на состав и морфологию сульфоалюминатных фаз, но это влияние намного менее существенное по сравнению с выдерживанием образцов при высоких температурах [62], кроме этого, следует иметь в виду деструктивное воздействие на образцы глубокого вакуума при их нахождении в колонне электронного микроскопа, а также воздействие на них электронного пучка.

На рисунках 24 – 28 представлены электронно-микроскопические снимки сколов образцов после завершения долгосрочных испытаний.

Следует отметить, что в образцах с добавками сульфатов алюминия и железа скопления кристаллов эттрингита (рисунок 25,26) встречаются гораздо чаще, чем в контрольном образце (рисунок 24а,б). В образцах с добавками легко обнаруживаются участки, на которых кристаллы эттрингита столбчатой морфологии находятся в тесном контакте с пластинчатыми кристаллами Са(ОН)₂ (портландита), рисунок 25. Это можно объяснить тем, что такой эттрингит является продуктом взаимодействия компонентов добавки и портландита.

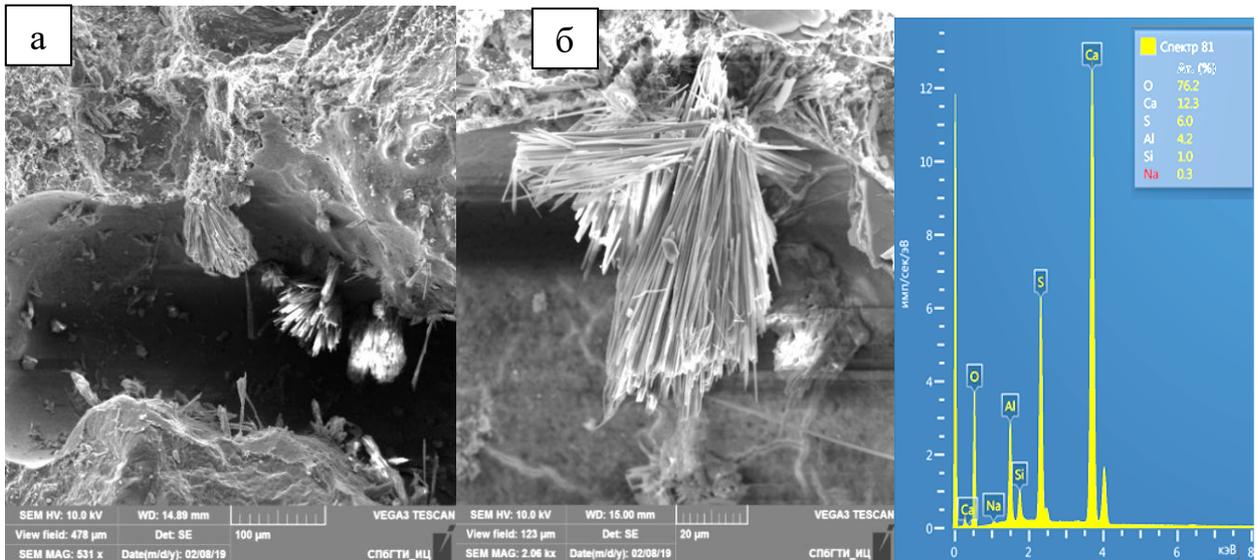


Рисунок – 24 (а,б) – редкие «щетки» из кристаллов этtringита в контрольном образце (щелочной компонент – Na_2SO_4)

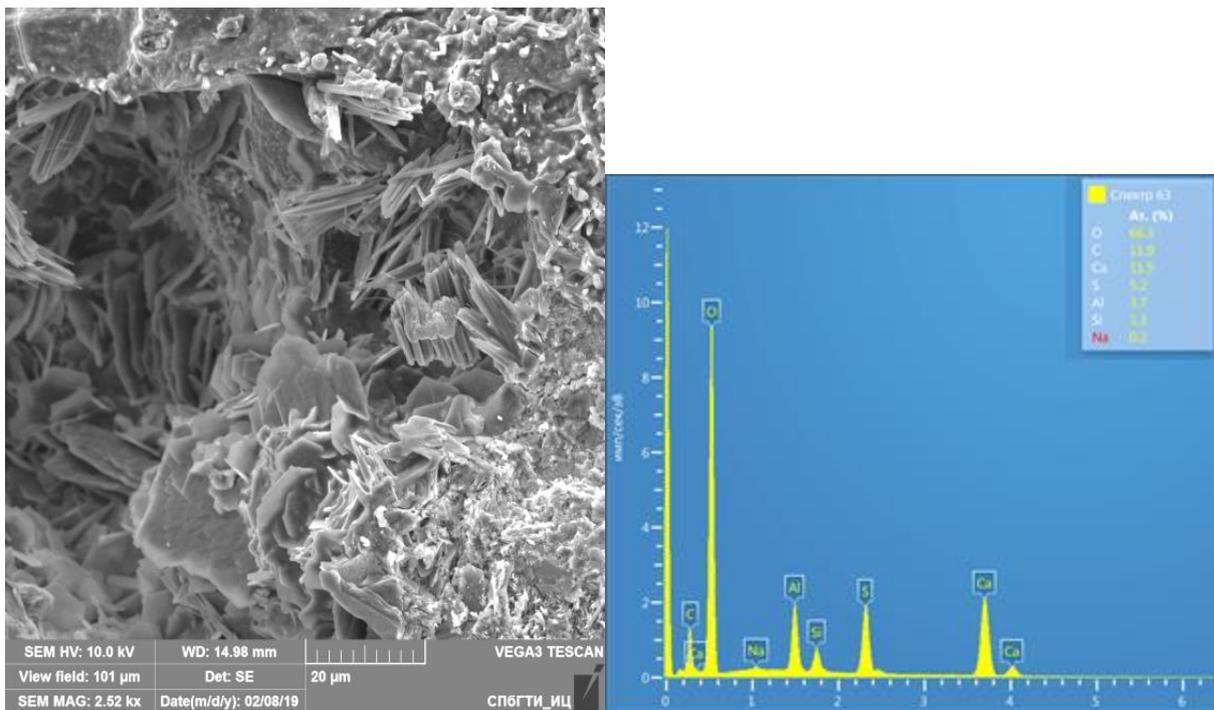


Рисунок – 25 Скопления кристаллов этtringита (в центре) и портландита (кристаллы пластинчатой морфологии внизу справа) в образце с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

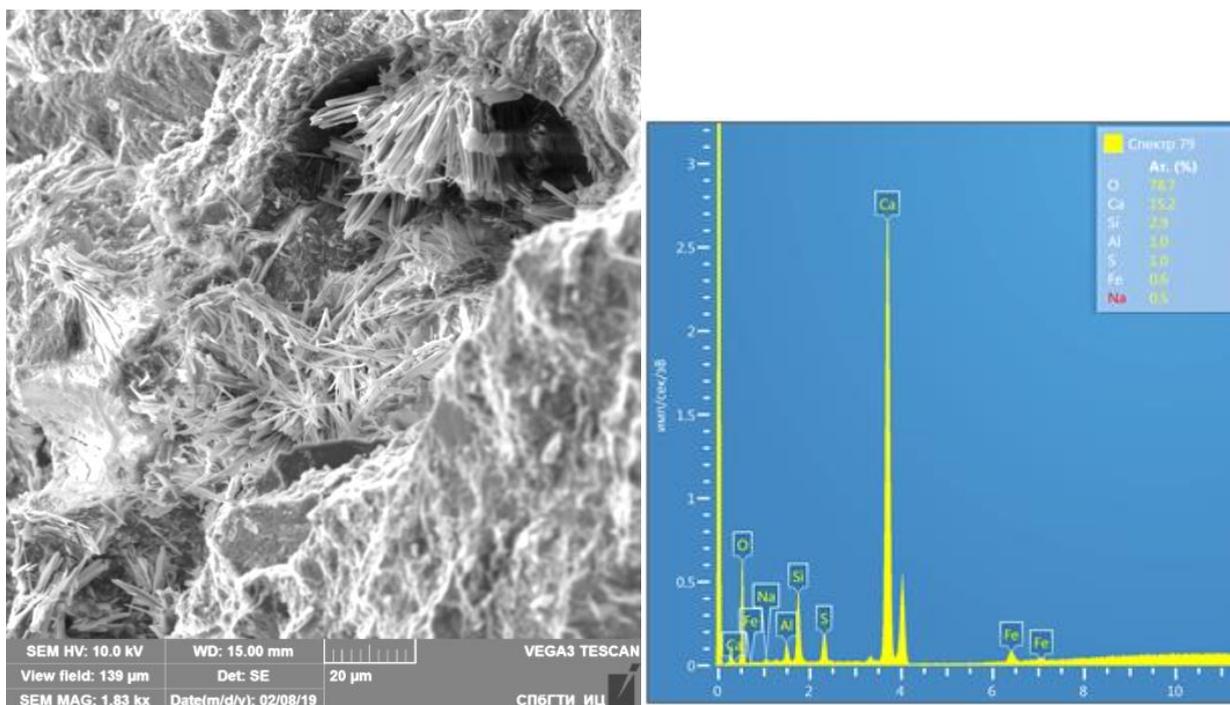


Рисунок 26 – Скопления кристаллов железозамещенного этtringита в образце с добавкой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

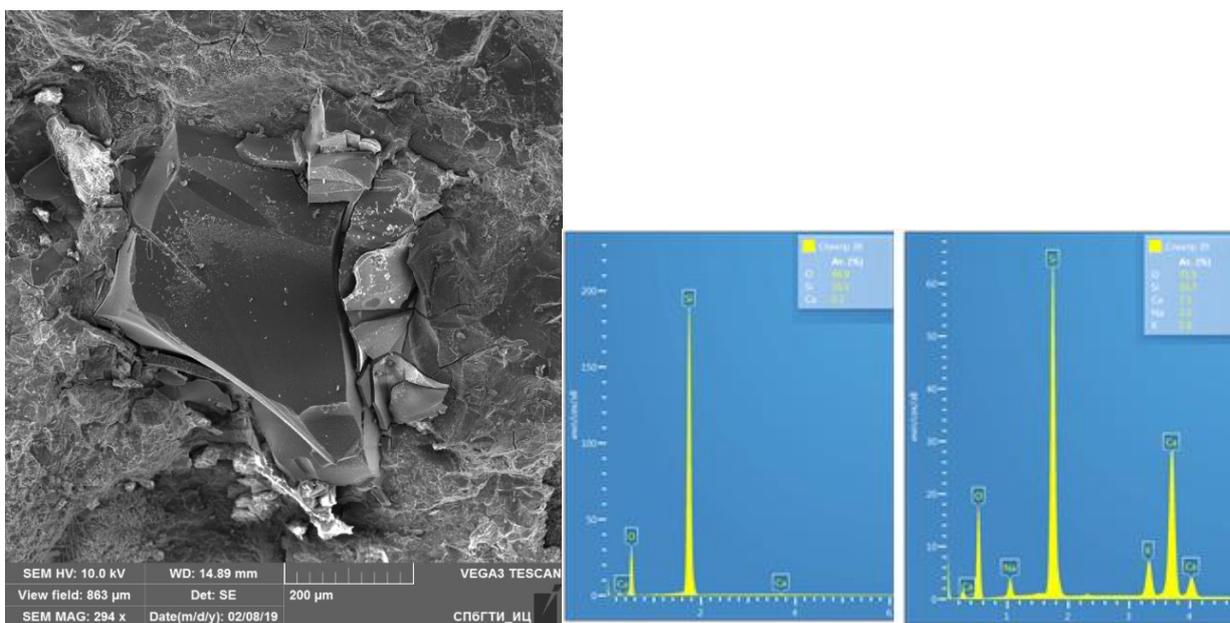


Рисунок 27 – Частицы реакционноспособного заполнителя, разрушенные в результате ЩКР, в контрольном образце

Состав этtringита в образце с добавкой сульфата железа (рисунок 26) по сравнению с другими образцами отличается повышенным содержанием ионов железа, что свидетельствует об активном участии этой добавки в

образовании железозамещенного этtringита; сами кристаллы железозамещенного этtringита характеризуются более мелкими размерами по сравнению с кристаллами этtringита в контрольном образце и образце с добавкой сульфата алюминия.

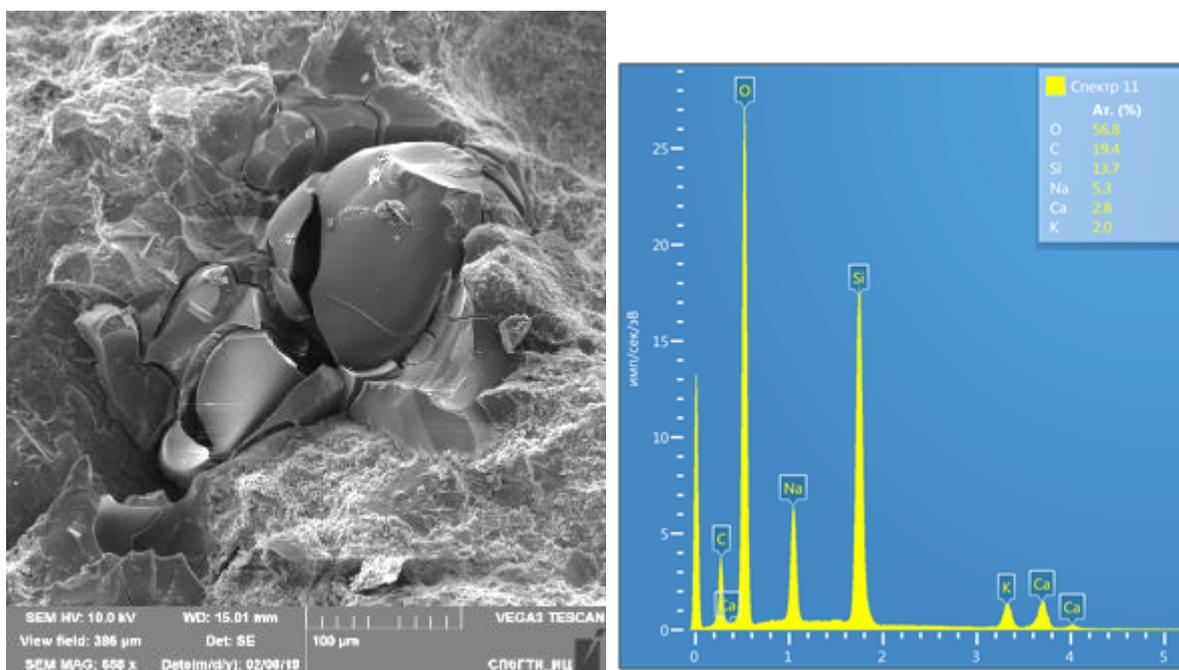


Рисунок 28 – Частицы реакционноспособного заполнителя, разрушенные в результате ЦКР, в образце с добавкой $Al_2(SO_4)_3$

Химический состав кристаллов этtringита в образцах, полученных по результатам энергодисперсионного анализа, достаточно хорошо соответствует стехиометрическому составу ($6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$), и отличается от расчетного, главным образом, меньшим содержанием молекул конституционной воды. Возможно, это объясняется деструктивными процессами, происходящими с кристаллами этtringита при подготовке образцов и последующем их исследовании в СЭМ (обработка этанолом, сушка, вакуумирование, воздействие электронного пучка).

На рисунке 25а частица реакционноспособного заполнителя (кварцевого стекла), обнаруженная в контрольном образце, претерпела частичную деструкцию. Ее центральная неразрушенная часть, по данным

энергодисперсионного анализа (ЭДА), по химическому составу соответствует SiO_2 , т.е. представляет собой неизменное стекло. Растрескавшийся материал периферийной части, имеющий приблизительный химический состав $\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.5\text{K}_2\text{O}\cdot 4.4\text{CaO}\cdot 10.3\text{SiO}_2\cdot 26.3\text{H}_2\text{O}$ (по данным энергодисперсионного анализа), образовался в результате постепенного изменения состава заполнителя в процессе ЩКР, но по всей видимости, это еще не конечный продукт. На рисунке 26 частица реакционноспособного заполнителя в образце с добавкой сульфата алюминия претерпела более существенные изменения и практически целиком превратилась в продукт с приблизительным химическим составом $\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.4\text{K}_2\text{O}\cdot 1.1\text{CaO}\cdot 5.3\text{SiO}_2\cdot 8.8\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, частицы реакционноспособного заполнителя, подвергнувшиеся в большей или меньшей степени деструктивному воздействию ЩКР, присутствуют и в контрольных образцах (рисунок 27), и в образцах с добавками солей алюминия и железа (рисунок 28). Незначительные линейные деформации образцов с добавками по сравнению с контрольными образцами можно объяснить тем, что образуемый в результате разрушения частиц заполнителя продукт в образцах с добавками в силу особенностей своего химического состава создает меньшие внутренние напряжения по сравнению с продуктом, образуемым при разрушении заполнителя в контрольном образце.

Выводы по главе 2

1 Сульфаты алюминия и железа (III) участвуют в фазовых превращениях в составе портландцементных композиций в процессе гидратации; результаты этих превращений оказывают влияние на устойчивость цементных растворов и бетонов к воздействию щелочей, сульфатов, углекислого газа, а также на коррозионную устойчивость арматурной стали в составе растворов и бетонов.

2 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ эффективно подавляют деструктивные щелоче-кремнеземные реакции в цементных составах с реакционноспособным

заполнителем как в условиях ускоренных, так и долгосрочных испытаний. Результаты испытаний по двум этим методам находятся в хорошем соответствии друг с другом, несмотря на существенные различия в происходящих фазовых превращениях, обусловленные прежде всего применением различных температурных режимов.

3 Сульфат алюминия, вводимый в состав цементно-песчаных образцов с реакционноспособным заполнителем, замедляет деструктивное расширение, обусловленное ЩКР, в растворах солей натрия (сульфате, хлориде, нитрате) и в растворе NaOH с одинаковой эффективностью. В условиях ускоренного метода испытаний образцы с добавкой $Al_2(SO_4)_3$ имели в 2.5-3 раза меньшие значения деформаций по сравнению с бездобавочными образцами, выдерживаемыми в аналогичных средах.

4. В ходе испытаний в соответствии с ускоренной методикой ГОСТ 8269.0 фазовый состав цементного теста и цементно-песчаных растворов с добавками сульфатов алюминия и железа существенно изменяется по сравнению с первоначальным фазовым составом, формирующимся к возрасту 1 сут. Этtringит полностью разрушается во всех образцах с образованием Gr; содержание портландита, наоборот, возрастает.

5. Во всех образцах после ускоренных испытаний отмечены деструктивные изменения частиц реакционноспособного заполнителя. В контрольных (бездобавочных) образцах после ускоренных испытаний деструктивные процессы прошли наиболее глубоко — присутствуют вторичные отложения щелоче-силикатного гидрогеля.

6. Уменьшение деструктивных проявлений ЩКР в присутствии сульфатов алюминия и железа, возможно, обусловлено влиянием этих соединений на фазовый состав образцов и химический состав образующегося в результате ЩКР щелоче-силикатного гидрогеля и как следствие — на его деструктивные свойства.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III) НА ДЕФОРМАЦИИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНЫХ РАСТВОРОВ В СУЛЬФАТНОЙ СРЕДЕ

В данной главе рассмотрено влияние сульфатов алюминия и железа (III) на деструктивные процессы в портландцементных материалах в условиях воздействия на них сульфатной среды. Как было показано в ранее выполненных исследованиях [37], эти соли в составе цементных растворов по-разному влияют на их стабильность в растворе сульфата натрия: если сульфат алюминия способствует развитию значительных деструктивных деформаций цементных растворов, сульфат железа (III) не вызывает расширения образцов. Предположение, объясняющее это различие частичным участием ионов алюминия из добавки в образовании основного продукта гидратации – геля C-A-S-H – и последующего его высвобождения для участия в формировании (в условиях воздействия сульфатов) вторичного этtringита, требует привлечения большего количества аргументов, в том числе основанных на применении физико-химических методов анализа.

3.1 Методика выполнения исследования

Для проведения исследований использовались, указанные в п 2.1.1, натрий сернокислый безводный, ч ГОСТ 4166-76 «Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия». Заполнитель – кварцево-полевошпатный строительный песок с модулем крупности $M_k = 1,5$, ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия»

Влияние сульфата алюминия и железа (III) на сульфатостойкость цементно-песчаных растворов было изучено с применением методики, приближенной к стандарту ASTM C 1012. Растворные смеси получали путем смешивания цемента, песка (массовое соотношение 1:2.75) при В/Ц 0.485. Сульфаты алюминия и железа (III) предварительно растворяли в воде для

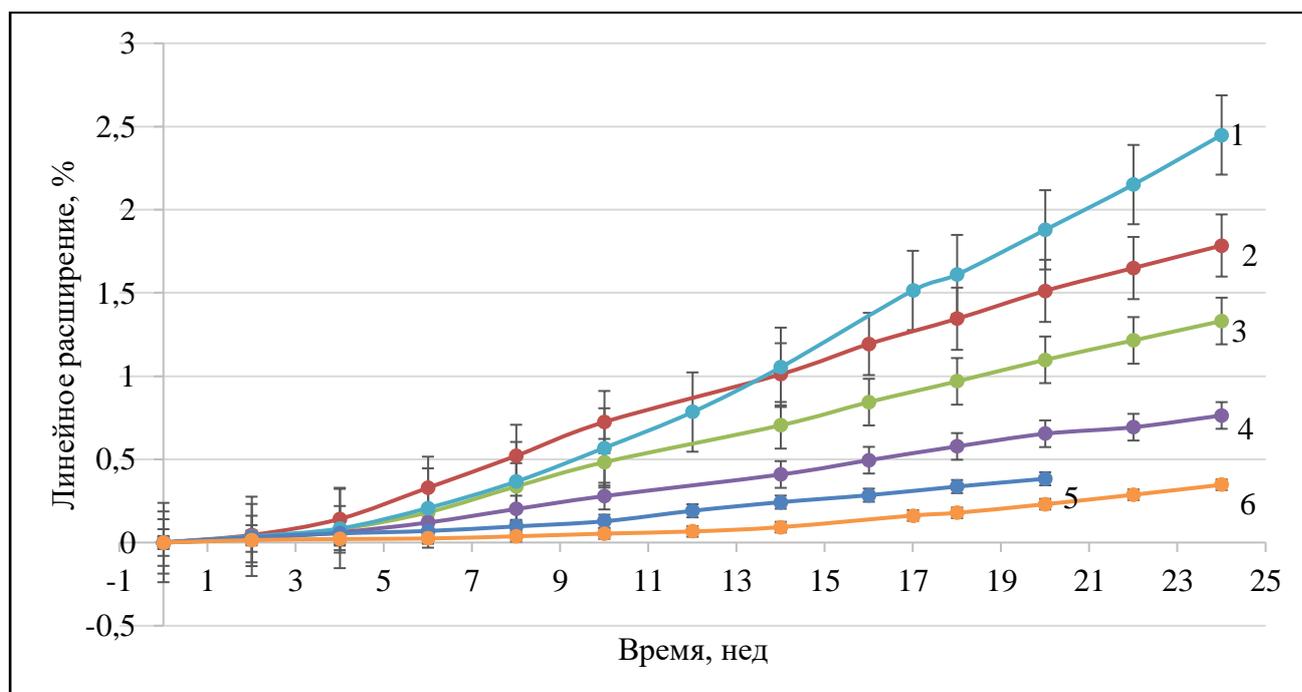
затворения. Дозировка солей, вводимых в растворные смеси в пересчете на сумму оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляло 0.01 моль/100 г цемента. Были изготовлены образцы со следующими значениями молярного соотношения Al_2O_3 и Fe_2O_3 : 1/0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 0/1, а также контрольные (бездобавочные) образцы. Например, случай 1/0 соответствует растворной смеси с добавкой 6.5 масс% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (от массы цемента); в пересчете на Al_2O_3 это соответствует 1 масс% (т.е. 0,01 моль Al_2O_3 /100 г цемента). Кристаллогидратную воду, вносимую солями, учитывали.

Приготовленные растворные смеси заложили в формы-призмы (20×20×100) мм (в которые предварительно установили реперы). Образцы хранили 1 сут при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в закрытой емкости над водой, затем их распалубили и хранили в воде до достижения образцами прочности не менее 20 МПа ((7-14) сут). После этого производили начальное измерение длины образцов-призм на приборе для измерения малых деформаций. Затем образцы-призмы помещали в 5%-ый раствор сульфата натрия, заменяя раствор сульфата натрия 1 раз в неделю (массовое соотношение жидкой и твердой фаз ~5/1). Измерения длины образцов осуществляли 1 раз в 2 недели. Общее время испытания составило 6 месяцев, а далее рассчитывали среднее значение линейных деформаций по результатам испытаний трех образцов-балочек. На основании полученных данных строили график зависимости относительного удлинения образцов (в % по отношению к первоначальной длине) от времени.

Для определения прочности растворных образцов с добавками растворные смеси, закладывали в формы (30×30×30) мм, выдерживали 1 сут в условиях 100% влажности при температуре 20°C. Затем образцы извлекали из форм и хранили в воде 6 сут. Затем на гидравлическом прессе определяли прочность образцов при сжатии. Результат рассчитывали, как среднее арифметическое из шести данных испытаний образцов одинакового состава.

3.2 Полученные результаты и их обсуждения

На рисунке 29 представлены кривые линейного расширения цементно-песчаных растворов с добавками сульфатов алюминия и железа (III) в процессе их длительного выдерживания в 5%-ом растворе сульфата натрия.



Молярное соотношение оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в добавке: 1 – 1/0, 2 – 0.75/0.25, 3 – 0.5/0.5, 4 – 0.25/0.75, 5 – 0/1, 6 – контрольный (бездобавочный) образец

Рисунок 29 – Линейные деформации цементно-песчаных растворов с добавкой сульфатов алюминия и железа (III) в растворе Na_2SO_4

Из данных рисунка 29 следует, что характер линейных деформаций образцов зависит от соотношения оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, вводимых в образцы с добавкой. Наиболее интенсивно расширяются образцы, содержащие в качестве добавки только сульфат алюминия. Постепенное увеличение сульфата железа приводит к сокращению линейных деформаций. Уровень линейных деформаций образцов, содержащих в качестве добавки только сульфат железа (III), практически соответствует контрольным бездобавочным

образцам. На рисунке 30 представлена зависимость величины деформаций образцов в конце испытаний от содержания железа в добавке.

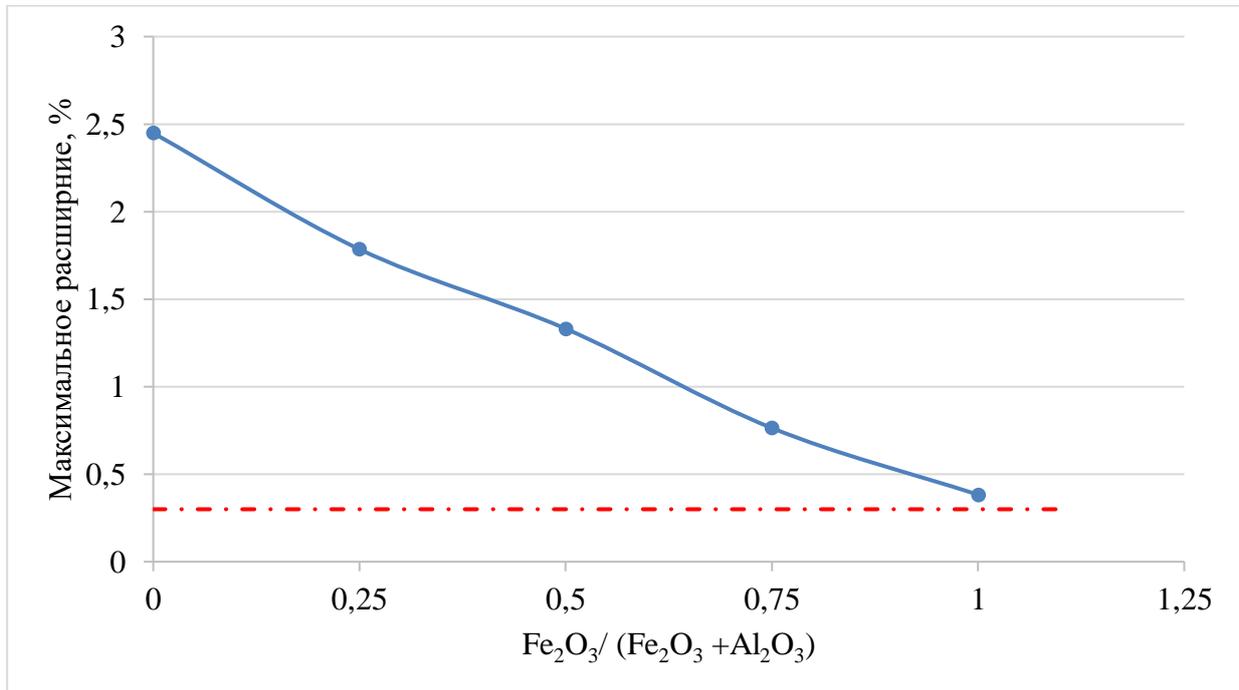
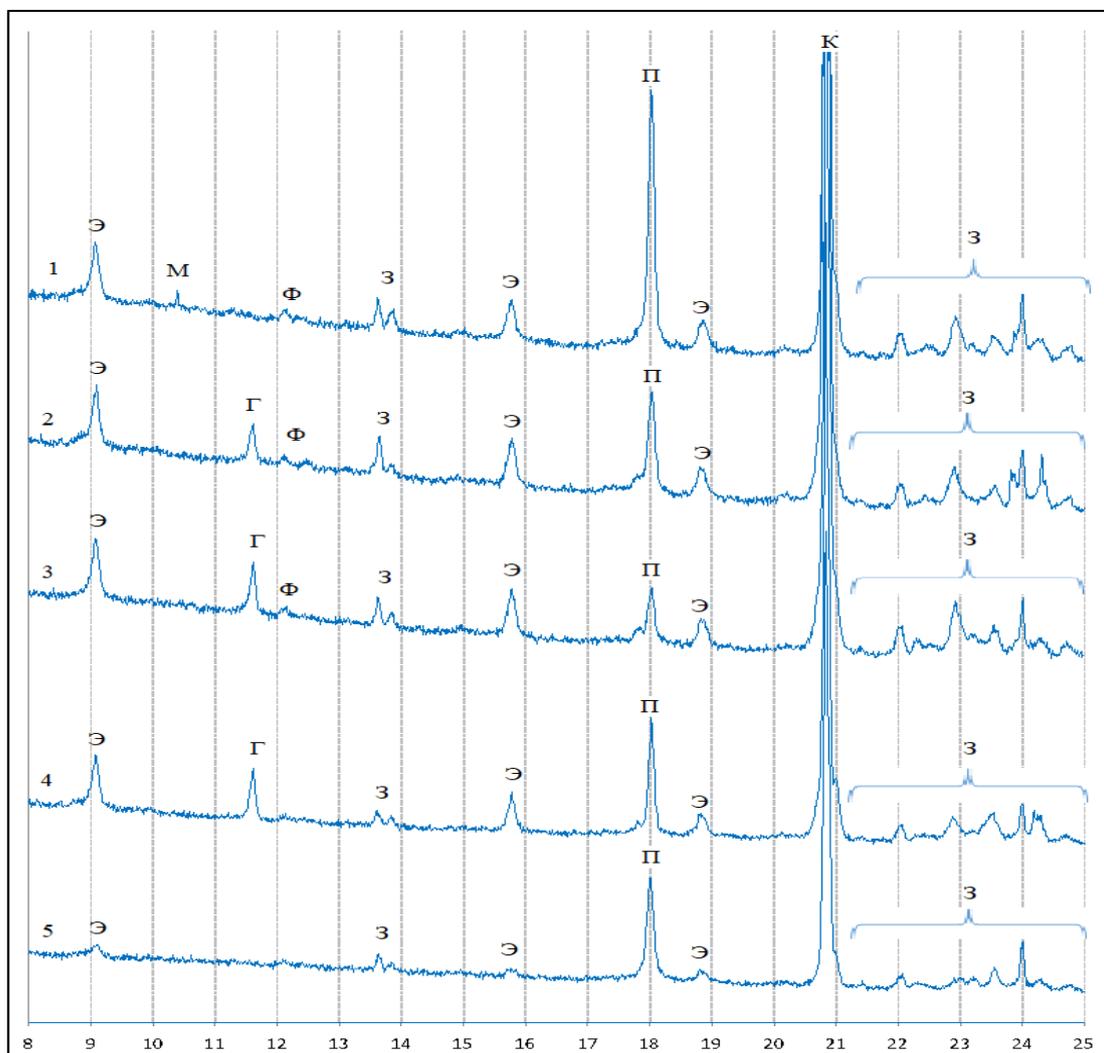


Рисунок 30 – Зависимость величины деформаций образцов в конце испытаний от содержания железа в добавке (пунктирной линией отмечен предельный уровень расширения контрольного бездобавочного цементно-песчаного раствора)

На рисунке 31 представлены дифрактограммы цементно-песчаных растворов после завершения испытаний. На полученных дифрактограммах расшифрованы рефлексы этtringита, портландита, гипса и компонентов заполнителя. Следует отметить, что гипс присутствует в образцах с наиболее высоким содержанием ионов железа (при соотношении Fe/Al во вводимой добавке $\geq 0,5$). Это можно объяснить снижением растворимости гипса в условиях повышенных концентраций ионов железа, поскольку дальнейшее хранение образцов в растворе сульфата натрия практически полностью блокирует процесс его растворения.

Согласно данным РФА (рисунок 31), во всех образцах с добавками сульфатов алюминия и железа после завершения испытаний, независимо от

соотношения Al/Fe, содержание этtringита примерно одинаково и существенным образом превышает содержание этtringита в бездобавочном составе.



Э – этtringит, З – наполнитель, П – портландит, Г – гипс, М –
моносulфоалюминат кальция, Ф - C_4AF , К - кварц

Молярное соотношение оксидов Al_2O_3/Fe_2O_3 в добавке: 1 – 0.75/0.25, 2 –
0.5/0.5, 3 – 0.25/0.75, 4 – 0/1, 5 – контрольный (бездобавочный) образец

Рисунок 31 – Дифрактограммы цементно-песчаных растворов с добавкой
сульфатов алюминия и железа (III) после завершения испытаний (6 месяцев)

Эти данные показывают, что, так же, как и сульфат алюминия, сульфат
железа принимает участие в образовании этtringита, так что суммарное

содержание этtringита в образцах оказывается примерно одинаковым. Это подтверждается результатами энергодисперсионного анализа фазы этtringита в образцах, которые показывают, что с увеличением содержания сульфата железа (III) в добавке возрастает содержание железа в составе этtringита (рисунки 32 – 35).

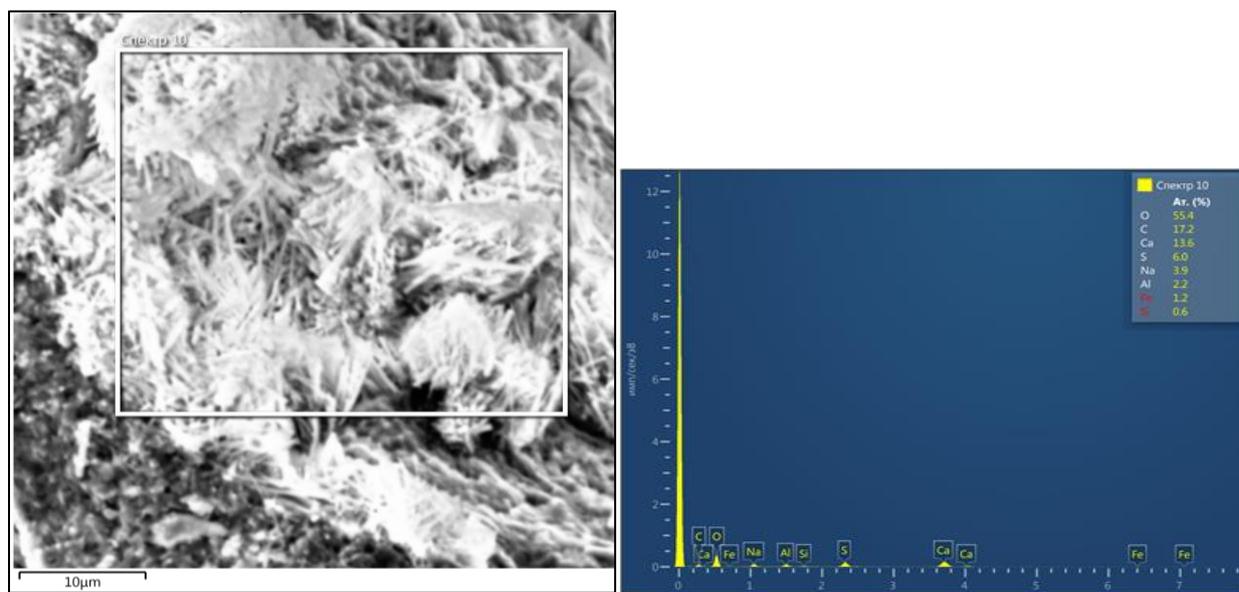


Рисунок 32 – Электронно-микроскопические изображения этtringита в образце при молярном соотношении оксидов Al_2O_3/Fe_2O_3 в добавке 0.75/0.25

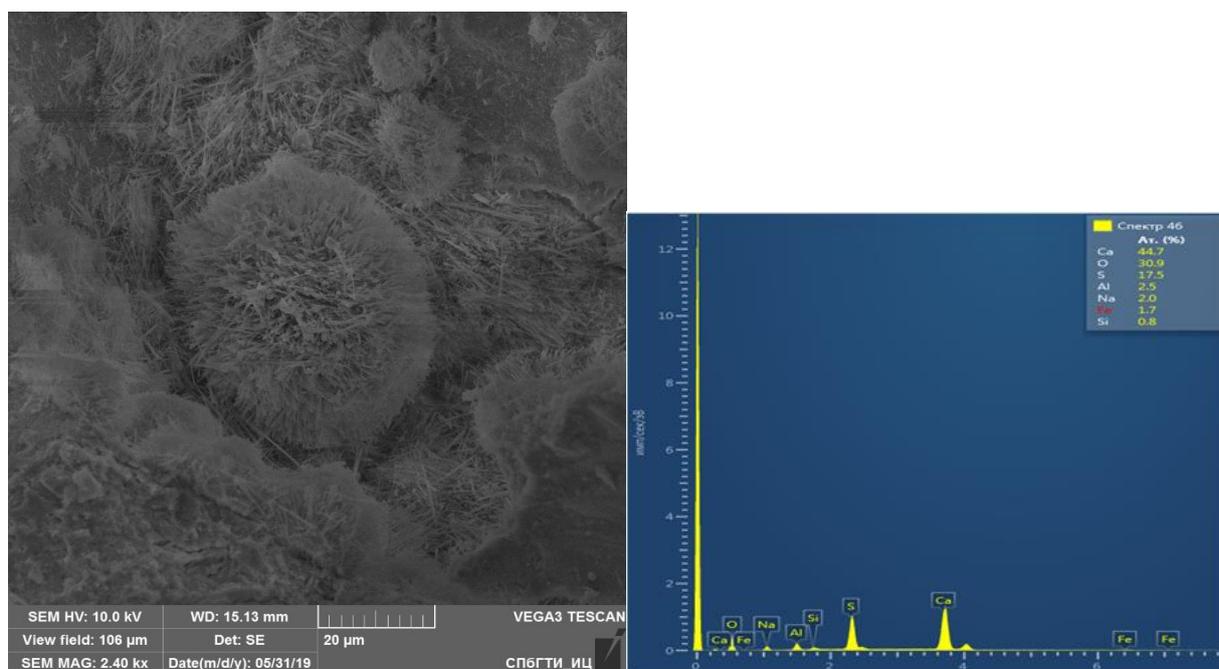


Рисунок 33 – Электронно-микроскопические изображения этtringита в образце при молярном соотношении оксидов Al_2O_3/Fe_2O_3 в добавке 0.5/0.5

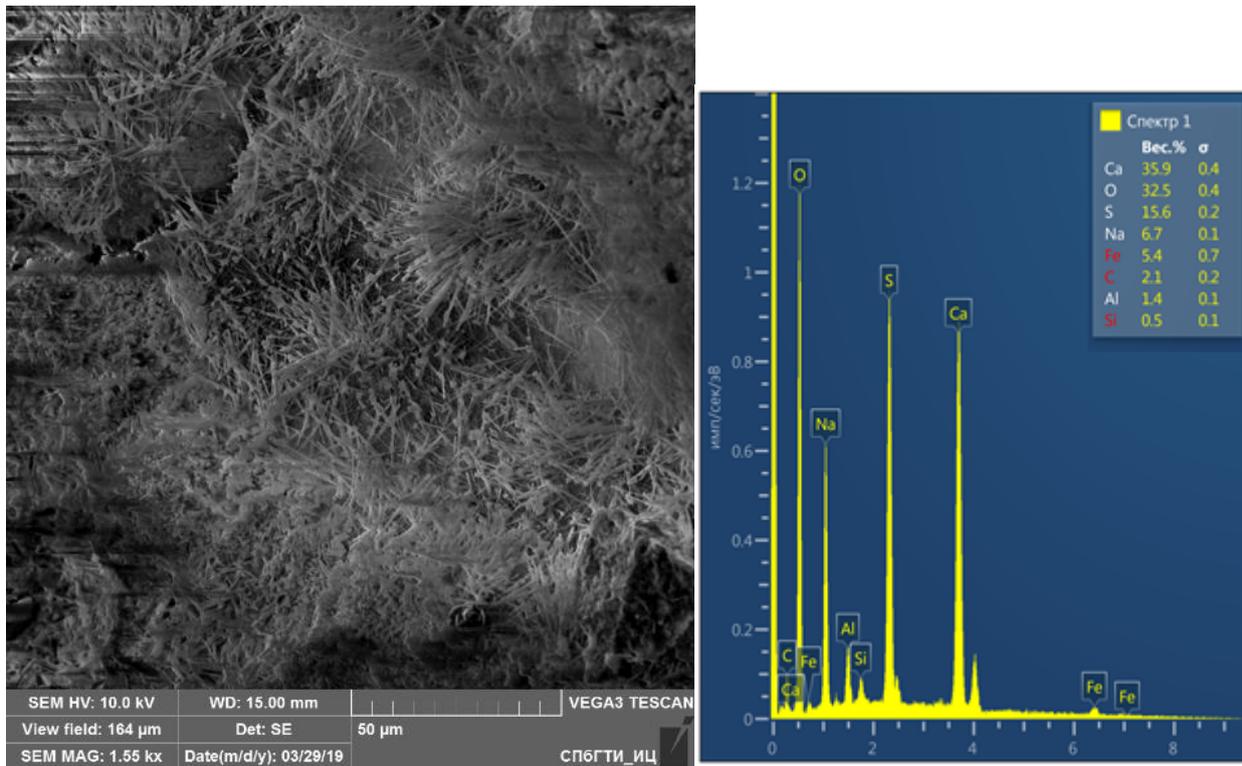


Рисунок 34 – Электронно-микроскопические изображения этtringита в образце при молярном соотношении оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в добавке 0.25/0.75

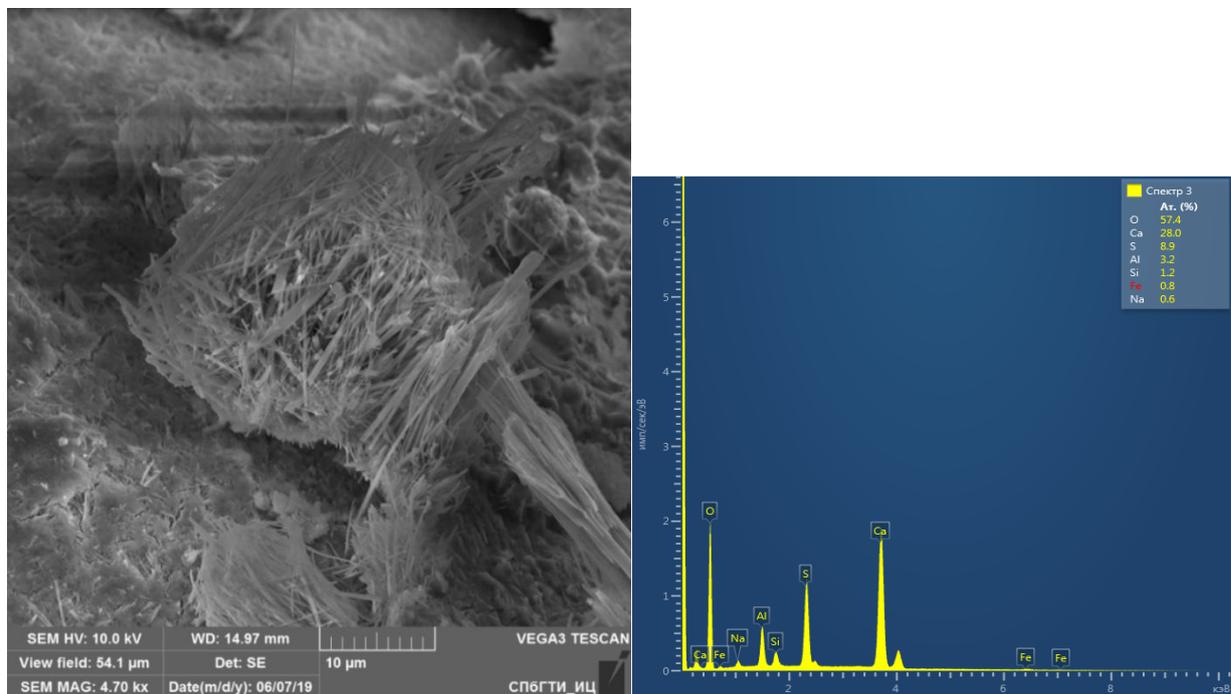


Рисунок 35 – Электронно-микроскопические изображения этtringита в образце при молярном соотношении оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в добавке 0/1

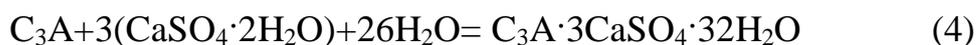
На основании полученных с помощью энергодисперсионного анализа данных была составлена таблица 3, где показана зависимость от соотношения железа к алюминию в водимой добавке и в образующем этtringите.

Таблица 3 – Сравнение соотношения Fe/Al в добавке и с Fe/Al в образовавшемся этtringите после проведения испытания

Соотношение Fe/Al в добавке	Молярное соотношение Fe/Al в этtringите
Контрольный	0.0/1
0/1	0.0/1
0.25/0.75	0.6/1
0.5/0.5	0.7/1
0.75/0.25	1.8/1
1/0	0.3/1

Отсутствие зависимости между величиной деформаций и содержанием этtringита в образцах с добавками сульфатов алюминия и железа (III), а также одинаковый характер расширения растворов без добавки и с добавкой только сульфата железа, позволяет сделать вывод, что интенсивность деструктивного процесса расширения образцов в сульфатной среде зависит не от общего количества образующего этtringита.

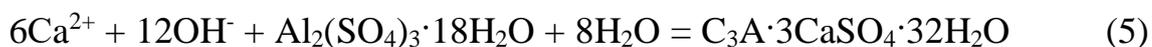
Как известно, кристаллизация этtringита на ранней стадии гидратации рядового портландцемента осуществляется преимущественно из компонентов, образуемых в результате растворения фазы C_3A и гипса:



Следует отметить, что алюмоферритная фаза гидратируется весьма медленно вследствие того, что ее поверхность быстро покрывается труднорастворимыми железосодержащими продуктами. В настоящее время

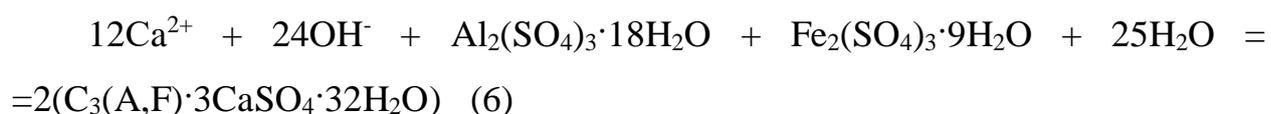
появляется все больше свидетельств в пользу того, что этtringит, образуемый при гидратации цемента, не содержит ионов железа, по крайней мере в зрелом возрасте цементных образцов [49]. Единственной термодинамически устойчивой фазой, содержащей ионы железа, в составе цементного камня является гидрогранатовая фаза состава $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$, имеющая кубическую сингонию [50].

Образование этtringита при участии сульфата алюминия происходит значительно быстрее. При больших дозировках сульфат алюминия может стать причиной быстрого схватывания цементной композиции:



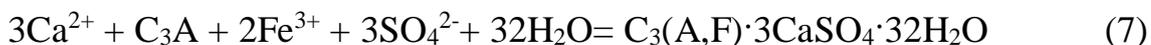
Ионы кальция, необходимые для формирования этtringита, высвобождаются в результате гидратации силикатных фаз цемента.

В случае совместного применения сульфатов алюминия и железа (Ш) по схеме (6) образуется железозамещенный этtringит (фаза AFt); например, при вступлении в эту реакцию двух сульфатов в эквимольном соотношении можно записать следующее:

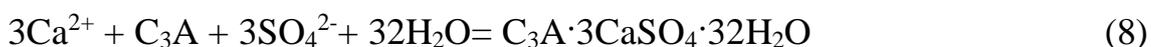


Участие ионов железа в этой реакции в присутствии сульфата алюминия осуществляется достаточно легко, что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа фазы этtringита в образцах (рисунки 32 – 35): с увеличением содержания железа в добавке возрастает содержание железа в этtringите. Тем не менее, введение в растворную смесь только сульфата железа приводит к обратному эффекту – наблюдается некоторое сокращение доли железа в составе этtringита. Возможно, это обусловлено тем, что в отсутствие сульфата алюминия ионы железа участвуют

в образовании этtringита не так активно. Образование железозамещенного этtringита может происходить в данном случае при участии алюминатной фазы цемента:



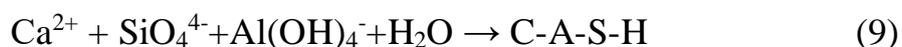
Более того, в образцах с добавкой сульфата железа в значительном количестве встречаются скопления кристаллов этtringита, содержащие только ионы алюминия. Дело в том, что введение сульфата железа (III) в цементное тесто в качестве самостоятельной добавки стимулирует быстрое образование не содержащего железа этtringита, так как в этом принимают участие ионы SO_4^{2-} из сульфата железа и ионы кальция из клинкерных фаз цемента (участие гипса в этой реакции, по полученным результатам РФА, замедляется в присутствии ионов Fe^{3+}):



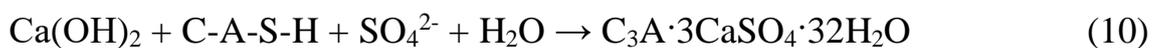
Реакции (4-8) представляют собой схемы образования первичного этtringита, который формируется на раннем этапе, при гидратации компонентов, входящих в состав растворных смесей. Как было показано, состав первичного этtringита с совместным использованием сульфатов алюминия и железа (III) определяется соотношением Al/Fe в добавке. Следует отметить, что первичный этtringит никогда не является причиной деструктивных деформаций растворных образцов. В водной среде он может подвергаться перекристаллизации, откладываясь в крупных порах и пустотах в виде достаточно крупных (длиной до нескольких десятков мкм), хорошо различимых при помощи электронного микроскопа, кристаллов.

Часть ионов алюминия, входящих в фазу C_3A и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, встраивается в структуру основного продукта гидратации силикатных фаз цемента – геля С-

A-S-H, в условиях щелочной среды занимая в нем тетраэдрические позиции ионов Si^{4+} :



Таким образом, присутствие сульфата алюминия в растворной смеси увеличивает содержание ионов алюминия в геле C-A-S-H. При поступлении сульфат ионов в цементный состав из окружающей среды гель C-A-S-H является источником ионов алюминия при формировании вторичного этtringита:



В процессе образования вторичного этtringита активное участие принимает также $Ca(OH)_2$, присутствующий в цементном камне в качестве продукта гидратации силикатных фаз цемента.

Кристаллизация вторичного этtringита в микропорах сформировавшегося цементного гидрогеля приводит к расширению цементных композиций, образованию микро- и макротрещин, и в конечном итоге к разрушению.

Поскольку ионы Fe^{3+} не способны встраиваться в структуру геля C-S-H подобно ионам Al^{3+} , с увеличением доли сульфата железа (III) в добавке должно сокращаться содержание вторичного этtringита в растворных образцах при их выдерживании в растворе сульфата натрия. При этом общее содержание этtringита во всех образцах может быть приблизительно одинаковым. В соответствии с этой схемой, контрольный состав и состав только с добавкой сульфата железа (III) должны содержать приблизительно одинаковое количество вторичного этtringита. Это объясняет, почему бездобавочный контрольный раствор и раствор с добавкой сульфата железа имеют одинаковый характер расширения в сульфатной среде.

Выводы по главе 3

1. При воздействии сульфатной среды характер линейных деформаций цементно-песчаных образцов с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ зависит от соотношения ионов Al^{3+}/Fe^{3+} , вводимых в виде сульфатов в образцы. Увеличение доли $Fe_2(SO_4)_3$ в добавке не приводит к уменьшению общего содержания этtringита в образцах, но вместе с тем способствует сокращению деструктивных деформаций.

2. Ионы железа из добавки участвуют в образовании первичного этtringита, но в отличие от ионов алюминия, не принимают участия в образовании вторичного этtringита, образуемого при поступлении сульфатов извне и вызывающего деструктивные явления.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТО- И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ В СОСТАВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Характеристики современных портландцементных растворов и бетонов определяются комплексом минеральных компонентов, органических и неорганических добавок, которые при совместном их введении в состав цементных композиций могут влиять друг на друга. Применяемые в настоящее время органические соединения преимущественно представлены разнообразными полимерами в водорастворимой форме, выполняющими функцию водоредуцирующих, воздухововлекающих, водоудерживающих и реологических добавок [74]. Однако не менее важное практическое значение имеют и некоторые низкомолекулярные органические вещества, применяемые в качестве органических ускорителей и замедлителей схватывания, интенсификаторов помола, противоморозных и противоусадочных добавок [24, 75]. При совместном использовании химических добавок, содержащих ионы алюминия и железа, и органических водорастворимых функциональных добавок между ними возможны взаимодействия, заключающиеся в образовании комплексов, влияющих на их эффективность. Для исследования этого вопроса в данной работе были выбраны представители многоатомных фенолов, в частности – двухатомных фенолов (пирокатехин, резорцин, гидрохинон), - а также их производных (таннин) [76-78], способные образовывать с ионами металлов и кремния комплексные соединения. При этом пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), у которого две группы ОН находятся в *орто*-положении, способен выступать в качестве бидентатного лиганда, образующего с центральным катионом прочные хелатные (циклические) комплексы. Пирокатехин известен, как очень эффективный ускоритель схватывания портландцемента [74] и в то же время – как еще более эффективный замедлитель схватывания и набора прочности глиноземистого

цемента [79]. В связи с этим интересно отметить, что взаимное положение ОН-групп в дигидроксибензолах определяет их активность в отношении портландцементного теста: если пирокатехин, как уже отмечалось, ускоряет схватывание, то резорцин (1,3-диоксибензол) не оказывает существенного влияния на схватывание, а гидрохинон (1,4-диоксибензол) обладает замедляющим эффектом [62].

Многоатомные фенолы применительно к цементным материалам представляют интерес еще по ряду причин. В работах [80,81] отходы производства двухатомных фенолов (резорцина, пирокатехина) исследованы в качестве модификаторов цементных растворов и бетонов, у них обнаружен высокий пластифицирующий эффект, сопоставимый с эффективностью суперпластификатора С-3. Патентован состав композиций, регулирующих свойства портландцементных растворов и бетонов и содержащих двухатомные фенолы [82]. Пирокатехин и гидрохинон предлагается вводить в процессе помола клинкера для восстановления шестивалентного хрома [84].

Многоатомные фенолы присутствуют в сточных водах нефтеперерабатывающих и коксохимических заводов, лесозаготовительных предприятий, фармацевтических фабрик. Их содержание может быть высоким и в почвах - в результате загрязнения от промышленной переработки ископаемого топлива или в результате биологических процессов. Коррозионное воздействие растворов этих соединений на портландцементный бетон изучалось в работах [84-86].

Обобщая сведения, приведенные выше, можно предположить, что свойства цементных композиций с добавками многоатомных фенолов во многом определяются взаимодействием последних с алюмо- и железосодержащими фазами цемента или добавками [87]. Однако аспекты влияния малых дозировок многоатомных фенолов на эти составляющие до сих пор не были изучены. Прежде всего, отсутствуют четко обоснованные представления о причинах ускоряющего действия на портландцемент *орто*-изомера дигидроксибензола (пирокатехина), хотя способность данного

изомера к хелатообразованию хорошо известна. С практической точки зрения представляется интересным установить степень влияния пирокатехина, его изомеров и высокомолекулярных производных на известные свойства сульфатов алюминия и железа подавлять или стимулировать определенные виды химической коррозии портландцементных растворов и бетонов мотивирует необходимость проведения таких исследований. Исследованию этих вопросов посвящена данная глава. В разделе 3.1 представлены результаты исследования причины ускоряющего действия пирокатехина на схватывание цементного теста с привлечением метода твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si . В разделах 3.2 и 3.3 изучено влияние многоатомных фенолов на цементно-песчаные растворы с алюмо- и железосодержащими добавками в условиях воздействия сульфатных и щелочных сред.

4.1 Влияние пирокатехина на гидратацию портландцемента в ранний период

В работе [74] сообщалось о способности пирокатехина (1,2-диоксибензола) и других ароматических соединений с двумя гидроксидными группами в орто-положении в бензольном кольце сокращать сроки схватывания цементного теста. В частности, дозировка пирокатехина всего (0.02-0.03) % масс вызывает мгновенное схватывание портландцемента. В соответствии с основной гипотезой авторов работы [74], ускоряющее действие пирокатехина обусловлено подавлением растворения гипса, присутствующего в составе портландцемента в качестве регулятора схватывания, за счет адсорбционного взаимодействия. Предполагается, что в этих условиях алюминатная фаза активно взаимодействует с водой с образованием пластинчатых гидроалюминатов кальция, что и вызывает быстрое схватывание.

Специальных исследований, ставящих целью выяснить действительную причину ускоряющего эффекта пирокатехина, не проводилось. С другой стороны, принимая во внимание специфическую способность пирокатехина и других ароматических соединений, содержащих две гидроксильные группы в *орто*-положении, образовывать комплексные соединения со многими элементами, можно предложить иное, более убедительное объяснение ускоряющего действия пирокатехина. Известно, что благодаря комплексообразованию пирокатехин и некоторые его производные способствуют растворению не только переходных металлов, но также алюминия и кремния [76-78]. Количество координированных молекул пирокатехина, степень их протонизации/депротонизации и растворимость образуемых комплексов зависят, в том числе от величины рН.

Авторы работы [74] рассматривают возможность взаимодействия пирокатехина с ионами железа из алюмоферритной фазы в качестве альтернативной гипотезы, объясняющей ускоряющее действие пирокатехина, однако они не рассматривают алюминий в качестве возможного участника аналогичного взаимодействия. На самом деле, из литературных данных известно, что в образовании комплексов с пирокатехином алюминий и железо имеют много общего [76].

Эти факты мотивируют необходимость дальнейших исследований влияния пирокатехина и близких ему по строению соединений на гидратацию портландцемента. В данном разделе представлены результаты исследования ускоряющего действия пирокатехина на схватывание цементного теста с помощью метода твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si . Данный метод позволяет выявить особенности формирования продуктов гидратации алюмо- и кремнийсодержащих фаз клинкера в присутствии пирокатехина.

Для проведения испытаний использовали пирокатехин импортный, очищенный возгонкой, Т.пл. 104°C . Для исследования влияния пирокатехина на гидратацию портландцемента использовали рядовой портландский цемент

ЦЕМ I 42.5Н («Осколцемент»); из него готовили тесто нормальной густоты ($v/c=0.27$) и определяли сроки схватывания по ГОСТ 310.3 - 76 при содержании пирокатехина (0, 0.02, 0.05, 0.1) % от массы цемента (пирокатехин предварительно растворяли в воде затворения).

Для проведения твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al готовили образцы бездобавочного цементного теста и теста с добавками пирокатехина (0, 0.02, 0.05, 0.1) % масс; процесс гидратации цемента останавливали через 30 мин; для образца с 0.1 % масс пирокатехина – также через 5 мин. Для этого небольшое количество теста (примерно 3 г) растерли в агатовой ступе с ацетоном (30 мл), жидкую фазу слили после отстаивания, остаток промыли ацетоном (2×30) мл, отфильтровали и высушили под вакуумом при обычной температуре; хранение образцов до проведения анализов производили при $t=18^\circ\text{C}$

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^{29}Si и ^{27}Al для исходного цемента и образцов цементного теста получали при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker). Рабочая частота для ^{29}Si : 99.35 МГц, ^{27}Al : 130.32 МГц. Спектры регистрировали по одноимпульсной методике возбуждения, длительность импульсов: 3 мкс ($\pi/4$) и 0.7 мкс ($\pi/12$) с задержкой 6 сек. и 0.5 сек., число накоплений 10240 и 2048 для ^{29}Si и ^{27}Al соответственно. Образцы упаковывали в циркониевые роторы (диаметром 4 мм) и вращали с частотой 10–13 кГц. Химические сдвиги приводятся в м.д. относительно ТМС (тетраметилсилан) для ядер ^{29}Si и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для ядер ^{27}Al . Интерпретацию спектров выполнили на основании источников [88-90].

Время начала/конца схватывания бездобавочного (контрольного) теста составило 150/260 мин, теста с добавкой (0.02, 0.05) % масс пирокатехина - соответственно 120/240, 20/180 мин. Практически мгновенное начало схватывания теста в пределах (2-3) мин достигалось при дозировке пирокатехина 0.1 % масс; конец схватывания наступал через 30 мин. При этом

сразу после затворения тесто с добавкой пирокатехина становилось на короткое время более пластичным по сравнению с контрольным образцом.

Эти результаты в целом подтверждают высокую активность пирокатехина, однако для достижения мгновенного схватывания в настоящем случае требовалась значительно большая дозировка этого соединения по сравнению с исследованной в работе [74]. Возможно, такое несоответствие обусловлено особенностями проведения экспериментов в том и другом случае (включая фазовый состав цемента, дисперсность, значение в/ц и т.д.).

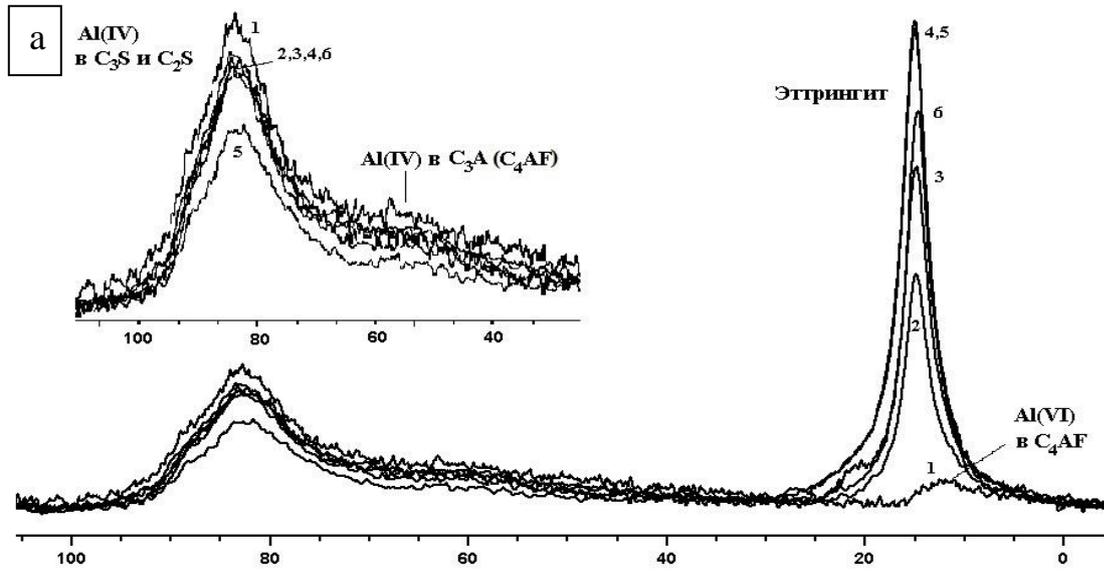
На рисунке 36 представлены твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al для исходного цемента и образцов цементного теста с добавками пирокатехина и без добавки, в возрасте 5 и 30 мин с момента начала гидратации.

На спектре 36 а исходного цемента присутствует сигнал с максимумом около 19 м.д. (область 6-координированного Al). Учитывая, что в составе алюмоферритной фазы рядового портландцементного клинкера примерно 30% ионов алюминия имеет октаэдрическую координацию [88,89], данный сигнал следует отнести к алюмоокислородным октаэдрам в составе алюмоферритной фазы. Сигнал с максимумом 83.4 м.д. и плечо в области 55-75 м.д. относятся к ионам алюминия в координации 4 соответственно в составе силикатных и алюмосодержащих фаз.

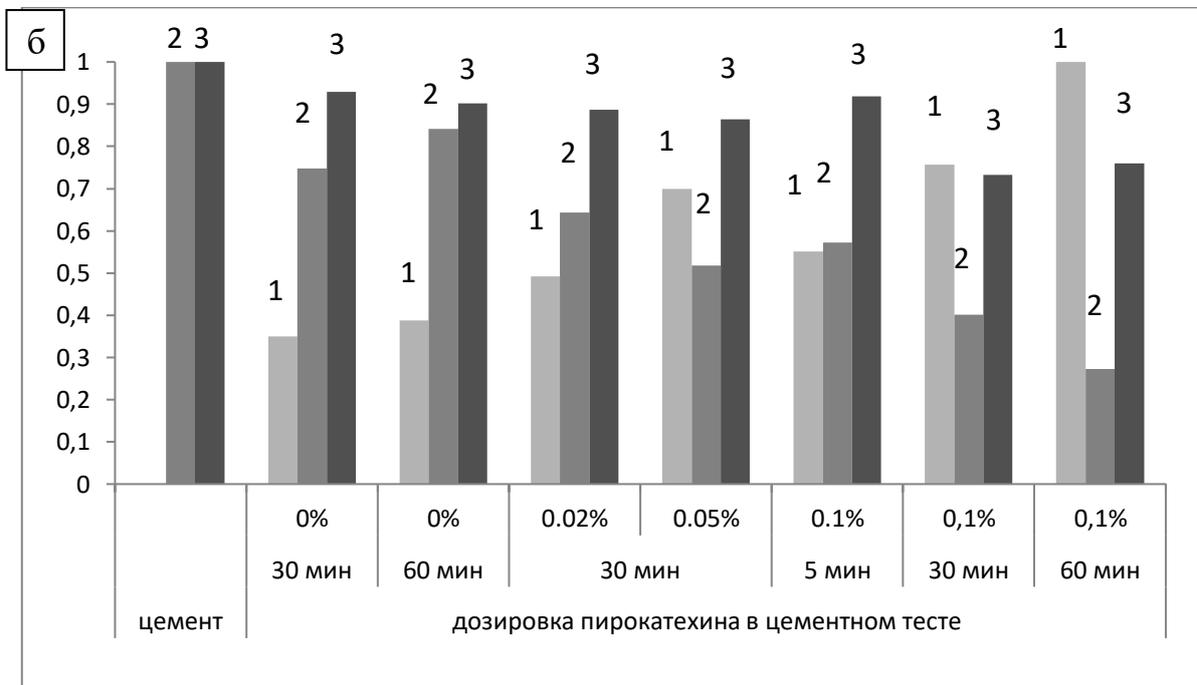
Спектры образцов цементного теста характеризуются появлением нового интенсивного сигнала с максимумом 14.7 м.д., принадлежащего эттрингиту, в котором атомы алюминия также имеют координацию 6 по кислороду. Следует отметить, что на спектрах отсутствуют сигналы, которые могли бы свидетельствовать о появлении на данном этапе гидратации других гидратированных алюмосодержащих фаз – гидроалюминатов кальция и моносульфоалюмината кальция.

Можно видеть, что в цементных тестах, содержащих пирокатехин, количество образуемого эттрингита выше по сравнению с контрольным

бездобавочным образцом, причем с увеличением содержания пирокатехина возрастает и количество этtringита.



а: 1 – исходный цемент; 2-5 – образцы цементного теста в возрасте 30 мин с содержанием пирокатехина, масс%: 2 – 0, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1; 6 – образец с добавкой пирокатехина 0.1 масс% в возрасте 5 мин. По оси x – химический сдвиг δ , м.д.[91]



б: 1 – этtringит, 2 – C₃A, 3 – C₃S

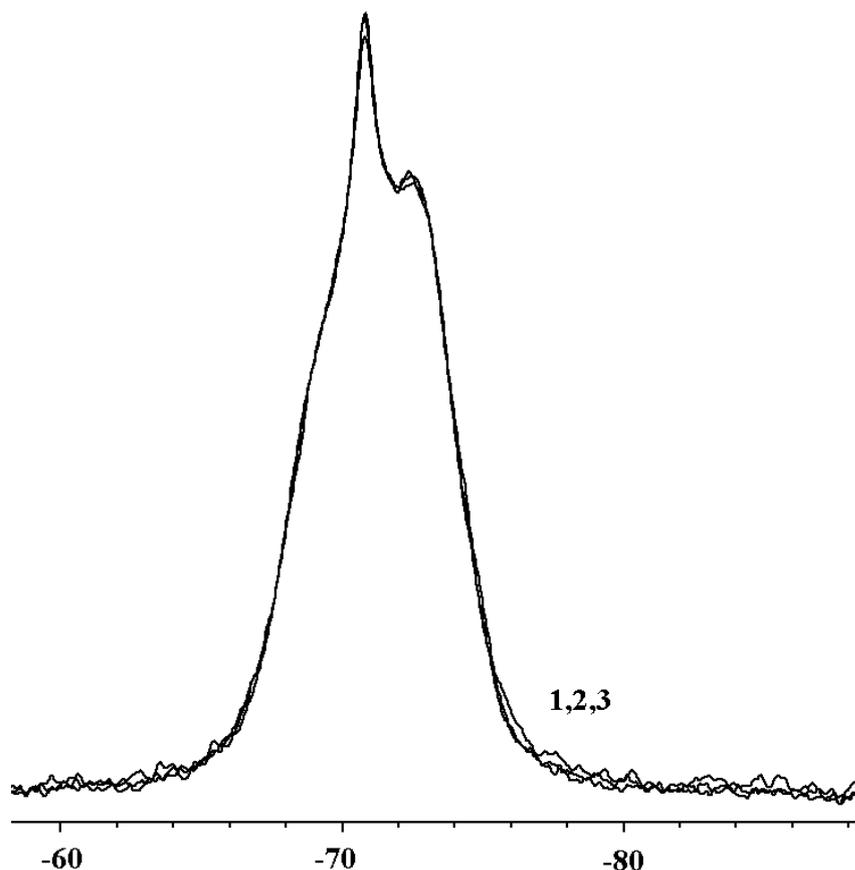
Рисунок 36 – Твердотельные спектры ЯМР на ядрах ²⁷Al и содержание алюминия в фазах цемента и цементного теста согласно спектру ЯМР, приведенное к условным единицам

Следует отметить, что уже через 5 мин с момента начала гидратации в тесте с максимальной дозировкой пирокатехина (0.1%) содержание этtringита примерно в 1.5 раза выше, чем в контрольном образце (вычислено по соотношению интегральных интенсивностей полос этtringита на спектрах); в образце, содержащем 0.05% пирокатехина в возрасте 30 мин (т.е. примерно в тот период времени, когда наступает начало схватывания теста с таким количеством добавки), содержание этtringита примерно в 2 раза превышает содержание этtringита по сравнению с контрольным образцом этого же возраста (рисунок 36 б). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в данном случае об определяющей роли этtringита в процессах схватывания цементного теста.

Можно отметить, что усиление сигнала этtringита при возрастании дозировки пирокатехина происходит одновременно с ослаблением сигналов в области 85 и 55 м.д., т.е. образование этtringита сопряжено с уменьшением содержания 4-координированного алюминия в составе исходных силикатных и алюмосодержащих фаз цемента. Это вполне закономерно, поскольку источником алюминия и кальция для образования этtringита являются клинкерные фазы. Следовательно, ускоренное образование этtringита становится возможным благодаря тому, что пирокатехин стимулирует высвобождение ионов алюминия (по всей видимости, также и железа) из кристаллических клинкерных фаз. Относительно силикатных фаз заранее трудно определить, является ли действие пирокатехина избирательным по отношению к примесным ионам алюминия в решетке алита и белита (т.е. имеет ли место «экстракция» ионов алюминия из решеток этих фаз), или растворение силикатных фаз ускоряется в целом. Учитывая способность пирокатехина образовывать растворимые комплексы и с ионами кремния, возможность последнего варианта исключать нельзя.

Для ответа на этот вопрос были сняты твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{29}Si исходного цемента и образцов цементного теста с добавлением и без добавления пирокатехина в возрасте 1 ч с момента начала гидратации

(рисунок 37). Если бы пирокатехин стимулировал растворение силикатных фаз, это должно было бы привести к более быстрому образованию продуктов гидратации, что отразилось бы на спектрах.



1,2,3 – исходный цемент, цементное тесто без добавки и с добавкой пирокатехина

Рисунок 37 - Твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{29}Si (продолжительность гидратации 1 ч). По оси x – химический сдвиг δ , м.д.[91]

Из рисунка 37 видно, что спектры образцов теста практически совпадают как между собой, так и со спектром исходного цемента – на них присутствуют только сигналы атомов кремния, принадлежащие островным силикатным структурам алита и белита. Сигналы других структурных силикатных мотивов, которые свидетельствовали бы об образовании геля C-S-H в этот период в количестве, превосходящем пределы чувствительности метода, отсутствуют. Отсутствие принципиальных различий в спектрах

доказывает, что, по всей видимости, пирокатехин не оказывает какого-либо существенного влияния на гидратационные превращения с участием силикатных фаз, хотя и способен «выщелачивать» из них ионы алюминия.

Наконец, спектральные данные, представленные в настоящей работе, свидетельствующие об интенсивном образовании этtringита и отсутствии других продуктов гидратации клинкерных фаз (в частности, гидроалюминатов кальция), и не подтверждают гипотезу [74] о схватывании цементного теста в результате подавления пирокатехином растворения сульфата кальция и образования гидроалюминатных фаз.

4.2 Влияние двухатомных фенолов на сульфатостойкость портландцементного раствора с алюмосодержащими добавками

Цель данного раздела заключается в исследовании влияния изомеров дигидроксибензола – пирокатехина, гидрохинона и резорцина, - а также высокомолекулярного производного – таннина на состояние портландцементных растворов с добавкой сульфата алюминия в процессе их хранения в сульфатной среде. Этот вопрос может иметь важное практическое значение, поскольку, как известно [37], введение в состав цементных композиций сульфата алюминия может привести к развитию сульфатной коррозии при благоприятных для этого условиях.

В работе были использованы материалы, приведенные в разделе 2.1.1 и 3.1, а также:

гидрохинон (высший сорт, ГОСТ 19627-74 «Гидрохинон (парадигидроксибензол). Технические условия») использовали без дополнительной очистки;

таннин китайского происхождения, выделяемый из галлов (наростов) листьев сумаха китайского. Известно, что китайский таннин и относится к группе так называемых гидролизуемых таннинов (или галлотаннинов); в состав молекулы таннинов этого типа входит и кислотные остатки галловой

(3,4,5-тригидроксибензойной) кислоты и глюкозы (рисунок 38а) [90]. Таннин образует хелатные комплексы и окрашенные, нерастворимые в воде, соединения со многими металлами;

лигносульфонат натрия (в виде продукта «Лигносульфонат технический порошокобразный», ЗАО «Кемиру»); это высокомолекулярное соединение с бензольными кольцами и кислородсодержащими заместителями (в том числе метокси-группами) в *орто*-положении (рисунок 38б) [93]. Лигносульфонат натрия является побочным продуктом сульфитного способа извлечения целлюлозы из древесины, т.е. как и таннин, является веществом, выделяемым из растительного сырья. Лигносульфонат находит широкое применение в качестве пластифицирующей добавки в растворных и бетонных смесях [74].

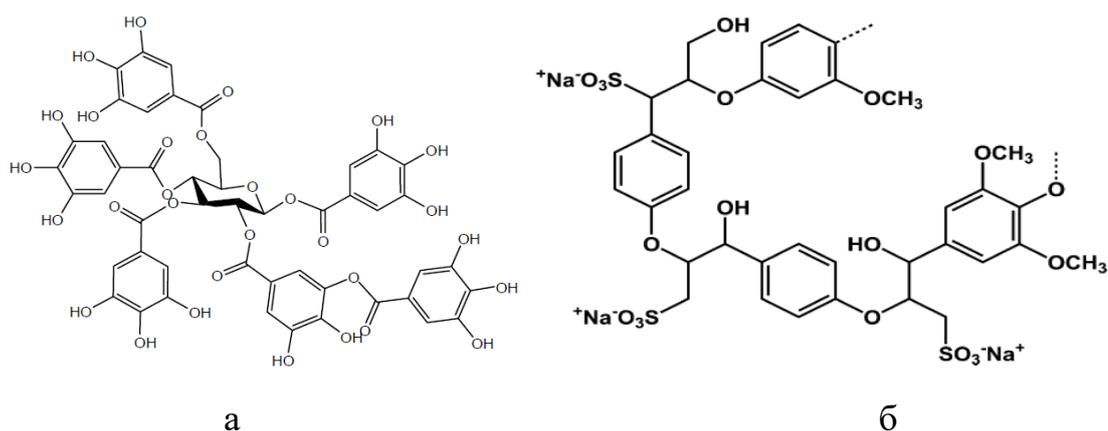


Рисунок 38 – Фрагмент молекулы галлотаннина (а) [81] и лигносульфоната натрия (б) [92]

В качестве заполнителя использовали кварцево-полевошпатный строительный песок с модулем крупности 1.5.

Дозировки исследуемых добавок выбраны с учетом предыдущих работ [23,37, 91].

Сроки схватывания цементных тест с добавками сульфата алюминия (3% от массы цемента), пирокатехина, резорцина, гидрохинона, танина (0.1% от массы цемента) определяли по ГОСТ 310.3-74 при В/Ц 0.4 (добавки предварительно растворяли в воде затворения; кристаллогидратную воду,

вносимую сульфатом алюминия, учитывали). Для приготовления цементных тест и растворов смесей использовали дистиллированную воду.

Влияние исследуемых добавок на сульфатостойкость цементно-песчаных растворов было изучено с применением методики, приближенной к стандарту ASTM C 1012-18, соответственно п. 3.1. Контрольную растворную смесь приготовили смешиванием цемента, песка (массовое соотношение 1:2.75) и воды (в/ц 0.485). Аналогичным образом приготовили смеси с сульфатом алюминия, который вводили, предварительно растворив в воде затворения, в количестве 6% от массы цемента (1 масс% в пересчете на Al_2O_3). Кристаллогидратную воду, вносимую сульфатом алюминия, учитывали. Пирокатехин и резорцин вводили в растворные смеси в количестве (0.02, 0.05) % от массы цемента, предварительно растворив в воде затворения.

Для выяснения особенностей взаимодействия многоатомных фенолов с компонентами растворных образцов в процессе сульфатного хранения использовали метод твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al . Исследование проводили на образцах цементного теста при в/ц 0.485 (с учетом кристаллогидратной воды из сульфата алюминия) с добавками 6% сульфата алюминия и 0.05% пирокатехина (от массы цемента), приготовленных в виде пластин толщиной не более 3 мм. В течение 1 сут образцы хранили при влажности воздуха более 90% и затем еще 6 сут под тонким (~3 мм) слоем дистиллированной воды. Затем каждый из образцов был разделен на 2 части: одну часть продолжали хранить в дистиллированной воде, вторую часть – в 5%-ом растворе сульфата натрия (массовое соотношение жидкой и твердой фаз ~5/1). Воду в процессе хранения не меняли; раствор сульфата натрия заменяли 1 раз в неделю. Для подготовки образцов к съемке спектров в заданный момент времени отбирали небольшое количество цементного камня (примерно 1 г) и останавливали гидратацию; для этого образец тщательно растерли в тонкий порошок в избытке ацетона, отфильтровали при вакуумировании, повторили эту операцию еще два раза для удаления свободной воды, промыли порошок ацетоном на фильтре, отфильтровали и

высушили при вакуумировании при нормальной температуре. До непосредственного проведения анализов образцы хранили герметично закрытыми при $t = -18^{\circ}\text{C}$.

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^{27}Al подготовленных образцов получали при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker). Параметры съемки п 4.1, интерпретацию спектров выполнили на основании источников [36,88-90].

Сроки схватывания цементного теста с добавками сульфата алюминия и двухатомных фенолов представлены в таблице 4. Сульфат алюминия и пирокатехин участвуют в ускоренном образования этtringита или стимулируют его образование и являются ускорителями схватывания цементного теста: сульфат алюминия при дозировке 3% сокращает начало схватывания до 2.5 мин (таблица 4); пирокатехин, как известно из литературных источников [74], вызывает практически мгновенное схватывание теста при дозировке (0.02-0.1) % масс. Из таблицы 4 следует, что при совместном присутствии в цементном тесте этих двух соединений ускоряющий эффект сохраняется, однако время начала схватывания возрастает до 5 мин - вероятно, вследствие взаимодействия добавок между собой. Об этом же, по-видимому, свидетельствует сильное пластифицирующее (разжижающее) действие, которое оказывает пирокатехин на тесто с добавкой сульфата алюминия. В его присутствии тесто приобретает практически литую консистенцию. Данные особенности влияния пирокатехина можно объяснить эффективным связыванием ионов алюминия в хелатные пирокатехиновые комплексы.

Резорцин, согласно [62], не оказывает влияния на схватывание цемента; однако, как следует из данных таблицы 4, в его присутствии начало и конец схватывания цементного теста с добавкой сульфата алюминия существенно возрастают. Это можно объяснить способностью резорцина выступать в качестве лиганда в составе комплексов с этими ионами.

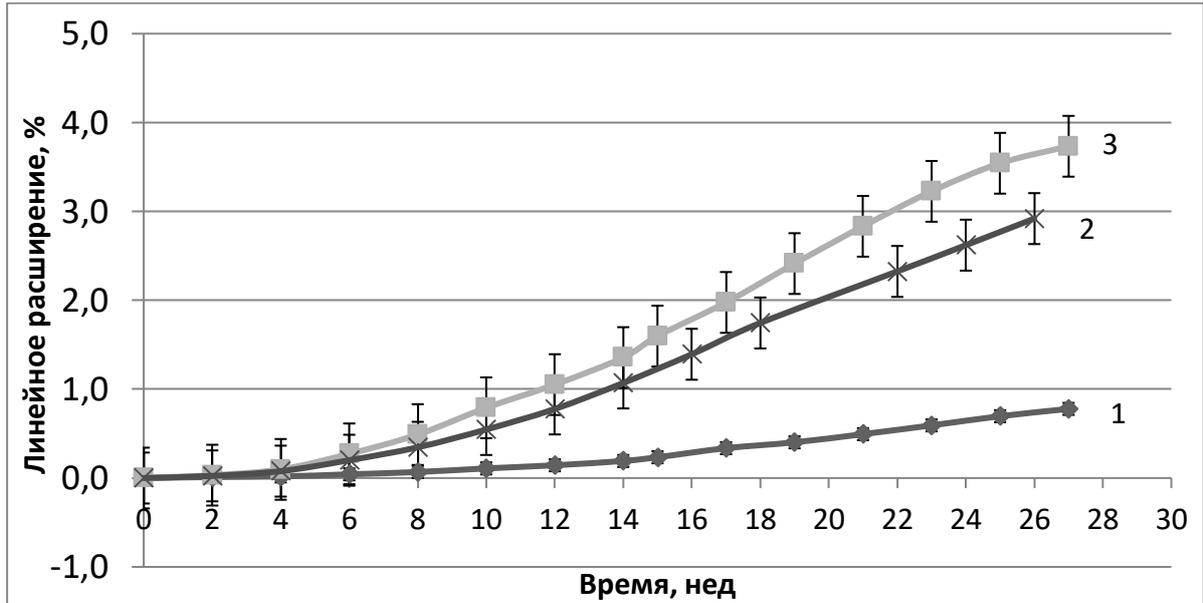
Таблица 4 – Сроки схватывания цементного теста с добавками сульфата алюминия и двухатомных фенолов

Добавка в цементное тесто	Сроки схватывания, мин	
	начало	конец
$Al_2(SO_4)_3$ 3%	2,5	10
$Al_2(SO_4)_3$ 3% Пирокатехин 0,1%	5	13
$Al_2(SO_4)_3$ 3% Резорцин 0,1%	17	85
$Al_2(SO_4)_3$ 3% Гидрохинон 0,1%	3	15,5
$Al_2(SO_4)_3$ 3% Таннин 0,1%	6	65

Добавление гидрохинона к сульфату алюминия незначительно снижает ускоряющее действие последнего. Добавление танина оказывает влияние на действие сульфата алюминия на уровне пирокатехина (6 минут), но конец схватывания значительно растягивается во времени, как при добавлении резорцина.

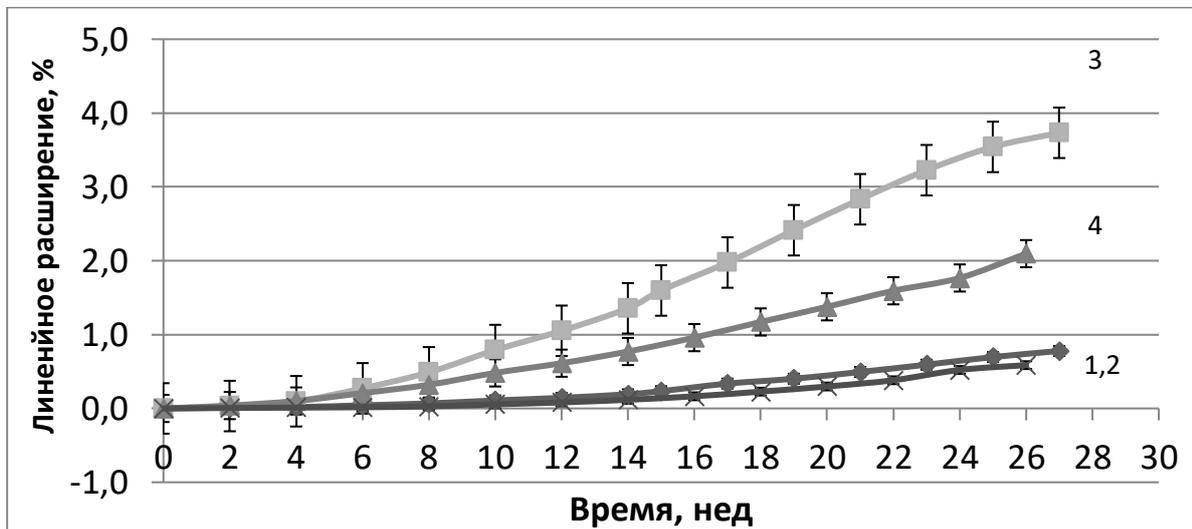
Результаты испытаний сульфатостойкости цементно-песчаных растворов с добавками сульфата алюминия в комплексе с органическими веществами представлены на рисунках 39-43.

Из рисунков 39-43 следует, что значение линейного расширения образцов бездобавочного раствора (кривая 1) в конце испытаний составляет порядка 0,8%; высокий уровень линейных деформаций обусловлен применением рядового (не сульфатостойкого) цемента и высокого значения водоцементного отношения (в/ц 0.485 - в соответствии с требованием стандарта ASTM C 1012-18). Наибольшие линейные деформации в конце испытаний (порядка 3.7%) наблюдаются для цементно-песчаного раствора с добавкой сульфата алюминия (кривая 2), что свидетельствует об интенсивном образовании этtringита в образцах данного состава в процессе их выдерживания в сульфатном растворе. Эти результаты соответствуют ранее опубликованным данным [37].



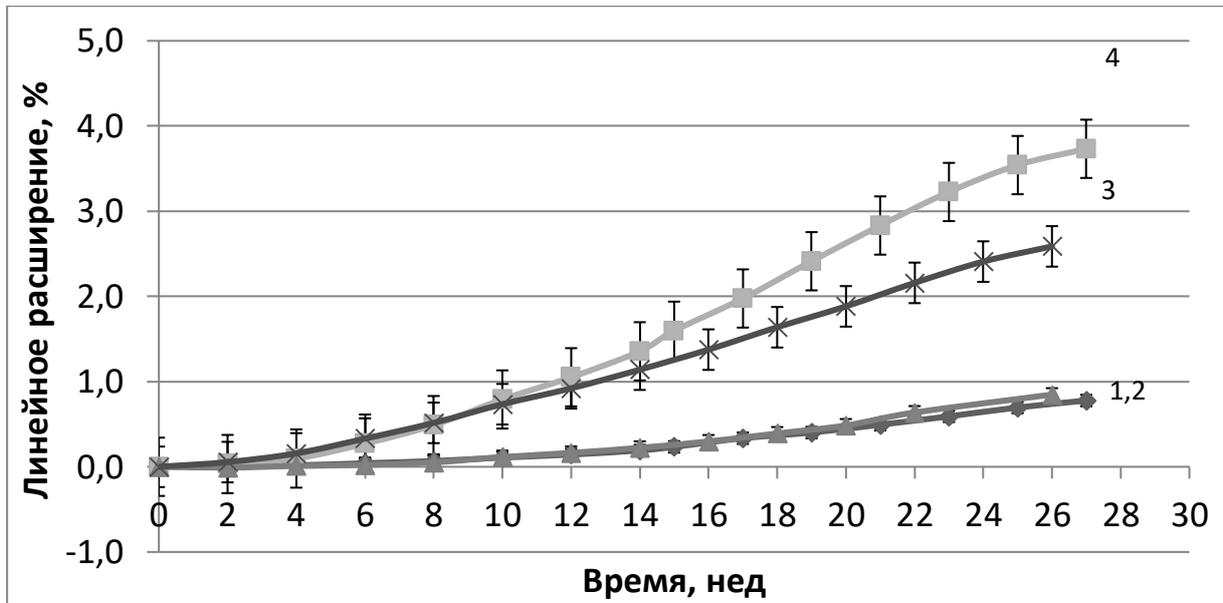
1 - контрольный (бездобавочный) образец; образцы с добавками: 2 – 0.05% пирокатехина и 6,5% $Al_2(SO_4)_3$; 3 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$

Рисунок 39 – Линейные деформации образцов цементно-песчаных растворов в растворе сульфата натрия с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и пирокатехина



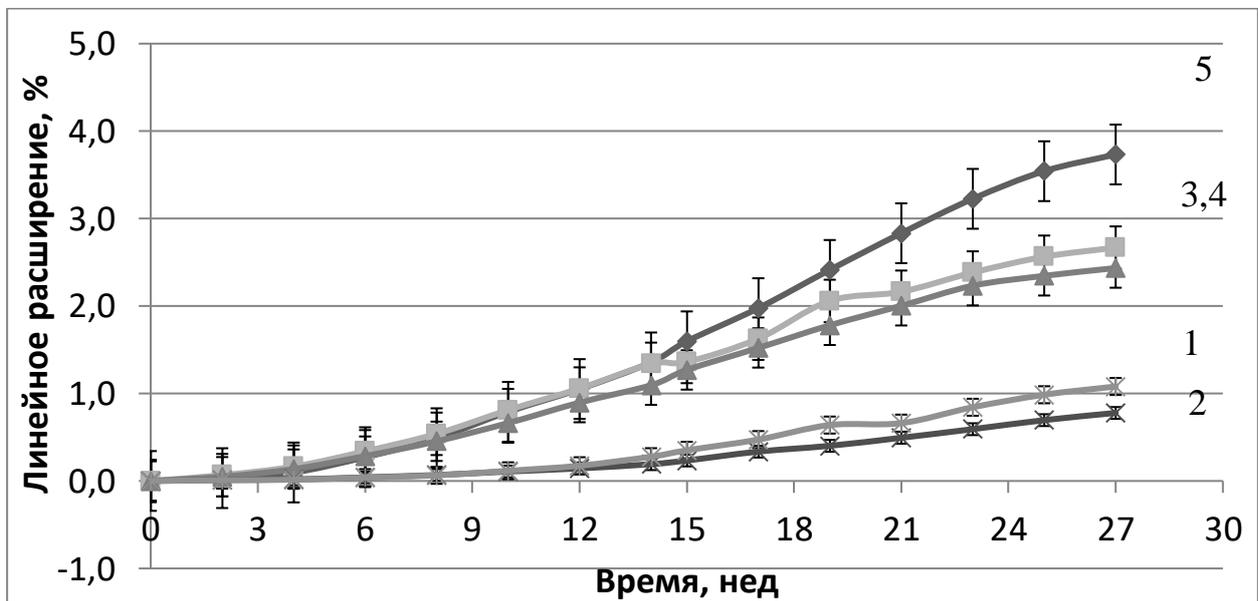
1 - контрольный (бездобавочный) образец; образцы с добавками: 2 – 0.05% гидрохинона; 3 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$; 4 – 0.05% гидрохинона и $Al_2(SO_4)_3$

Рисунок 40 – Линейные деформации образцов цементно-песчаных растворов в растворе сульфата натрия с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и гидрохинона



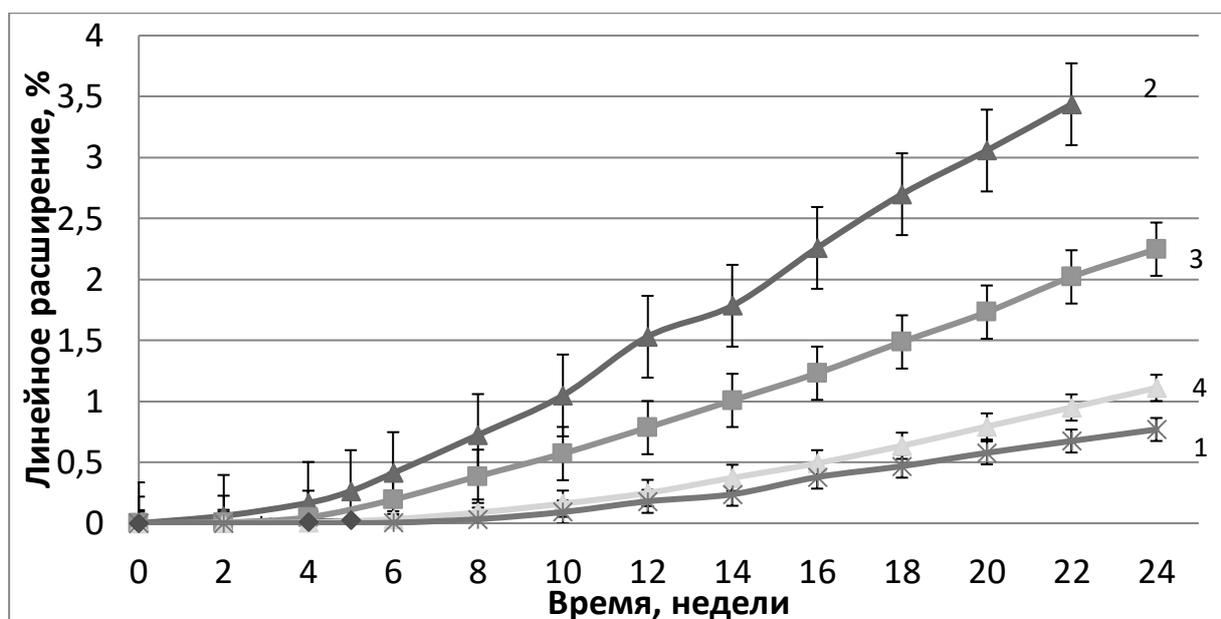
1 - контрольный (бездобавочный) образец; образцы с добавками: 2 – 0,05% лигносульфоната; 3 – 0,05% лигносульфоната и 6,5% $Al_2(SO_4)_3$; 4 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$

Рисунок 41 – Линейные деформации образцов цементно-песчаных растворов в растворе сульфата натрия с добавками $Al_2(SO_4)_3$ лигносульфоната



1 - контрольный (бездобавочный) цементно-песчаный раствор; образцы с добавками: 2 – 0,05% танина; 3 – 0,05% танина и 6,5% $Al_2(SO_4)_3$; 4 – 0,02% танина и 6,5% $Al_2(SO_4)_3$; 5 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$

Рисунок 42 – Линейные деформации образцов цементно-песчаных растворов в растворе сульфата натрия с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и танина

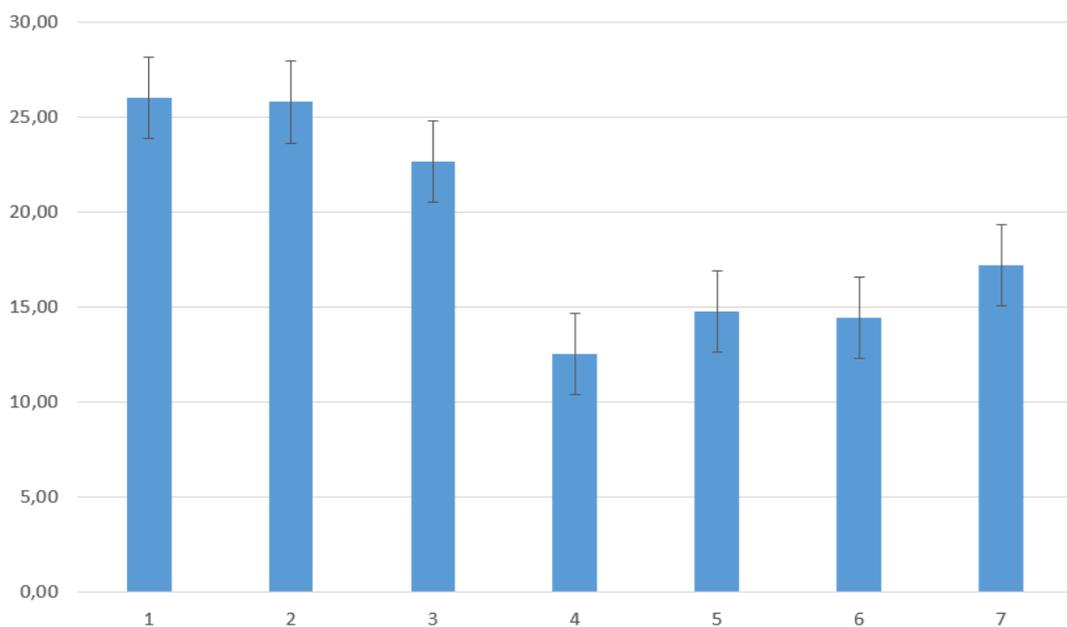


1 - контрольный (бездобавочный) образец; образцы с добавками: 2 – $Al_2(SO_4)_3$; 3 – $Al_2(SO_4)_3 + 0,05\%$ резорцина; 4 – 0,05% резорцина

Рисунок 43 – Линейные деформации образцов цементно-песчаных растворов в растворе сульфата натрия с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и резорцина

Согласно полученным результатам, присутствие органических соединений: пирокатехина, танина, гидрохинона, резорцина и лигносульфоната в образцах, содержащих сульфат алюминия, приводит к замедлению развития линейных деформаций и снижению их конечных значений с 3,7 до (2-3)%. Кривые расширения цементно-песчаных растворов только с органическими добавками практически во всех случаях очень близки к контрольной кривой [94]. Из этого следует, что эти добавки не оказывают влияния на сульфатное расширение раствора на основе рядового портландцемента в отсутствие сульфата алюминия, но способны частично компенсировать оказываемое им деструктивное действие. Данный эффект можно объяснить двумя причинами: 1) пластифицирующим и замедляющим действием добавок на цементные составы с сульфатом алюминия; 2) влиянием органических добавок на количество и морфологию (особенности структуры) образуемого этtringита.

В пользу первого предположения свидетельствует тот факт, что введение органических добавок существенно облегчило укладку цементно-песчаных растворных смесей с сульфатом алюминия и позволило осуществить ее более качественно. На более качественный результат укладки растворных смесей с органическими добавками указывают также результаты определения прочности при сжатии растворов (рисунок 44), хранившихся в воде (испытания выполнены в возрасте 7 сут, т.е. перед погружением образцов в раствор сульфата натрия). Согласно полученным данным, сульфат алюминия снижает прочность растворов - в том числе из-за отрицательного влияния на качество укладки растворных смесей. Органические добавки не оказывают влияния на прочность, но способны отчасти скомпенсировать снижение прочности, обусловленное сульфатом алюминия.

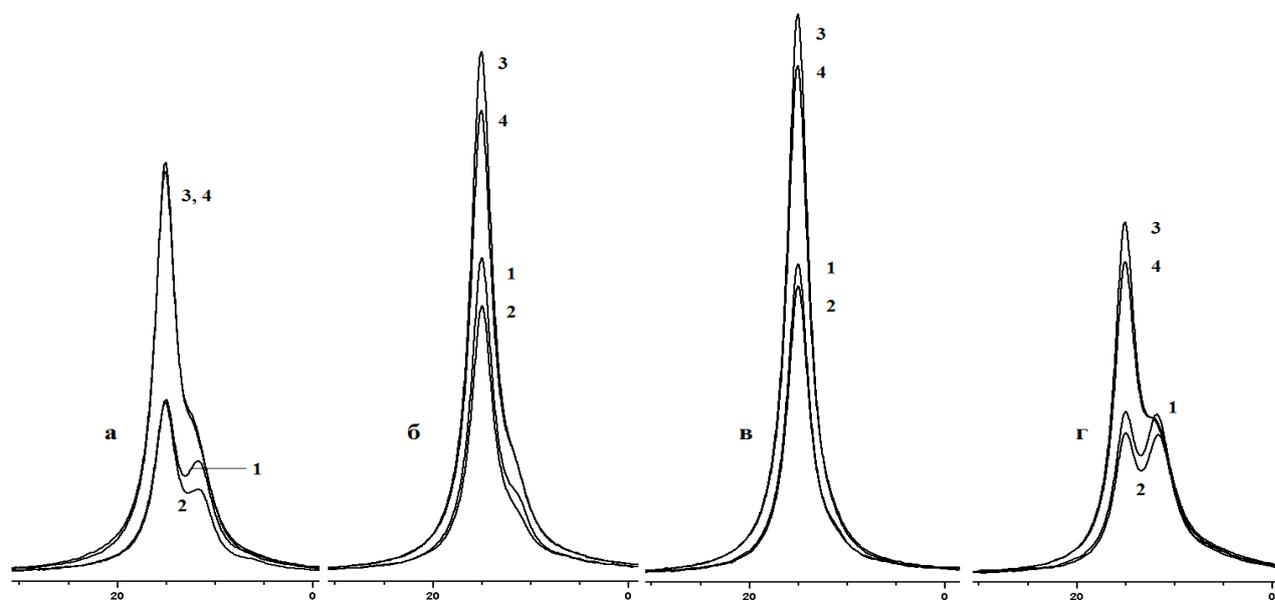


1 - контрольный (бездобавочный) цементно-песчаный раствор; образцы с добавками: 2 – 0,05% таннина; 3 – 0,05% лигносульфоната; 4 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$; 5 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$ + 0,05% лигносульфоната; 6 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$ + 0,05% таннина; 7 – 6,5% $Al_2(SO_4)_3$ + 0,05% пирокатехина

Рисунок 44 - Прочность при сжатии портландцементных растворных образцов-кубов с добавками

Предположение о возможном влиянии органических многоатомных фенолов на формирование этtringита в процессе сульфатного хранения растворных образцов было проверено на образцах с добавкой пирокатехина с использованием метода твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al .

На рисунке 45 представлены фрагменты твердотельных спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al в диапазоне значений химического сдвига 0-20 м.д. для образцов цементного теста с добавками пирокатехина и сульфата алюминия после длительного хранения в дистиллированной воде и в 5%-растворе сульфата натрия. На данном участке спектра видны интенсивные сигналы б-координированного иона алюминия в составе этtringита (14.8 м.д.) и моноссульфоалюмината кальция (11-12 м.д.).



a – возраст 7 сут (1 сут – влажное хранение, 6 сут – хранение в воде); *б, в* – хранение в растворе Na_2SO_4 в течение соответственно 1 и 2 мес; *г* – хранение в воде в течение 2 мес (не считая первые 7 сут с момента приготовления); 1 – цементное тесто без добавок; 2-4 – с добавками соответственно пирокатехина, сульфата алюминия, совместно пирокатехина и сульфата алюминия. По оси x – химический сдвиг δ , м.д.

Рисунок 45 - Твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al образцов цементного теста [95]

Из рисунка 45 следует, что наиболее существенные различия в спектрах обусловлены добавкой сульфата алюминия и лишь в незначительной степени – присутствием пирокатехина. Так, в 7-сут возрасте (рисунок 45,а) количество этtringита в образцах, содержащих сульфат алюминия, значительно превышает содержание этtringита в двух других образцах. В более позднем возрасте (1 и 2 мес, рисунок 45,б-г) в образцах с сульфатом алюминия количество этtringита по-прежнему выше, чем в образцах аналогичного состава, не содержащих сульфат алюминия. При этом в образцах, содержащих пирокатехин, количество этtringита незначительно меньше, чем в образцах без пирокатехина.

В результате длительного выдерживания образцов в воде содержание этtringита в образцах несколько снижается из-за его постепенного превращения в моноссульфоалюминат кальция (рисунок 45,г). При хранении в растворе сульфата натрия в образцах возобновляется образование этtringита и его содержание увеличивается со временем. Образование этtringита обуславливает наблюдаемые деформации расширения и образование деструктивных трещин. В образцах, содержащих сульфат алюминия, количество образовавшегося этtringита существенно превышает количество этtringита в образцах без этой добавки. На фоне этих различий влияние пирокатехина представляется малосущественным, хотя нельзя не отметить, что во всех случаях его присутствие незначительно снижает содержание этtringита.

Таким образом, в качестве основной причины уменьшения деформаций образцов с добавкой сульфата алюминия в присутствии многоатомных фенолов следует считать пластифицирующий и замедляющий эффект, оказываемый последними на растворные смеси.

4.3 Влияние органических соединений на щелоче-кремнеземные реакции в портландцементных растворах с алюмо- и железосодержащими добавками

Цель данной работы заключается в исследовании изомеров дигидроксибензола – пирокатехина и резорцина - на процесс развития щелочной коррозии портландцементных растворов с добавками сульфата алюминия и сульфата железа. В работе [23] отмечалось, что некоторые органические соединения, например, пирогаллол, замедляют растворение реакционноспособных разновидностей кремнезема в щелочной среде. Таким образом пирокатехин и его изомеры представляют интерес, как потенциальные ингибиторы щелоче-кремнеземных реакций.

3.3.1 Материалы и методы испытаний

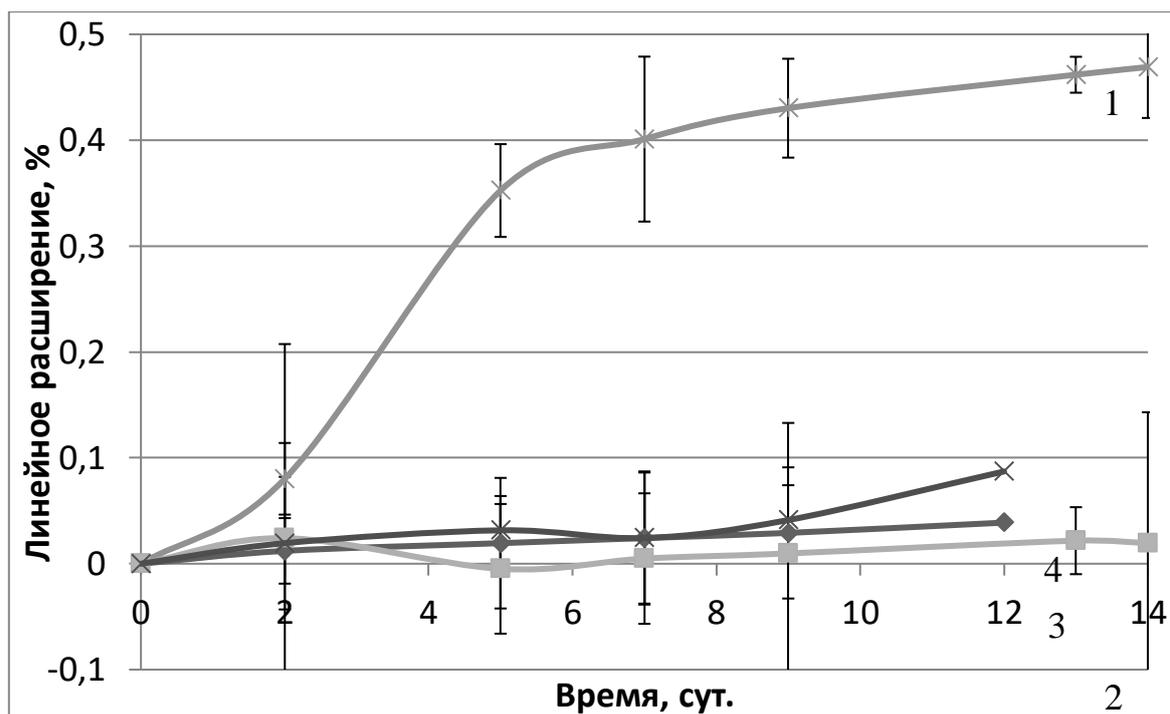
Для проведения экспериментальных исследований использовались материалы, приведенные в разделе 2.1.2, а также: гранулированный кристаллогидрат сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot \sim 15H_2O$.

Образцы изготавливали, хранили и проводили испытания в соответствии с пунктом 2.1.2 по методу, приближенному к ГОСТ 8269.0-97, в качестве среды испытаний применяли NaOH, органические добавки вводили в дозировке 0,05% от массы цемента. Воду, вносимую с добавками сульфатов алюминия и железа, учитывали.

Результаты испытаний сульфатов алюминия и железа совместно с пирокатехином и резорцином на протекание щелоче-кремнеземных реакций в цементно-песчаных растворах приведены на рисунках (46 – 47).

Из рисунка 46 видно, что сульфат алюминия как самостоятельно, так и при совместном введении пирокатехина и резорцина оказывает ингибирующий эффект по отношению к щелоче-кремнеземным реакциям. Расширение контрольного образца в конце испытаний составило 0,47%, при

этом расширение образцов с сульфатом алюминия в 24 раза меньше 0,019%, введение пирокатехина и резорцина немного увеличивает линейное расширение образцов [96]. При введении пирокатехина расширение составляет 0,039%, при введении резорцина к сульфату алюминия 0,08%, но расширения образцов с сульфатом алюминия и органическими добавками не превышает критического 0,1%.

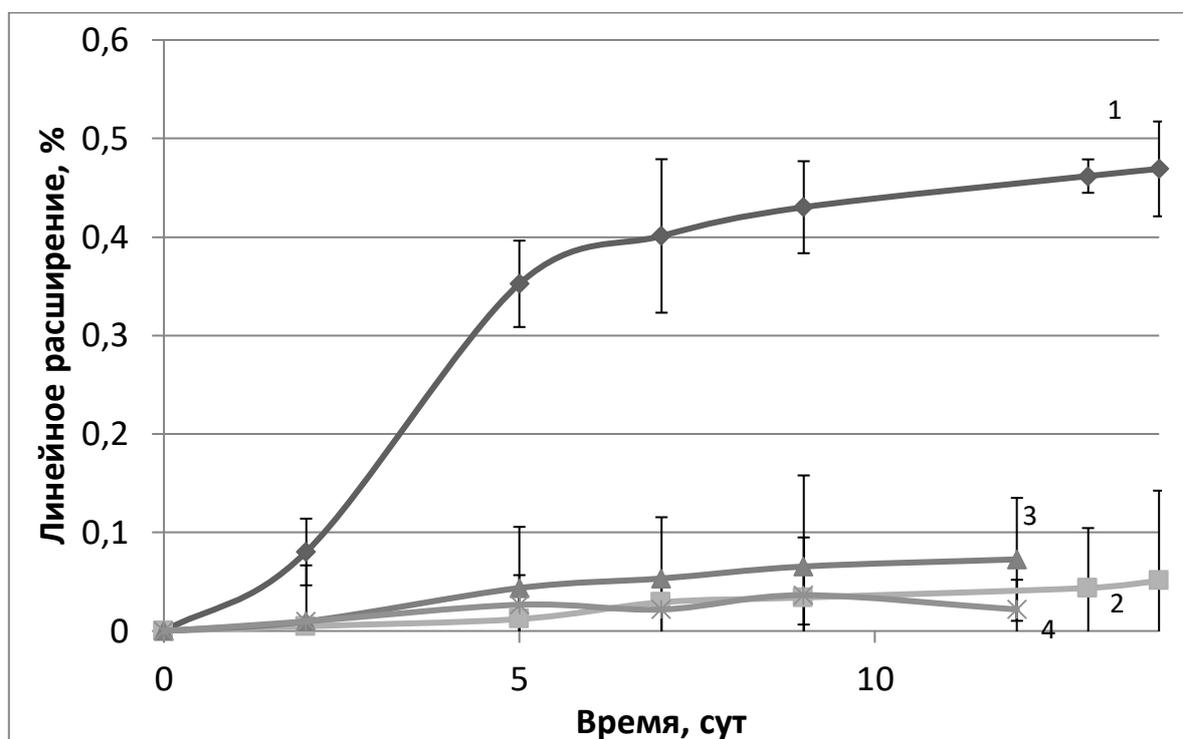


1 – контрольный (бездобавочный) цементно-песчаный раствор; образцы с добавками: 2 – 6% $Al_2(SO_4)_3$; 3 – 6% $Al_2(SO_4)_3$ и 0,05% пирокатехина; 4 – 6% $Al_2(SO_4)_3$ и 0,05% резорцина

Рисунок 46 – Линейные деформации образцов цементно-песчаных растворов в 1 М NaOH с добавками

Из рисунка 47 видно, что сульфат железа (III) так же, как и сульфат алюминия проявляет ингибирующий эффект к протеканию щелочекремнеземных реакций, что подтверждает исследования проводимые ранее [23, 36, 37]. Расширение образца с добавкой сульфата железа (III) в конце испытания составляет 0,05%. Введение в состав образцов органических добавок – пирокатехина и резорцина не влияет на ингибирующую способность

сульфата железа (III), кроме того при введении органических добавок расширение образцов не превышает 0,1%.



1 – контрольный (бездобавочный) цементно-песчаный раствор;
образцы с добавками: 2 – 5.4% Fe₂(SO₄)₃; 3 – 5.4% Fe₂(SO₄)₃ и 0,05%
пирокатехина; 4 – 5.4% Fe₂(SO₄)₃ и 0,05% резорцина

Рисунок 47 – Линейные деформации образцов цементно-песчаных растворов в 1 М NaOH с добавкой сульфата алюминия (III) совместно с органическими добавками

При рассмотрении рисунков (46 – 47) видно, что добавление пирокатехина и резорцина практически не оказывают эффекта на ингибирующую способность алюмо- и железосодержащих добавок. Кроме того сульфат алюминия в дозировке 6 % от массы цемента проявляет наибольшую эффективность в качестве ингибитора щелоче-кремнеземных реакций. Во всех случаях введение органических добавок не оказывает как отрицательного, так и положительного эффекта на действие добавок-ингибиторов ЩКР в пределах погрешности.

Выводы по главе 4

1 Двухатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон), а также более сложные аналоги пирокатехина – таннин и лигносульфонат натрия, замедляют развитие деструктивных деформаций портландцементных растворов с добавкой сульфата алюминия при поступлении в них сульфат-ионов из окружающей среды. Этот эффект обусловлен пластифицирующим и замедляющим действием перечисленных органических соединений на цементно-песчаные растворы с добавкой сульфата алюминия.

2. С помощью твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al установлено, что пирокатехин не влияет на образование вторичного этtringита в цементных композициях при их длительном выдерживании в растворе сульфата натрия.

3. Пирокатехин и резорцин не оказывают влияния на развитие деструктивных щелоче-кремнеземных реакций цементно-песчаных растворов с реакционноспособным заполнителем и добавками сульфатов алюминия и железа в щелочных средах.

4 Установлено, что пирокатехин стимулирует высвобождение ионов алюминия из силикатных и алюмосодержащих фаз цементного клинкера и способствует образованию фазы этtringита в цементном тесте. Количество образуемого этtringита возрастает при увеличении дозировки пирокатехина в пределах (0.02-0.05) %масс. Ускоренное образование этtringита является причиной быстрого схватывания цементного теста.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ АЛЮМО- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА КОРРОЗИЮ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ И КАРБОНИЗАЦИЮ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Защитное действие бетона по отношению к арматуре определяется в том числе такими его характеристиками, как проницаемость (для влаги, CO_2 , химических веществ), значение pH поровой жидкости и ее ионный состав [97-104]. Добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при их введении в бетонную или растворную смесь оказывают влияние на вышеуказанные характеристики, и, следовательно, в принципе могут повлиять на электрохимическое состояние арматурной стали внутри бетона. Оценить влияние этих добавок на защитное действие бетона по отношению к стальной арматуре возможно, например, стандартизованными электрохимическими методами (потенциодинамическим или гальванодинамическим) [105, 106]. В данном исследовании использовался гальванодинамический метод, основанный на получении зависимости значения потенциала стальной арматуры бетона от плотности тока и сравнении полученных результатов с установленными критическими значениями (плотность тока при потенциале +300 мВ, потенциал через (60 ± 5) с после отключения тока. По методике [107] в отличие от методики ГОСТ 31383-2008 [106], измерение потенциала производят в течении 5 минут, а также определяют такие показатели как: стационарный потенциал и потенциал пассивации, а также потенциал пробоя. Результаты данного исследования были опубликованы в работах [107,108].

Влияние добавок на скорость карбонизации и выщелачивания цементно-песчаных растворов определялась фенолфталеиновым методом (проявление фронта карбонизации в образцах, подвергающихся попеременному насыщению водой и высушиванию, путем обработки их сколов раствором фенолфталеина).

5.1 Влияние сульфата алюминия и железа на защитное действие бетона по отношению к стальной арматуре

Для проведения экспериментальных исследований использовались следующие материалы: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н; гранулированный кристаллогидрат сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot \sim 15H_2O$, содержание Al_2O_3 17,1 масс% (марка ALG, «Kemira Oyj»); железо (III) сернокислое 9-водное, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, «ч», ГОСТ 9485-74; вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72; индикатор фенолфталеин 0.1%, ГОСТ 4919.1-77; песок кварцевый с фракционным составом 0-0.63, $M_{кр} = 1,8$; арматура стальная класса АI, марки СтЗсп, диаметр 6 мм.

Устройство для измерений гальванодинамическим методом собрали в соответствии со схемой, представленной на рисунке 50.

Арматуру нарезали на стержни длиной 120 мм, тщательно зачистили наждачной бумагой и обезжирили этиловым спиртом. Стержни установили в формах (40x40x160) мм вдоль главной оси.

Растворную смесь для бездобавочных образцов готовили, затворив песок и цемент в соотношении 3:1 по массе водой при в/ц 0.5. Образцы с добавками приготовили аналогичным образом, предварительно растворив добавки в воде затворения; количество воды, вносимое добавками, учитывалось. Добавку сульфата алюминия вводили в дозировке 1% в пересчете на Al_2O_3 от массы цемента (6 масс% $Al_2(SO_4)_3 \cdot \sim 15H_2O$). В целях сравнения добавку сульфата железа (III) вводили в дозировках, эквивалентных (0.5 и 1.5)% Al_2O_3 от массы цемента; это соответствует 2.7 и 5.4 % $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ от массы цемента.

Формы-балочки с предварительно установленными в них арматурными стержнями заполнили растворной смесью; образцы распалубили через 1 сут хранения в условиях 100% влажности и далее хранили до достижения 28-сут возраста в этих же условиях. Таким образом, изготовили по 12 образцов каждого состава.

Гальванодинамические испытания проводились в возрасте 28 сут на четырех образцах каждой серии (бездобавочных и с добавками сульфатов алюминия и железа). Остальные образцы предварительно подвергали попеременному высушиванию (не менее 1 сут, 60°C) и насыщению дистиллированной водой (не менее 1 сут) в течение 3 (14 циклов) и 6 (38 циклов) месяцев (по 4 образца каждой серии). После этого образцы подвергали испытаниям.

Перед гальванодинамическими испытаниями образцы насыщали дистиллированной водой. Затем, скалывая цементно-песчаный раствор с одного из торцов, обнажали арматуру примерно на 20 мм, покрывали сколотый торец парафином, не затрагивая оголенную арматуру. Подготовленный образец помещали в сосуд дистиллированной водой так, чтобы верх исследуемого образца возвышался на (2-3) мм над водой, и подключали его к схеме в соответствии с рисунком 48.

Измерения проводили путем регистрирования потенциалов образцов после ступенчатого увеличения силы тока I (25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1250, 2500, 5000, 7500, 10000, 12500, 15000, 22500) мкА. После каждого увеличения значения тока делали выдержку до стабилизации потенциала E (изменение потенциала - не более 10% текущего значения в минуту). После завершения испытаний источник тока отключали и измеряли конечный потенциал образцов через (60 ± 5) с после выключения питания. После испытаний арматуру извлекали из образцов, скалывая растворную часть, и исследовали визуально ее состояние.

Площадь рабочей поверхности стального стержня, соприкасающуюся с бетоном, S , см², рассчитывали по формуле 11:

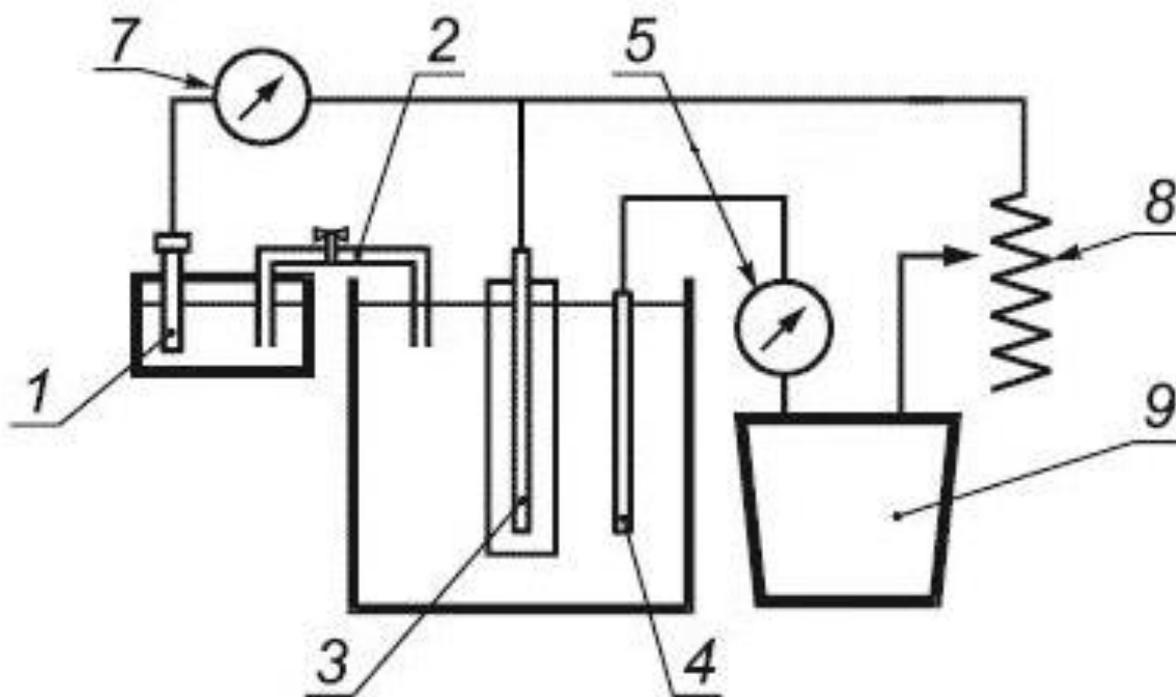
$$S = \pi D l + \pi D^2 / 4 \quad (11)$$

где, D – диаметр стального стержня, см; l – длина стального стержня, погруженного в бетон, см.

Плотность тока i , $\text{мкА}/\text{см}^2$, рассчитывали по формуле 12:

$$i=I/S \quad (12)$$

где I – сила тока, мкА ; S – площадь рабочей поверхности, см^2



1 – электрод сравнения; 2 – электролитический ключ; 3 – образец; 4 – вспомогательный электрод; 5 – микроамперметр; 7 – вольтметр; 8 – резистор; 9 – источник тока

Рис 48 – Электрохимическая схема снятия гальванодинамических поляризационных кривых [107]

По полученным результатам строили графики – поляризационные кривые в координатах плотность тока ($\text{мкА}/\text{см}^2$) (по оси абсцисс) – потенциал рабочего электрода мВ (по оси ординат) (рисунок 49). Используя поляризационные кривые, оценивали коррозионное состояние арматуры в бетоне по показателям, указанным в таблице 5, а также по показателям, приведенным в таблице 6.

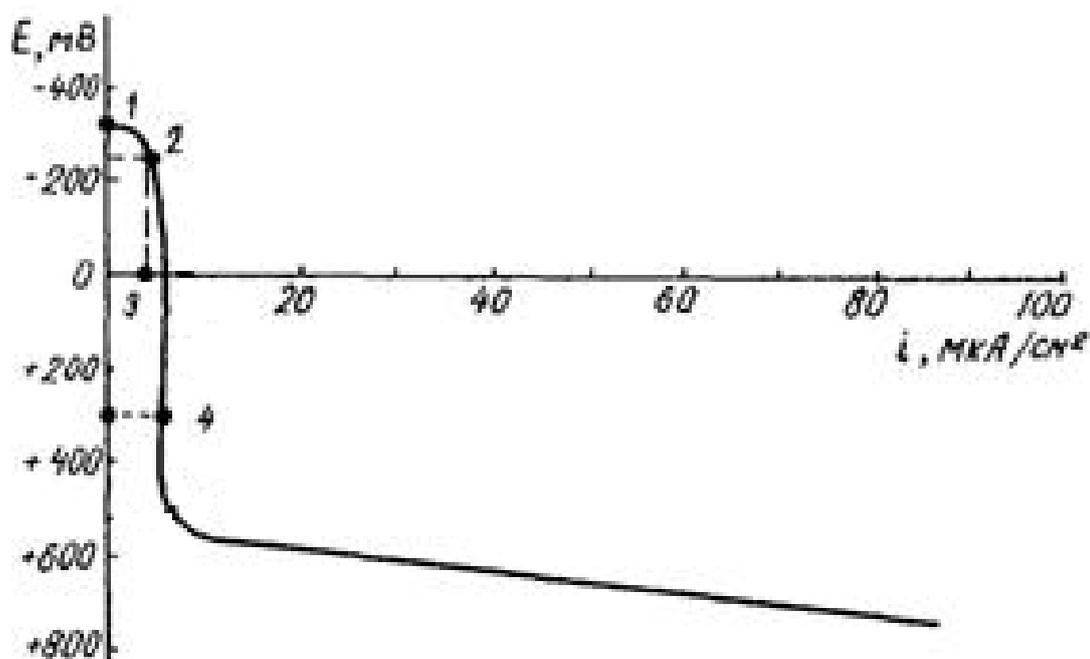


Рисунок 49 – Анодная поляризационная кривая стали в бетоне: 1 – стационарный потенциал; 2 – потенциал пассивации; 3 – пассивационный ток, 4 – ток при потенциале +300мВ [104]

Таблица 5 – Показатели коррозионного состояния стальной арматуры в бетоне в соответствии с [103]

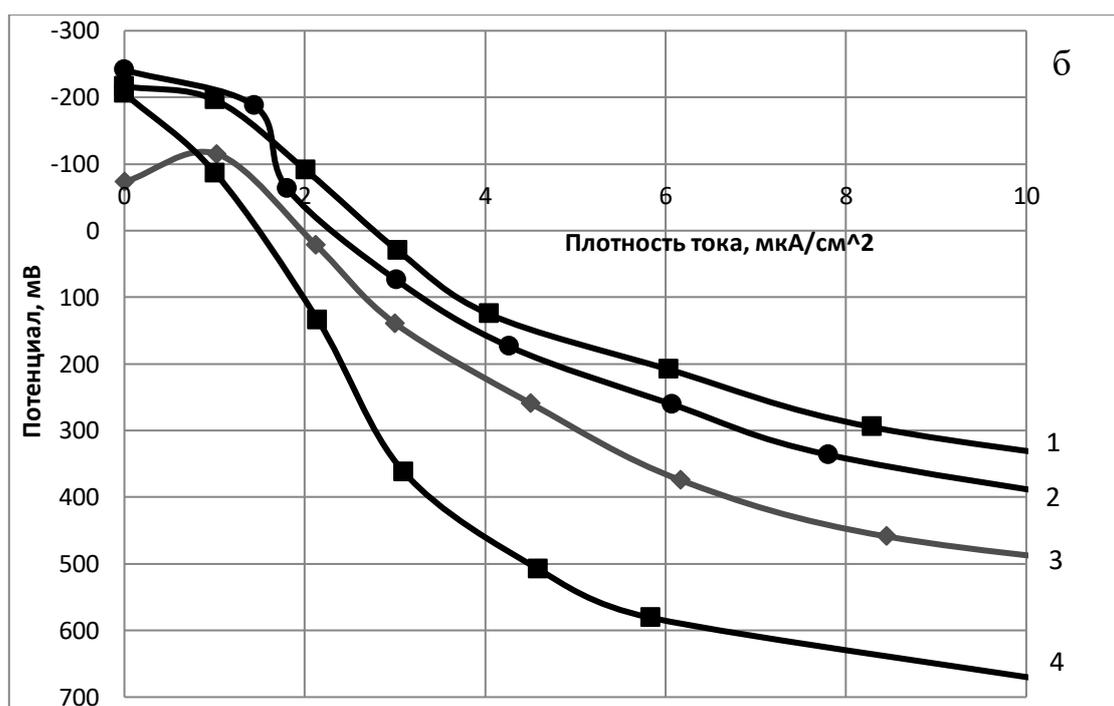
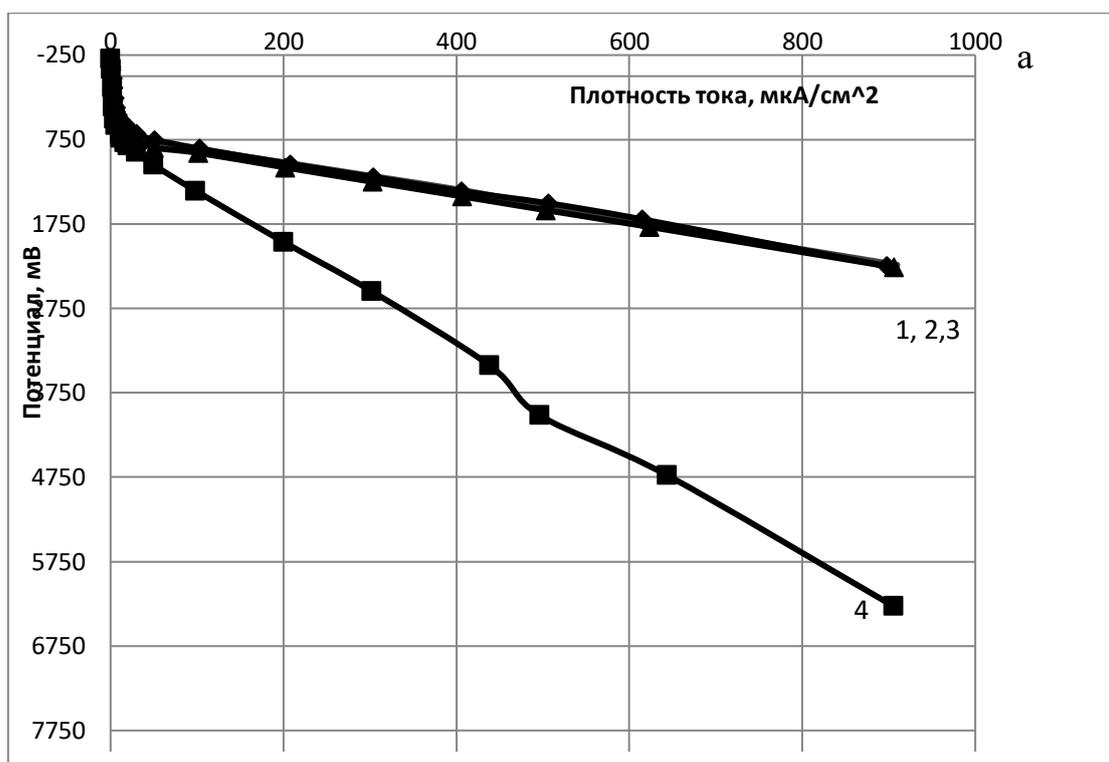
Показатель	Коррозионное состояние стальной арматуры на момент электрохимических испытаний
Плотность тока при потенциале +300 мВ: - до 10 мкА/см ² включительно - от 10 до 25 мкА/см ² - свыше 25 мкА/см ²	Пассивное состояние Неустойчивое состояние Интенсивная коррозия
Потенциал через (60±5) с после отключения тока: - более +5 мВ - менее +5 мВ	Пассивное состояние Активное состояние, коррозия

Таблица 6 – Критерии оценивания состояния арматуры в бетоне в соответствии с [103]

Критерий	Величина критерия		
	Устойчивое пассивное состояние	Неустойчивое пассивное состояние (возможна слабая коррозия)	Сталь находится в активном состоянии (возможна интенсивная коррозия)
Стационарный потенциал, мВ	>-350	От -350 до -700	<-700
Потенциал пассивации, мВ	>-350	>-350	-

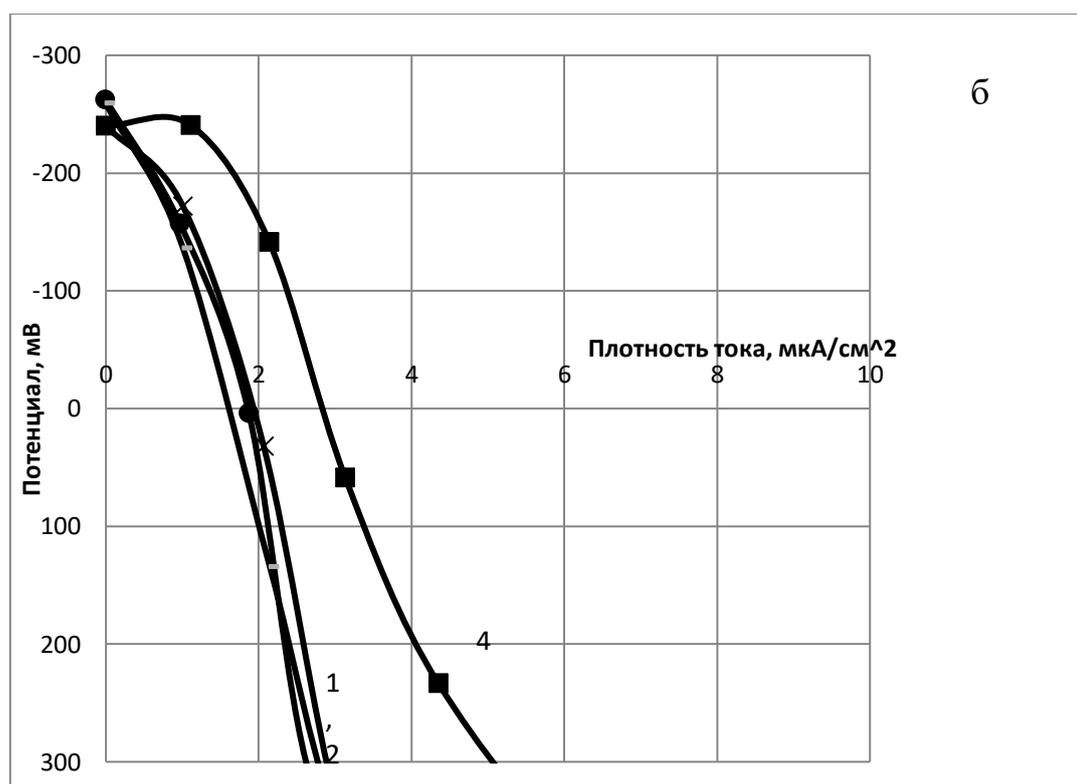
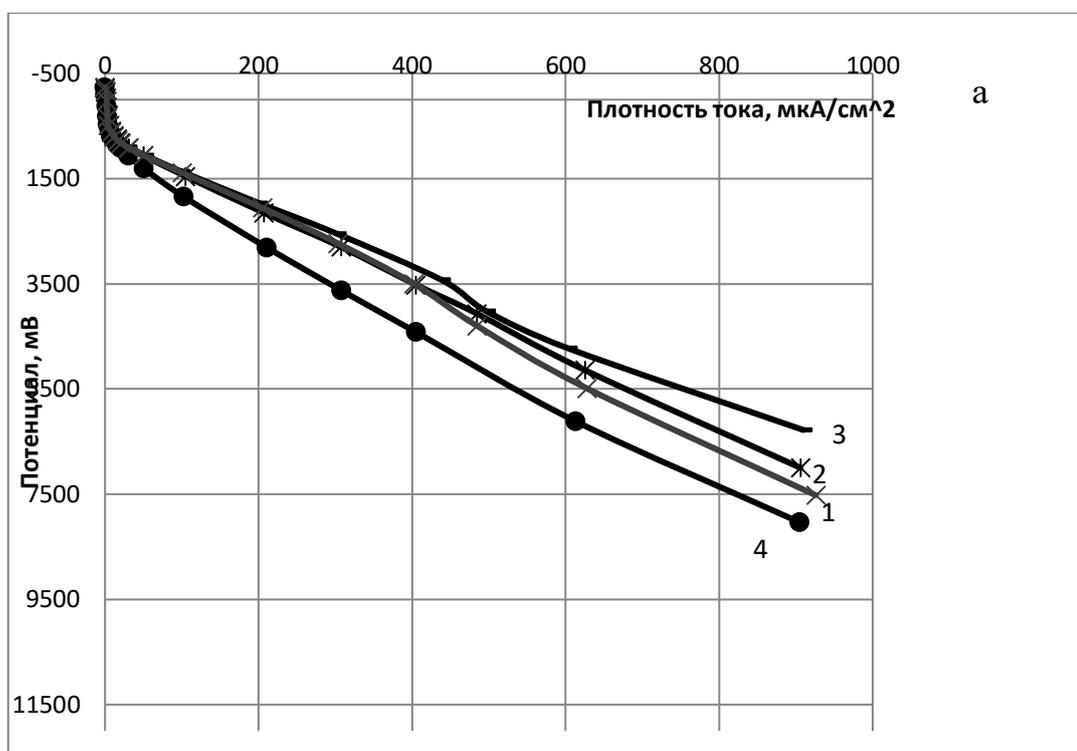
Результаты электрохимического определения пассивирующего действия бетона по отношению к арматурной стали представлены на рисунках 50-52.

На рисунках 50а-52а представлены полные поляризационные кривые зависимости потенциала от плотности тока соответственно для образцов 28-сут возраста, не подвергавшиеся воздействию циклов высушивания-насыщения водой, и образцов, подвергавшихся многократным циклам насыщения водой и высушивания в течение 3 и 6 месяцев. На рисунках 50б-52б изображены фрагменты этих же кривых в области низкой плотности тока. По данным рисунков 50-52 определены показатели состояния арматуры, представленные в таблице 7.



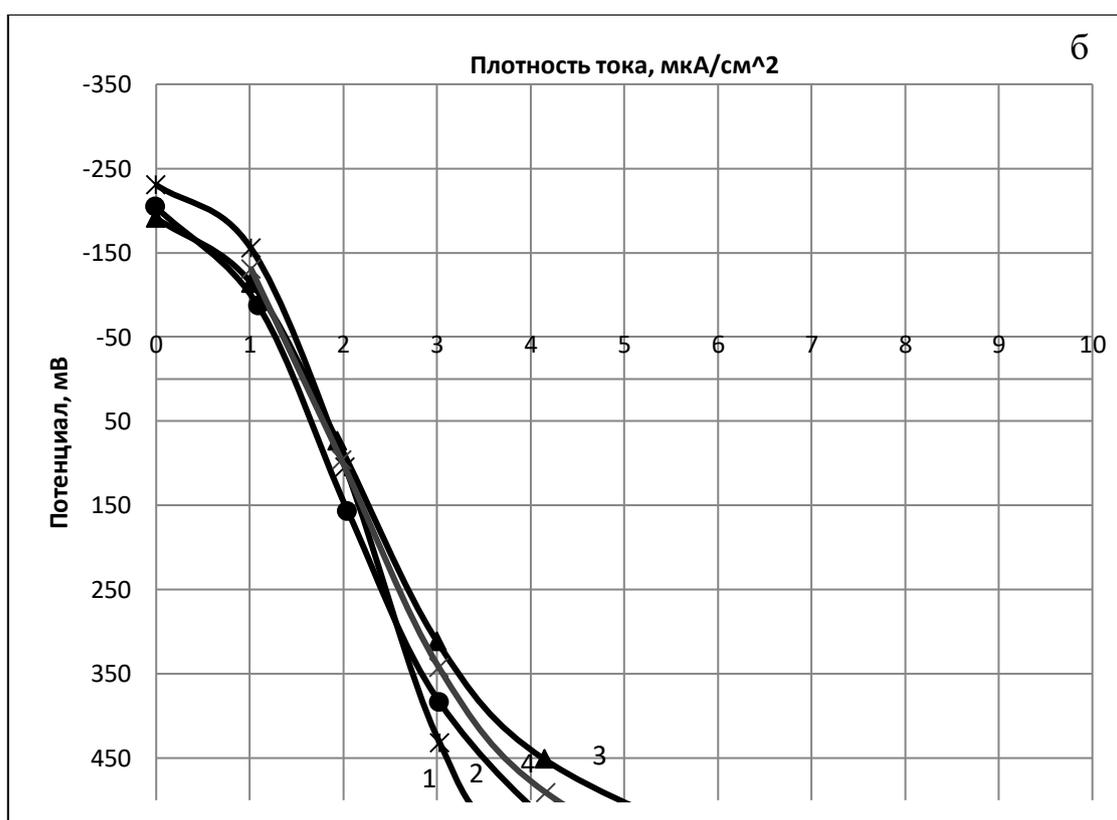
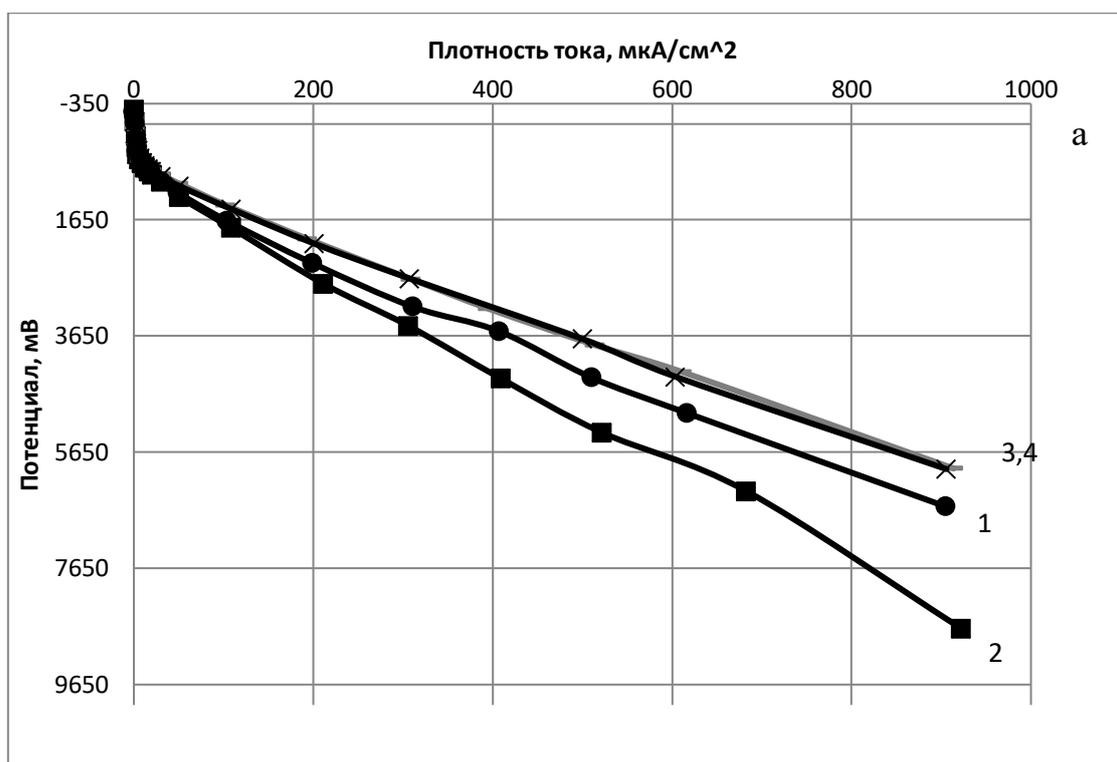
1 – бездобавочный образец, 2 – 0,5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 – 1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 4 – 0,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Рисунок 50 – Поляризационные кривые образцов в возрасте 28 сут, а – полное изображение, б – фрагмент кривых



1 – бездобавочный образец, 2 – 0,5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 – 1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 4 – 0,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Рисунок 51 – Поляризационные кривые образцов после циклов высушивания и насыщения водой в течение 3 месяцев а – полное изображение, б – фрагмент кривых



1 – бездобавочный образец, 2 – 0,5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 – 1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 4 – 0,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Рисунок 52 – Поляризационные кривые образцов после циклов высушивания и насыщения водой в течение 3 месяцев а – полное изображение, б – фрагмент кривых

Таблица 7 – Характеристики поляризационных кривых образцов

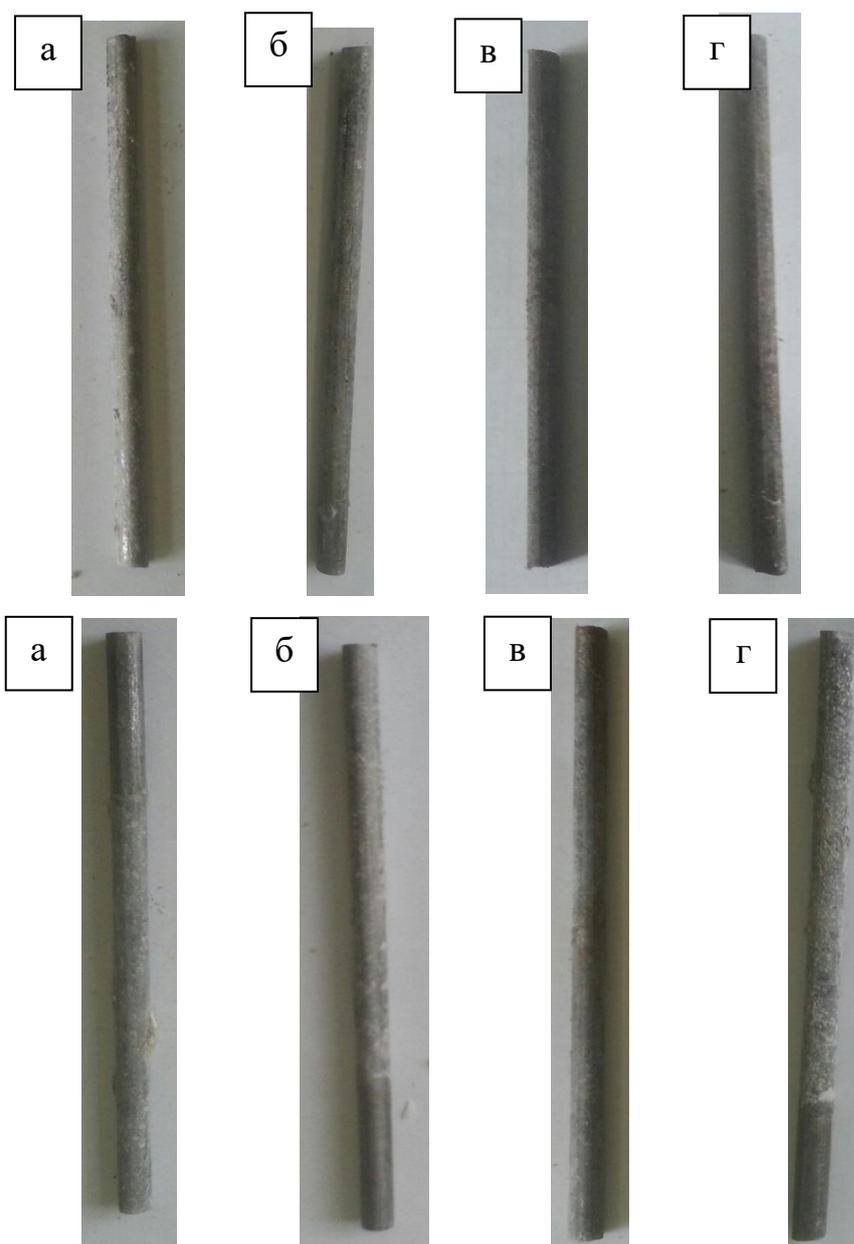
Наименование образцов	Возраст образцов	Показатели поляризационной кривой		
		Стационарный потенциал, мВ	Потенциалы после испытания, мВ	Плотности тока при потенциале +300мВ, мкА/см ²
Образец без добавки	28 сут	-233,8	548	7,4
0.5% Fe ₂ (SO ₄) ₃		-245,3	536,8	4,9
1% Fe ₂ (SO ₄) ₃		-102	553,3	2,7
0.5% Al ₂ (SO ₄) ₃		-202,5	585	2,5
Образец без добавки	3 месяца	-258,8	496,3	3,0
0.5% Fe ₂ (SO ₄) ₃		-249,7	492,7	3,8
1% Fe ₂ (SO ₄) ₃		-194	654,5	2,6
0.5% Al ₂ (SO ₄) ₃		-295,5	625,3	3,6
Образец без добавки	6 месяцев	-191,3	406,7	3,0
0.5% Fe ₂ (SO ₄) ₃		-207,8	589,8	2,5
1% Fe ₂ (SO ₄) ₃		-210,8	308	2,7
0.5% Al ₂ (SO ₄) ₃		-182,1	190	2,8

Согласно данным таблицы 7, для всех образцов 28-сут возраста (без добавки и с добавками сульфатов алюминия и железа) при наложении потенциала +300 мВ плотность тока имеет значения менее 10 мкА/см²; значения потенциала после отключения тока существенно превышают пороговое значение (+5В). Следовательно, арматурная сталь в испытуемых образцах находится в пассивированном состоянии. Наименьшие значения плотности тока и наибольшие значения потенциала после отключения тока имеют место в случае образцов с добавками - это позволяет сделать вывод, что

введение добавок сульфатов алюминия и железа в состав растворных смесей способствует пассивации арматурной стали. Это можно объяснить созданием более плотной структуры в образцах и увеличением их омического сопротивления. В этом отношении сульфат алюминия, как видно из таблицы, оказывает более эффективное действие, чем сульфат железа. Добавки по степени возрастания их пассивирующего действия по отношению к арматуре в возрасте 28 суток можно расположить в следующем ряду: $0.5\% \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > 1\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > 0.5\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 >$ бездобавочный образец.

При наложении потенциала +300 мВ на образцы, выдержавшие циклы насыщения водой и высушивания в течение (3 и 6) месяцев, плотность тока в них по-прежнему имеет значения менее 10 мкА/см^2 , а потенциал после отключения тока по-прежнему существенно превышает пороговое значение +5 мВ. Таким образом, после многократных циклов водонасыщения и высушивания арматурная сталь во всех образцах - как с добавками сульфатов, так и в контрольных бездобавочных образцах – продолжает оставаться в пассивированном состоянии. Плотность тока в образцах с добавками после воздействия циклов изменяется несущественно, оставаясь на уровне (2 – 4) мкА/см^2 ; однако она уменьшается в контрольных бездобавочных образцах, достигая значений плотности тока в образцах с сульфатами. Это можно объяснить уплотнением структуры бездобавочных образцов в результате карбонизации и/или перекристаллизацией малорастворимых соединений в процессе циклов насыщения водой и высушивания.

На рисунке 53 представлен внешний вид стальной арматуры, извлеченной из образцов 28-сут возраста (рисунок 53а) и из образцов, выдержавших циклы высушивания и насыщения водой в течение 6 месяцев.



а – бездобавочный образец, б – 0.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, г – 1% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, д –
0.5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Рисунок 53 – Арматура, извлеченная из образцов 28-сут возраста (верхний ряд) и из образцов, выдержавших циклы в течение 6 месяцев (нижний ряд)

Из рисунков можно увидеть, что во всех образцах, в том числе и в образцах с добавками сульфатов алюминия и железа, после завершения испытаний арматура находится в хорошем состоянии, что соответствует результатам гальванодинамических измерений.

По результатам исследования можно сделать вывод, что добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, введенные в растворные смеси, не оказывают дестабилизирующего воздействия на состояние арматурной стали, и более того – способствуют ее пассивации. Этот эффект, очевидно, обусловлен увеличением плотности структуры растворных образцов вследствие образования этtringита и других малорастворимых соединений и увеличения в результате этого омического сопротивления образцов.

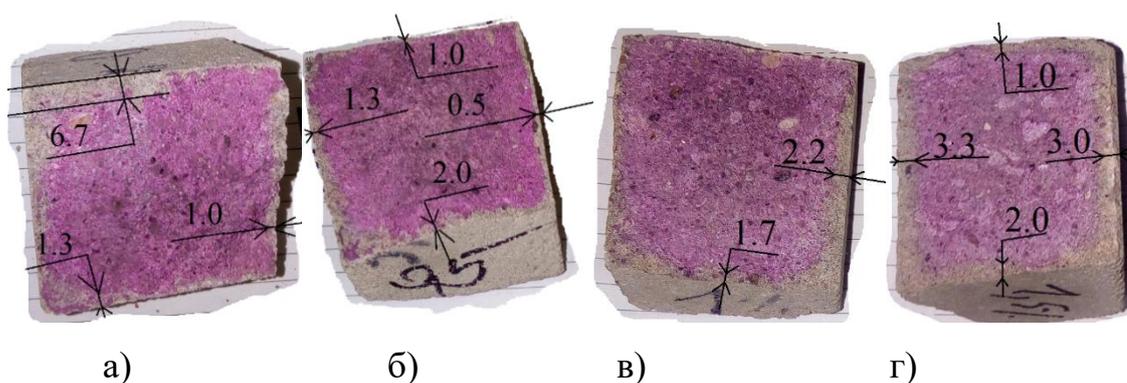
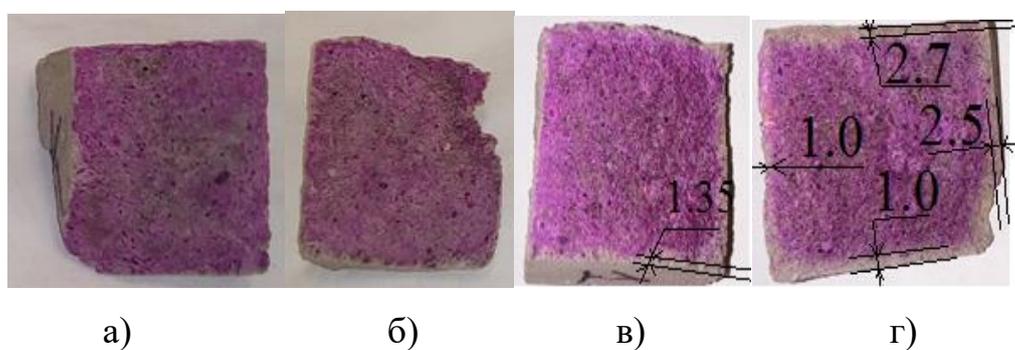
5.2 Испытания карбонизации портландцементных растворов с сульфатом железа (III)

Определение карбонизации и выщелачивания проводили на образцах-балочках (40×40×160) мм, изготовленных из цементно-песчаных растворных смесей аналогично п. 5.1. В растворные смеси с водой затвердения вводили сульфат железа (III) в дозировках (2.7, 5.4 и 8.1) % от массы цемента (было приготовлено по одному образцу на каждый состав). Эти дозировки в пересчете на Fe_2O_3 являются эквимольными дозировкам Al_2O_3 0.5, 1 и 1.5% от массы цемента. Формы с образцами хранили 1 сут в условиях 100% влажности, после чего образцы распалубили и хранили еще 6 сут в этих же условиях. Затем образцы подвергали попеременному насыщению дистиллированной водой в течении 1 сут и сушке (60 °С) также в течении суток. Фронт карбонизации и выщелачивания определяли фенолфталеиновым методом [97-104] через 10 и 20 циклов насыщения водой и высушивания. Для этого, после завершения первых 10 циклов, отступя примерно на 3 см от одного из торцов образца, делали скол параллельно торцу. Свежий скол высушенного образца обрабатывали 0.1%-раствором фенолфталеина в этиловом спирте. Определение фронта карбонизации и выщелачивания на обработанном фенолфталеином сколе производили при помощи штангенциркуля, со всех четырех сторон, так как это представлено на рисунке 54, после чего рассчитывали среднее значение, приведенные в таблице 8.

Далее продолжали испытания (следующие 10 циклов) этих же образцов, после чего повторили процедуру.

Таблица 8 – Результаты определения фронта карбонизации в образцах

Дозировка $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ от массы цемента	Фронт карбонизации после 10 циклов, мм	Фронт карбонизации после 20 циклов, мм
0	0	1,3
2,7	0	1,1
5,4	0,7	1,2
8,1	2,3	2,7



Содержание сульфата железа, %: а) 0 (контроль), б) 0.5, в) 1, г) 1.5

Рисунок 54 – Сколы образцов, обработанные фенолфталеином

Из рисунка 54 видно, что в бездобавочном (контрольном) образце после испытаний через 10 циклов признаки карбонизации не наблюдаются: поскольку скол, обработанный раствором фенолфталеина, по всей площади

имеет малиновую окраску, каемка обесцвеченного раствора отсутствует. Практически такое же состояние у образца с сульфатом железа при дозировке 0.5%. В образцах с добавками сульфата железа (1 и 1.5)% фронт карбонизации достиг глубины соответственно 1.3 и 2.3 мм.

Через 20 циклов наиболее глубоко фронт карбонизации проникает в образцы с 1.5% сульфата железа (2.7 мм); в контрольном образце и в образце с 0.5% сульфата железа он достиг глубины (1.1-1.3) мм, а в образце с 1% добавки имел глубину порядка 2 мм.

Таким образом, скорость продвижения фронта карбонизации в цементно-песчаном растворе возрастает с увеличением дозировки сульфата железа. Малые дозировки добавки (до 0.5%) не оказывают влияния на интенсивность карбонизации. Полученные результаты можно объяснить взаимодействием добавки с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием этtringита. Вследствие этого взаимодействия содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образцах становится тем меньше по сравнению с бездобавочным цементно-песчаным раствором, чем выше количество вводимой добавки. Между тем известно [34], что наличие в составе цементных растворов и бетонов свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в достаточном количестве весьма эффективно сдерживает продвижение фронта карбонизации вследствие химического связывания CO_2 в CaCO_3 . По этой причине, например, введение активных минеральных добавок в состав растворов или бетонов, также как и применение цементов с такими добавками, в определенных случаях может приводить к ускорению процессов карбонизации [56].

Выводы по главе 4

1. В соответствии с гальванодинамическими испытаниями по ГОСТ 31383-2008, добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, введенные в растворные смеси, не только не оказывают дестабилизирующего воздействия на состояние арматурной стали в составе цементно-песчаных растворов, но даже

способствуют ее пассивации, особенно в ранний период формирования структуры образца.

2. Эффект, обеспечиваемый добавками, обусловлен увеличением плотности растворных образцов вследствие образования этtringита и других малорастворимых соединений и увеличения в результате этого омического сопротивления образцов. Сульфат алюминия обладает большей эффективностью в качестве пассиватора арматурной стали по сравнению с сульфатом железа (III).

3. Арматура, извлеченная из цементно-песчаных растворов с добавками сульфатов алюминия и железа после завершения испытаний, как и арматура в контрольных образцах, находится в хорошем состоянии, что соответствует результатам гальванодинамических измерений.

4. Скорость продвижения фронта карбонизации в цементно-песчаном растворе возрастает с увеличением дозировки сульфата железа (III). Дозировки добавки (до 5,4%) не оказывают влияния на интенсивность карбонизации.

Заключение

1 Сульфаты алюминия и железа (III) участвуют в фазовых превращениях в составе портландцементных композиций в процессе гидратации; результаты этих превращений оказывают влияние на устойчивость цементных растворов и бетонов к воздействию щелочей, сульфатов, углекислого газа, а также на коррозионную устойчивость арматурной стали в составе растворов и бетонов.

2 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ эффективно подавляют деструктивные щелоче-кремнеземные реакции в цементных составах с реакционноспособным заполнителем как в условиях ускоренных, так и долгосрочных испытаний. Результаты испытаний по двум этим методам находятся в хорошем соответствии друг с другом, несмотря на существенные различия в

происходящих фазовых превращениях, обусловленные прежде всего применением различных температурных режимов.

3 Сульфат алюминия, вводимый в состав цементно-песчаных образцов с реакционноспособным наполнителем, замедляет деструктивное расширение, обусловленное ЩКР, в растворах солей натрия (сульфате, хлориде, нитрате) и в растворе NaOH с одинаковой эффективностью. В условиях ускоренного метода испытаний образцы с добавкой $Al_2(SO_4)_3$ имели в 2.5-3 раза меньшие значения деформаций по сравнению с бездобавочными образцами, выдерживаемыми в аналогичных средах.

4 При воздействии сульфатной среды характер линейных деформаций цементно-песчаных образцов с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ зависит от соотношения ионов Al^{3+}/Fe^{3+} , вводимых в виде сульфатов в образцы. Увеличение доли $Fe_2(SO_4)_3$ в добавке не приводит к уменьшению общего содержания этtringита в образцах, но вместе с тем способствует сокращению деструктивных деформаций. Ионы железа из добавки участвуют в образовании первичного этtringита, но в отличие от ионов алюминия, не принимают участия в образовании вторичного этtringита, образуемого при поступлении сульфатов извне и вызывающего деструктивные явления.

5 Пирокатехин, резорцин, гидрохинон, а также более сложные аналоги пирокатехина – таннин и лигносульфонат натрия, - оказывают умеренный замедляющий эффект на развитие деструктивных деформаций портландцементных растворов с добавкой сульфата алюминия в растворе сульфата натрия. Этот эффект может быть обусловлен пластифицирующим действием и способностью этих добавок в большей или меньшей степени компенсировать ускорение схватывания цементно-песчаных растворных смесей, обусловленное присутствием $Al_2(SO_4)_3$. В конечном итоге повышается качество изготавливаемых образцов.

6 С помощью метода твердотельной спектроскопии ^{27}Al -ЯМР показано, что пирокатехин, являющийся эффективным хелатообразователем, не

оказывает влияния на формирование вторичного этtringита в цементно-песчаных растворах в условиях воздействия сульфатов.

7 Установлено, что пирокатехин стимулирует высвобождение ионов алюминия из силикатных и алюмосодержащих фаз цементного клинкера и способствует образованию фазы этtringита в цементном тесте. Количество образуемого этtringита возрастает при увеличении дозировки пирокатехина в пределах (0.02-0.05) %масс. Ускоренное образование этtringита является причиной быстрого схватывания цементного теста.

8 Добавки $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в растворных смесях не оказывают дестабилизирующего воздействия на состояние арматурной стали, и более того – способствуют ее пассивации. Этот эффект обусловлен увеличением плотности структуры растворных образцов вследствие образования этtringита и других малорастворимых соединений и увеличения в результате этого омического сопротивления образцов.

9 Скорость продвижения фронта карбонизации в цементно-песчаном растворе возрастает с увеличением дозировки сульфата железа. Малые дозировки добавки (до 2,7%) не оказывают влияния на интенсивность карбонизации. Полученные результаты можно объяснить взаимодействием добавки с $Ca(OH)_2$ с образованием этtringита

Список литературы

1. Marchon, D. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: potential admixtures and cement chemistry / D. Marchon, S. Kawashima, H. Bessaies-Bey, S. Mantellato, S. Ng // Cement and concrete research. – 2018. – V. 112. – P. 96-110.
2. Salvador, R. P. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete / R. P. Salvador, S. H. P. Cavalaro, I. Segura, A. D. Figueiredo, J. Pérez // Construction and building materials. – 2016. – V. 111. – P. 386-398.
3. Брыков, А. С. Ускорители схватывания и твердения для торкретбетонov / А. С. Брыков, А. С. Васильев // Цемент и его применение. – 2012. – Вып. 3. – С. 112-117.
4. Höfler, J. Sika sprayed concrete handbook / J. Höfler, J. Schlumpf, M. Jahn // 2011. – 88 p.
5. Paglia, C. The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems. I. Characterization of the setting behavior / C. Paglia, F. Wombacher, H. Bohni // Cem. concr. res. – 2001. – V. 31, N. 6. – P. 913-918.
6. Nematollahi, B. Current progress of 3d concrete printing technologies / B. Nematollahi, M. Xia, J. Sanjayan // 34th int. symp. on automation and robotics in construction. – 2017. – P. 260-267.
7. Nadarajah, N. Development of concrete 3D-printing / Thesis of Mater of Science / N Nadarajan; Aalto University School of engineering. – Espoo., – 2018. – 67 p.
8. GuoWei, M. State-of-the-art of 3D printing technology of cementitious material — An emerging technique for construction / M. GuoWei, L. Wang, J. Yang // Science china technological sciences, — 2018. – V. 61. – P. 475–495.
9. Roussel, N. Rheological requirements for printable concretes / N. Roussel // Cement and concrete research. – 2018. – V. 112. – P. 76-85.

10. Le, T. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete / T. T. Le, S. A. Austin, S. Lim, R. A. Buswell, A. G. F. Gibb, T. Thorpe // *Materials and structures*. – 2012. – V. 45. – P. 1221-1232.

11. Asprone, D. 3D printing of reinforced concrete elements: technology and design approach / D. Asprone, F. Auricchio, C. Menna, V. Mercuri // *Construction and building materials*. – 2018. – V. 165. – P. 218–231.

12. Bentz, D. P. Towards the formulation of robust and sustainable cementitious binders for 3-D additive construction by extrusion / D. P. Bentz, S. Z. Jones, I. R. Bentz, M. A. Peltz // *Construction and building materials*. – 2018. – V. 175. – P. 215-224.

13. Salet, T. Design of a 3D printed concrete bridge by testing / T. Salet, Z. Ahmed, F. Bos, H. Laagland // *Virtual and physical prototyping*. – 2018. – V. 13, Issue 3. – P. 222-236.

14. Брыков, А. С. Гидратация портландцемента в присутствии алюмосодержащих ускорителей схватывания / А. С. Брыков, А. С. Васильев, М. В. Мокеев // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86, Вып. 6. – С. 849-857.

15. Han, J. Influence of aluminum sulfate and anhydrite on cement hydration process / J. Han, K. Wang, Y. Wang, J. Shi // *Materials and structures*. – 2016. - V. 49, № 4. – P. 1105-1114.

16. Tan, H. Effect of aluminum sulfate on the hydration of tricalcium silicate / H. Tan, M. Li, J. Ren, X. Deng, X. Zhang, K. Nie, J. Zhang, Z. Yu // *Construction and building materials*. – 2019. – V. 205 – P. 414–424.

17. Maltese, C. Effects of setting regulators on the efficiency of an inorganic acid based alkali-free accelerator reacting with a Portland cement / C. Maltese, C. Pistolesi, A. Bravo, F. Cella, T. Cerulli, D. Salvioni // *Cement and concrete research*. – 2007. – V. 37. – P. 528-536.

18. Kan, C. Effect of aluminium sulfate on cement properties / C. Kan, M. Lan, L. Kong, J. Yang // *Energy and environmental materials*. – 2013. – V. 743-744. – P. 285-291.

19. Salvador, R. P. Influence of spraying on the early hydration of accelerated cement pastes / R. P. Salvador, S. H. P. Cavalara, M. Canoc, A. D. Figueiredo // *Cement and concrete research*. – 2016. – V. 88. – P. 7-19.

20. Mončeková, M. Hexavalent chromium reduction by ferrous sulphate heptahydrate addition into the portland clinker / M. Mončeková, R. Novotný, J. Koplík, L. Kalina, V. Bílek, F. Šoukal // *Procedia engineering*. – 2016. – V. 151. – P. 73-79.

21. Kim, H. Comparison of hematite/Fe(II) systems with cement/Fe(II) systems in reductively dechlorinating trichloroethylene / H. Kim, W. Kang, M. Kim, J. Park, I. Hwang // *Chemosphere*. – 2008. – V. 73. – P. 813–819.

22. Nocun'-Wczelik, W. The studies of the effect of sulfates added as chromium(VI) reducers in portland cement / W. Nocun'-Wczelik, P. Golonka, G. Malata // *Journal of thermal analysis and calorimetry* – 2014. – V. 118. – P. 59-66.

23. Brykov, A. The Impact of aluminum- and iron-bearing admixtures on the resistance of portland cement mortars to alkali-silica reaction and sulfate attack / A. Brykov, A. Anisimova, N. Paritskaya, M. Mokeev // *Materials sciences and applications*. – 2015. – V. 6, N. 6. – P. 539-548.

24. Rixom, R. Chemical admixtures for concrete / R. Rixom, N. Mailvaganam // London : E&FN Spon. – 1999. - 446 p.

25. Myrdal, R. State-of-the-art report: accelerating admixtures for concrete / R. Myrdal // SINTEF report № SBF BK A07025: Trondheim. – 2007. – 35 p.

26. Пат. EP0093156B1 England МПК C04 B 22/08 Rapid setting accelerators for cementitious compositions./ R. J. Schutz, R.R. Sedalia; заявл. 01.11.1982; опубл. 28.05.1986.

27. Goodfellow, R. Concrete for underground structures: guidelines for design and construction / R. Goodfellow // SME. – 2011. – VIII. – 168 p.

28. Пат. 5401538 USA МПК B05D 1/02; B05D 7/14, C09D 1/06; C09D 5/18 Sprayable portland cement-based fireproofing compositions. / R. P. Perito, M. Mass; заявл. 9.05.1994; опубл. 28.03.1995.

29. Пат. 6723163 USA., МПК C04B 24/12. Concrete admixture / Т. Hofmann; заявл. 29.05.2000; опубл. 20.04.2004.

30. Пат. CN1085632С Китай, МПК C04B 22/14, C04B 24/02. Concrete spraying additives / А. Terje; G. Helmut; W. Martin; заявл. 06.10.1997; опубл. 29.05.2002.

31. Nawy, E. Concrete construction engineering handbook. Second edition / E. Nawy. – CRC press. – USA, 2008. – 1584 p.

32. Касторных, Л. И. Добавки в бетоны и строительные растворы. Учебно-справочное пособие. 2-е изд / Л. И. Касторных. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 221 с.

33. Брыков, А. С. Процессы химической коррозии в портландцементных бетонах; Учебное пособие / А. С. Брыков. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2016. – 165 с.

34. Page, C. L. Durability of concrete and cement composites / C. L. Page [и др.]; под ред. С. L. Page, М. М. Page. – CRC Press. – New York, 2007. – 404 p.

35. Gjrv, O.E. Durability design of concrete structures in severe environments / O.E. Gjrv. – Taylor & Francis. – 2009. – 220 p.

36. Брыков, А. С. Соединения алюминия – ингибиторы щелоче-кремнеземных реакций в портландцементных композициях / А.С. Брыков, А.В. Анисимова, Н.С. Розенкова // Цемент и его применение. – 2014. – №1. – С. 184–187.

37. Брыков, А. С. Сравнительное исследование сульфатов железа (III) и алюминия в качестве ингибиторов щелоче-кремнеземных реакций / А. С. Брыков, А. В. Анисимова, Н. С. Розенкова, М.В. Мокеев // Цемент и его применение. – 2015. – № 5 – С. 50-55.

38. Brykov, A. The mitigation of alkali-silica reactions by aluminum-bearing substances / A. Brykov, A. Anisimova, N. Rozenkova // Materials Sciences and Applications. – 2014. – V. 5, N. 6. – P. 363-367.

39. Ramachandran, V. S. Admixture formulations. Concrete admixtures handbook / Ramachandran V. S. – Park Ridge: Noyes Publications, 1995. –1153 p.

40. Natesaiyer, K. C. Chemical agents for reducing solubility of silica in 1N sodium hydroxide / K. C. Natesaiyer, K. C. Hover // Cement and concrete research. – 1992. – V. 22, N. 4. – P. 653-662.

41. Kosmatka, S. H. Design and control of concrete mixtures; 15th ed. / S. H. Kosmatka, M. Wilson // Skokies: Portland Cement Association. – 2011. – 444 p.

42. Lundgren, M. State-of-the-art report on: material type, requirements and durability aspects of sprayed concrete in tunnels / M. Lundgren, E. Helsing, A. Babaahmadi, U. Mueller. – Built environment rise cbi Swedish cement and concrete research institute, rise Report. – 2018. – 65 p.

43. Bertolini, L. Corrosion of steel in concrete/ L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedeferri, R. Polder. – Weinheim: wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. – 392 p.

44. Штарк, Й. Долговечность бетона/ Й. Штарк, Б. Вихт. Пер. с нем. – Киев. : Оранта, 2004. – 295 с.

45. Böhni, H. Corrosion in reinforced concrete structures. H. Böhni. – Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2005. – 248 p.

46. Zhou, Q. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^{\circ}\text{C}$ / Q. Zhou, F. P. Glasser // Cement concrete research. – 2001. – N. 31. – P.1333-1339.

47. Shimada, Y. Thermal stability of ettringite in alkaline solutions at 80°C / Y. Shimada, J. F. Young // Cement concrete research. – 2004. – N. 34. – P. 2261-2268.

48. Брыков, А.С. Превращения в цементных композициях с бесщелочными ускорителями в ходе ускоренных испытаний на устойчивость к воздействию щелочей/ А.С. Брыков, М.Е. Воронков, Н.С. Парицкая// Цемент и его применение. – 2019. – №3. – С. 93–97.

49. Dilnesa, B.Z. Fe – containing phases in hydrated cements / B.Z. Dilnesa, E. Wieland, B. Lothenbach, R. Dahn, K.L. Scrivener // Cement Concrete Research. – 2014. – N. 58. – P. 45–55.

50. Dilnesa, B.Z. Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ / B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, D. Kulik // *Cement Concrete Research*. – 2014. – N. 59. – P. 96–111.

51. Chatterji, S. Studies of alkali-silica reaction. Part 4. Effect of different alkali salt solutions on expansion / S. Chatterji., N. Thaulow, D. Jensen // *Cement and Concrete Research*. – 1987. - V. 17, N. 5. – P. 777-783.

52. Berube, M. A.. Testing concrete for AAR in NaOH and NaCl solutions at 38 and 80 °C / M. A. Berube, J. Frenette // *Cement and concrete composites*. – 1994. – V. 16, N. 3. – P. 189-198.

53. Berube, M. A. Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali-silica reactivity / M. A. Berube, J. F. Dorion, J. Duchesne, B. Fournier, D. Vezina // *Cement and concrete research*. – 2003. –V. 33, N. 1. – P. 77-84.

54. Yamato, H. Mechanisms of ASR deterioration caused by alkaline salt solution at high concentration / H. Yamato, T. Liu, T. Omura, K. Torii // *Cement Science and Concrete Technology*. – 2009. – V. 63, N. 1. – P. 393-399.

55. Andrade, O. The mechanisms of alkali silica reaction in mortars immersed in sodium sulphate and phosphate solutions / O. Andrade, M. Nomura, H. Yamato, K. Torii // *Труды Японского института бетона*. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 1025-1030 (англ.)

56. Heisig, A. Ingress of NaCl in concrete with alkali reactive aggregate: effect on silicon solubility / A. Heisig, L. Urbonas, R. Beddoe, D. Heinz // *Materials and Structures*. – 2016. – V. 49, N. 10. – P. 4291-4303.

57. Озкан, Х. Первые результаты испытаний ползучести бетона, поврежденного в результате щелоче-кремнеземной реакции / Х. Озкан, Х. В. Райнхард, О. Милих // *Цемент и его применение*. – 2016. – Вып. 6. – С. 98-100.

58. Фишер, К. Крупный заполнитель в условиях ускоренных испытаний, стимулирующих взаимодействие между щелочами и кремнеземом / К. Фишер, Л. Урбонас, Д. Хайнц // *Цемент и его применение*. – 2016. – Вып. 6. – С. 94-97.

59. Тейлор, Х. Химия цемента: [пер. с англ.] / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
60. St. John, D. Concrete petrography. A handbook of investigative techniques / D. A. St. John, A. B. Poole, I. Sims. – London: Arnold, 1998. – 566 p.
61. Брыков, А. С. Щелоче-кремнеземные реакции, щелочная коррозия портландцементных бетонов и пуццолановые добавки – ингибиторы коррозии / А.С. Брыков, М.Е. Воронков // Цемент и его применение. – 2014. – Вып. 5. – С. 87-94.
62. Kurdowski, W. Cement and concrete chemistry / W. Kurdowski. – Dordrecht: Springer, 2014. – 700 p.
63. Брыков, А. С. Влияние сульфата алюминия на щелоче-кремнеземное расширение цементных композиций в растворах солей натрия / Н. С. Парицкая, А. С. Брыков // Цемент и его применение. – 2017. – №5. – С. 72 – 76.
64. Парицкая, Н. С. Долгосрочные испытания ингибиторов щелочной коррозии бетонов / Н. С. Парицкая, А. В. Гафурова, Е. П. Куртинова // Неделя науки, VI научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых, приуроченная к 100-летию проф. кафедры органической химии СПбГТИ (ТУ) О.Ф. Гинзбурга, 2016. – С. 130.
65. Парицкая, Н. С. Перспективные химические ингибиторы щелочной коррозии портландцементного бетона / Н.С. Парицкая, А.С. Брыков // II всероссийская научно-техническая конференция «Инновационные материалы и технологии в дизайне СПбГИКИТ, 2016. – С. 54.
66. Tomas, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: a review / M. Tomas // Cement concrete research. – 2011. – V. 41, N. 12. – P. 1224-1231.
67. Luo, S. Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite / S. Luo, M. Liu, L. Yang, J. Chang // Construction and building materials. – 2019. – V. 195. – P. 305-311.

68. Poutchez, J. Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite / J. Poutchez, F. Valdivieso, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot // *Cement Concrete Research*. – 2006. – N. 36. – P. 2054-2060.

69. Hall, C Thermal decomposition of ettringite $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ / C. Hall [и др.] // *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*. – 1996. – V.92, N. 12. – P. 2125-2129.

70. Wang, X. Stability and decomposition mechanism of ettringite in presence of ammonium sulfate solution / X. Wang, Z. Pan, X. Shen, W. Liu // *Construction and Building Materials*. – 2016. – N. 124. – P. 786-793.

71. Bensted, J. Structure and performance of cements / J. Bensted, P. Barnes. – London.: Taylor & Francis Group, 2008. – 584p.

72. Saoût, G. L. Hydration of portland cement with additions of calcium sulfoaluminates / G. L. Saoût, B. Lothenbach, A. Hori, T. Higuchi, F. Winnefeld // *Cement and Concrete Research*. – 2013. – N. 43. – P. 81–94.

73. Wang, Y. Effect of slaked lime and aluminum sulfate on the properties of dry-mixed masonry mortar / Y. Wang, H. He, F. He // *Construction and Building Materials*. – 2018. – N. 180. – P. 117–123.

74. Юстнес, Х. Ускорение замедлением / Х. Юстнес // *Цемент и его применение*. – 2012. – Вып. 5. – С. 32-37.

75. Aïtcin, P.-C. Science and technology of concrete admixtures / P.-C. Aïtcin, R. Flatt (Eds.). – Woodhead Publishing, 2016. – 668 p.

76. McBride, M. B. Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surface / M. B. McBride, L. G. Wesselink // *Environmental science and technology*. – 1988. – V. 2, N. 6. – P. 703-708.

77. Prodromou, K. P. Extractable aluminum from soils by catechol / K. P. Prodromou, J. M. Kalovoulos // *Soil Technology*. – 1994. – V. 7. – P. 137-143.

78. Айлер, Р. Химия кремнезема: Пер. с англ / Р. Айлер. – М. : Мир, 1982. – ч. 1. – 416 с.

79. Brykov, A. Peculiar set-retarding effect of miserly amounts of pyrocatechol on calcium aluminate cement hydration/ A. Brycov, M. Voroncov, O. Nekrasova, M. Mokeev // MSA – 2018. – V. 9, N. 5. – P. 455-463.

80. Шаповалов, Н. А. Суперпластификатор на основе отходов резорцина как разжижающая добавка для керамических шликеров / Н. А. Шаповалов, А. А. Слюсарь, О. А. Слюсарь // Известия вузов. Строительство. – 2003. №. 7. – С. 65-67.

81. Косухин, М. М. Полифункциональный суперпластификатор для бетонов на основе отходов производства пирокатехина/ М. М. Косухин, В. А. Полуэктова, В. М. Малиновкер, Н. А. Шаповалов // Фундаментальные исследования. – 2013. – №. 1. – С. 718-722.

82. Пат. 2439015 Российская Федерация, МПК С04В 103/32 С04В 24/24. Полифункциональный суперпластификатор для бетонной смеси и строительного раствора / А. А Дмитриев., М. Г. Злотников, Г. Н. Тузенко; заявка. 2010-04-09; публикация 2012-01-10.

83. Пат. US 7087110 США, МПК С04В 7/52. Liquid additive for intergrinding cement / L. A. Jardine, C. N. Cornman, V. Gupta, B. W. Chun ; оп. 8.08.2006.

84. Zivica, V. Acidic attack of cement based materials a review. Part 1. Principle of acidic attack / V. Zivica, A. Bajza // Construction and Building Materials. – 2001. – N. 15. – P. 331-340.

85. Zivica, V. Deterioration of cement-based materials due to the action of organic compounds / V. Zivica // Construction and building materials. – 2006. – N. 20. – P. 634-641.

86. Dyer, T. D. Characterization of two chemical compounds forms between hydrated portland cement and benzene-1,2-diol (pyrocatechol) / T. D. Dyer // Journal of materials science. – 2011. – V. 46 – P. 5332-5344.

87. Justnes, H. Acceleration by retardation in hydration process for cement based materials / H. Justnes // Journal of the Chinese ceramic society. – 2010. – V. 38, N. 9. – P. 1618-1622.

88. Andersen, M. D. Characterization of white portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy / M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted // Cement and concrete research. – 2004. – V. 34, N 5. – P. 857-868.

89. Andersen, M. D. A new aluminium-hydrate species in hydrated portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy / M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted // Cement and concrete research. – 2006. – V. 36, N. 1. – P. 3–17.

90. Rawal, A. Molecular silicate and aluminate species in anhydrous and hydrated cements / A. Rawal, B. J. Smith, G. L. Athens et al // Journal of the American chemical society. – 2010. – V. 132, N. 21. – P. 7321-7337.

91. Брыков, А. С. Влияние пирокатехина на гидратацию портландцемента в ранний период / А. С. Брыков, Н. С. Парицкая, М. В. Мокеев // Цемент и его применение. – 2016. – №. 6. – С.80 – 82.

92. Megiatto, J. D. Sodium lignosulfonate as a renewable stabilizing agent for aqueous alumina suspensions / J. D. Megiatto, B. M. Cerruttib, E. Frollini // International journal of biological macromolecules. – 2016. – V. 82. – P. 927–932.

93. Vermerris, W. Phenolic compound biochemistry / W. Vermerris, R. Nicholson. – Dordrecht: Springer, 2006 – 276 p.

94. Парицкая, Н. С. Влияние двухатомных фенолов - пирокатехина и резорцина на сульфатостойкость портландцементного раствора с алюмосодержащими ускорителями схватывания / Н. С. Парицкая, А. С. Величко, В. В. Трясугин. – СПб.: VIII научно-техническая конференция «Неделя науки» СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 144.

95. Brykov, A. Influence of benzenediols – pyrocatechol and resorcinol – on the resistance of portland cement mortars with aluminum sulfate to sulfate attack / A. Brykov, N. Paristkaya, A. Velichko, M. Mokeev // Materials sciences and applications. – 2018. – P. 305-313.

96. Парицкая, Н. С. Влияние двух- и трехатомных фенолов на гидратацию цемента и щелоче-кремнеземные реакции в бетонах /

Н. С. Парицкая, В. А. Шубин. – СПб.: Материалы научной конференции «Традиции и инновации» посвященной 188-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ), 2016. – С. 119.

97. Алексеев, С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне Изд. 2-е перераб. и доп. / С. Н. Алексеев. – М.: Стройиздат, 1968. – 233 с.

98. Newman, J. Advanced concrete technology 2: concrete properties / J. Newman [и др.]; под ред. J. Newman, B. Choo. – Oxford: Elsevier, 2003. – 352 p.

99. Shetty, M. Concrete technology / M. D. Shetty. – New Delhi: S. Chand, 2005. – 624 p.

100. Poursaei, A. Woodhead publishing series in civil and structural engineering: number 61 corrosion of steel in concrete structures / A. Poursaei [и др.]; под ред. A. Poursaei. – Duxford: Elsevier, 2016. – 294 p.

101. Richardson, M. G. Fundamentals of durable reinforced concrete modern concrete technology 11 / M. G. Richardson. – London and New York.: Spon Press, 2002. – 260 p.

102. Broomfield, J. P. Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair / J. P. Broomfield. – London and New York.: Spon Press, 1997. – 240 p.

103. El-Reedy, M. Steel-reinforced concrete structures: assessment and repair of corrosion / M. El-Reedy. – Taylor & Francis Group, 2008. – 218 p.

104. Zhao, Q. Long-age wet curing effect on performance of carbonation resistance of fly ash concrete / Q. Zhao, X. He, J. Zhang, J. Jiang // Construction and building materials. – 2016. – V. 127, N. 30. – P. 577-587.

105. ГОСТ 31383-2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний. – Введ. 2008-11-10. – М.: Стандартинформ, 2010. – 38 с.

106. Методические рекомендации по исследованию ингибиторов коррозии арматуры в бетоне (Науч.-исслед. Ин-т бетона и железобетона Госстроя СССР). – М.: НИИЖБ, 1980. – 37 с.

107. Парицкая, Н. С. Влияние сульфата железа(III) на пассивацию арматурной стали в портландцементных растворах. / Н. С. Парицкая, Я. А. Югай. – СПб.: VII научно-техническая конференция Неделя науки «Технологии и инновации» СПбГТИ(ТУ), 2017. – С. 150

108. Парицкая, Н. С. Влияние железосодержащих добавок на выщелачивание портландцементных материалов и пассивацию арматуры / Н. С. Парицкая, Я. А. Югай. – СПб.: Материалы научной конференции «Традиции и инновации» посвященной 188-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ), 2016. – С. 118.