

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Брыков Алексей Сергеевич

Официальные оппоненты: **Барабанщиков Юрий Германович**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор высшей школы промышленно-гражданского и дорожного строительства

Борисов Иван Николаевич, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

Защита состоится 09 декабря 2020 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.230.07 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <http://technolog.edu.ru/university/dissovet/autoreferats/file/7515-...html>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, тел. (812)494-93-75, факс: (812) 712-77-91, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан октября 2020 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



Михаил Евгеньевич Воронков

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 щелочекремнеземным 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.

2 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит обобщение и анализ литературы о значении бесщелочных ускорителей схватывания для организации современных высокотехнологичных способов бетонирования (торкретирования и 3D-печати), об их влиянии на гидратацию портландцемента и на устойчивость портландцементных материалов к различным видам химической коррозии.

Во второй главе представлены результаты сравнительного исследования фазовых превращений в цементно-песчаных растворах с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в процессе долгосрочных и ускоренных испытаний, стимулирующих развитие ЩКР и сульфатной коррозии, по методикам, приближенным к ГОСТ 8269.0-97 и ASTM C 1012.

В третьей главе исследовано влияние органических соединений, способных к хелато- и комплексообразованию с ионами Al^{3+} и Fe^{3+} (на примере двухатомных фенолов), на устойчивость цементно-песчаных растворов с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ при воздействии щелочных и сульфатных водных сред; исследованы причины ускоряющего действия пирокатехина (1,2-дигидроксибензола) на схватывание портландцемента.

В четвертой главе исследовано электрохимическое состояние арматурной стали в составе портландцементных растворов с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ с помощью стандартного гальванодинамического метода, а также исследовано влияние $Fe_2(SO_4)_3$ на развитие процесса карбонизации в портландцементных растворах.

2.1 Влияние сульфатов алюминия и железа на щелоче-кремнеземное расширение портландцементных растворов

Для проведения исследований использовались следующие основные материалы: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (Осколцемент); гранулированный кристаллогидрат сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \sim 15\text{H}_2\text{O}$, содержание Al_2O_3 17,1 % масс (марка ALG, «Kemira Oyj») или (в разделах 2.2 и 2.3) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, «чда», ГОСТ 3758 – 75 (далее по тексту $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); железа (III) сульфат 9-гидрат, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, «ч», ГОСТ 9485-74 (далее по тексту $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

В качестве реакционноспособного заполнителя использовали смесь, состоящую из 98 масс% кварцево-полевошпатного песка (фракционный состав, % масс: (1.25 – 2.5) мм – 27.5, (0.63 – 1.25) мм – 27.5, (0.315 – 0.63) мм – 27.5, (0.16 – 0.315) мм – 17.5)) и 2 масс% измельченного кварцевого стекла с таким же фракционным составом.

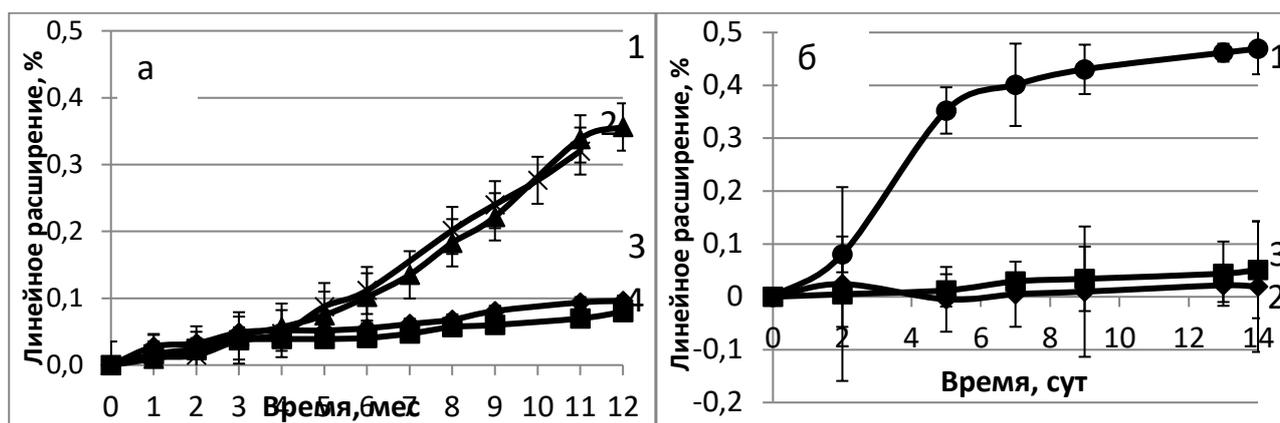
Цементно-песчаные растворы были приготовлены при массовом соотношении заполнителя и цемента 2,25:1; водо-твердом отношении (в/т) 0,125 (в/ц 0,4).

При подготовке цементно-песчаных растворов с добавками $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, предназначенных для испытаний в условиях долгосрочной методики, в качестве источника Na_2O использовали Na_2SO_4 . Безводный сульфат натрия растворяли в воде затворения в количестве, обеспечивающем содержание Na_2O_e 1.5% от массы цемента. При этом учитывали содержание щелочей в составе цемента (0.7% Na_2O_e); таким образом, вводили 0,8 % масс Na_2O_e . Дозировка кристаллогидратов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ составляла 6 и 5.4% от массы цемента (0.01 моль/100 г цемента). Сульфаты алюминия и железа растворяли в воде затворения; воду, вносимую добавками, учитывали. В случае контрольных образцов, не содержащих солей алюминия и железа, были приготовлены две серии – одна с Na_2SO_4 , другая – с целью сравнения - с эквивалентным количеством NaOH (как и в образцах с добавками, количество дополнительно вводимого щелочного компонента Na_2O_e составляло 0.8% от массы цемента).

Приготовленные растворные смеси заложили в формы-балочки (20×20×100) мм с предварительно установленными в них реперами для измерения линейных деформаций. Первые 2 сут образцы в формах хранили в условиях влажности >90% при (20±2)°С. Затем образцы извлекли из форм и далее хранили при (38±2)°С в условиях влажности >90% 1 сут; после этого произвели начальное измерение длины образцов с помощью прибора для измерения малых деформаций (индикатор часового типа с чувствительностью 0,005 мм). Далее образцы хранили в тех же условиях, производя измерение длины образцов 1 раз в месяц после предварительного охлаждения до 20°С. За результат принимали среднее арифметическое значение, рассчитанное по данным измерений для трех образцов каждого состава. Общая продолжительность испытаний составила один год.

Образцы для ускоренных испытаний отличались отсутствием в их составе щелочного компонента (Na_2SO_4 или NaOH). Формы с образцами выдержали 1

сут при 20 °С и 100%-ой влажности, затем образцы распалубили и хранили 1 сут в воде при 80°С. Затем образцы охладили до 20°С, не допуская при этом их высыхания, и после этого выполнили измерение их первоначальной длины. Далее образцы хранили в 1М-растворе NaOH при 80°С. Измерение длины образцов осуществляли каждые двое или трое суток, предварительно извлекая их из растворов и охлаждая до 20°С. Общая продолжительность испытаний составила 14 сут. Испытывали по три образца каждого состава, за результат брали среднее арифметическое значение линейного расширения образцов. На основании полученных данных строили зависимости удлинения образцов (в процентах по отношению к первоначальной длине) от времени (рисунок 1).



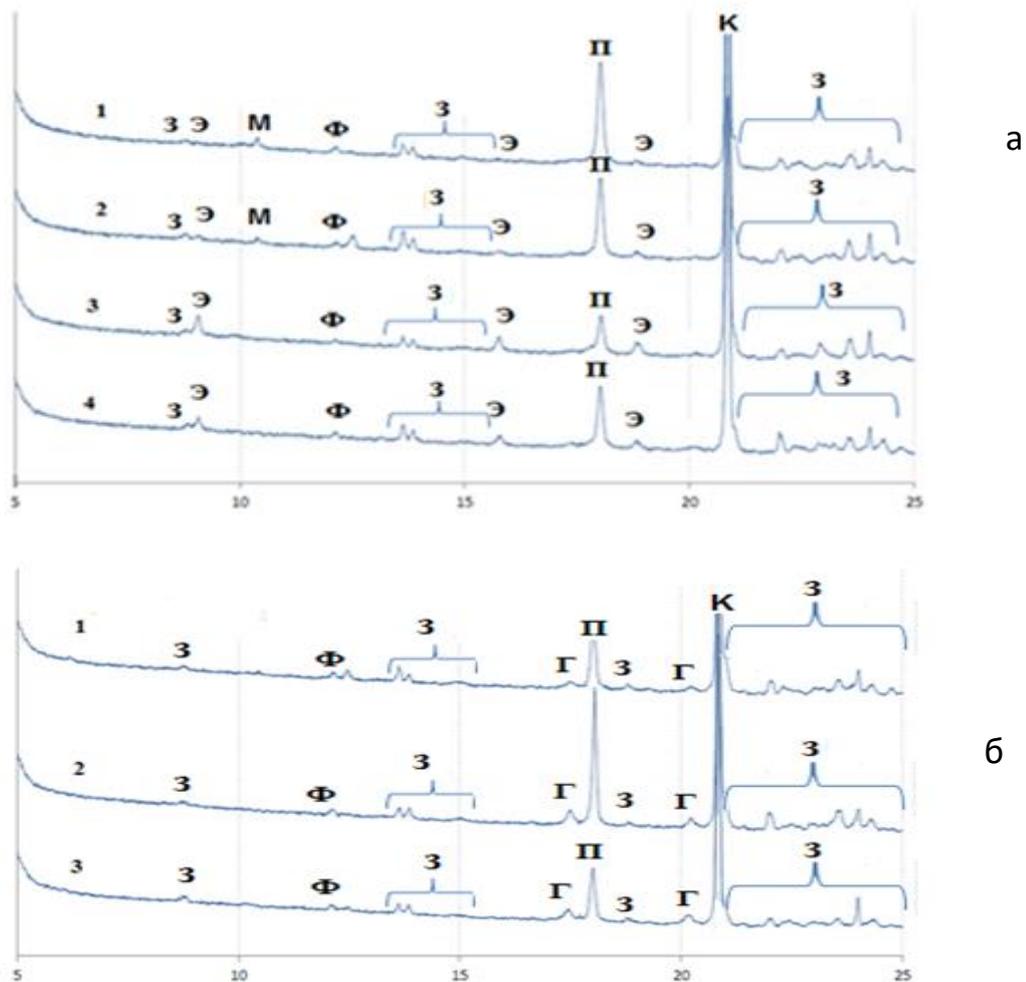
а: 1,2 - контрольные образцы соответственно с NaOH и Na₂SO₄; 3 - Al₂(SO₄)₃, 4 - Fe₂(SO₄)₃; *б:* 1 - контрольный образец; 2 - Al₂(SO₄)₃, 3 - Fe₂(SO₄)₃
Рисунок 1 – Зависимость линейного расширения цементно-песчаных растворов от времени в условиях долгосрочной (*а*) и ускоренной (*б*) методик

Из рисунка 1а видно, что вне зависимости от вида щелочного компонента (NaOH или Na₂SO₄), вводимого в растворные смеси, характер линейного расширения во времени контрольных образцов (не содержащих Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃) практически одинаков; в конце испытаний (12 мес) расширение в обоих случаях составляет порядка 0,35%. Расширение образцов с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ в конце испытаний составляет порядка 0,08-0,1%. Таким образом, эти добавки практически с одинаковой эффективностью подавляют деструктивное расширение, обусловленное протеканием ЩКР в условиях долгосрочных испытаний. Полученные результаты находятся в согласии с результатами ускоренных испытаний (рисунок 1б).

На рисунке 2 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм (5-25) °2θ цементно-песчаных растворов после завершения долгосрочных и ускоренных испытаний (дифрактометр Rigaku SmartLab 3, Cu_{Kα}, 40 кВ, 1 °2θ/мин; образцы исследовались измельченными в порошок).

Во всех образцах после долгосрочных испытаний (рисунок 2а) присутствует эттрингит, причем в образцах с добавками Al₂(SO₄)₃ и Fe₂(SO₄)₃ содержание эттрингита выше, чем в контрольных образцах, содержащих только NaOH или Na₂SO₄. Наиболее слабые рефлексы эттрингита наблюдаются на дифрактограмме контрольного образца с NaOH в качестве щелочного

компонента, при этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ присутствует в нем в наибольшем количестве. Образцы с добавками $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ характеризуются меньшим содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который, очевидно, связывается в этtringит; меньше всего $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – в образце с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.



Г – гидрогранатовая фаза, З – минералы заполнителя, К – кварц, М – моносульфоалюминат кальция, П – Портландит, Ф – C_4AF , Э – Этtringит

Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов после завершения долгосрочных (а) и ускоренных (б) испытаний; а: 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) б: 1 – контрольный образец; 2 и 3 – образцы с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

На порошковых дифрактограммах образцов цементно-песчаных растворов после завершения ускоренных испытаний отсутствуют рефлексы этtringита (рисунок 2б), но появляются рефлексы гидрогранатовой фазы ($\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{S}_y\text{H}_{6-2y}$), интенсивность которых выше в случае образцов с сульфатными добавками. Таким образом, в условиях повышенной температуры и высокощелочной среды, применяемых в ускоренных испытаниях, образуемый вначале этtringит распадается с образованием более стабильного продукта. Эти данные были подтверждены в экспериментах на цементных тестах с исследуемыми добавками.

Для проведения электронно-микроскопических исследований из средней части образцов-балочек после завершения долгосрочных и ускоренных испытаний извлекали (путем раскалывания) фрагменты размерами примерно (5×5×5) мм, выдерживали 3 сут в избытке этилового спирта или ацетона, после чего высушивали при 50 °С в течение (6-8) ч. Электронно-микроскопические снимки сколов образцов после завершения долгосрочных испытаний представлены на рисунке 3 (сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCAN с приставкой для энергодисперсионного анализа, ускоряющее напряжение 30 кВ, углеродное напыление).

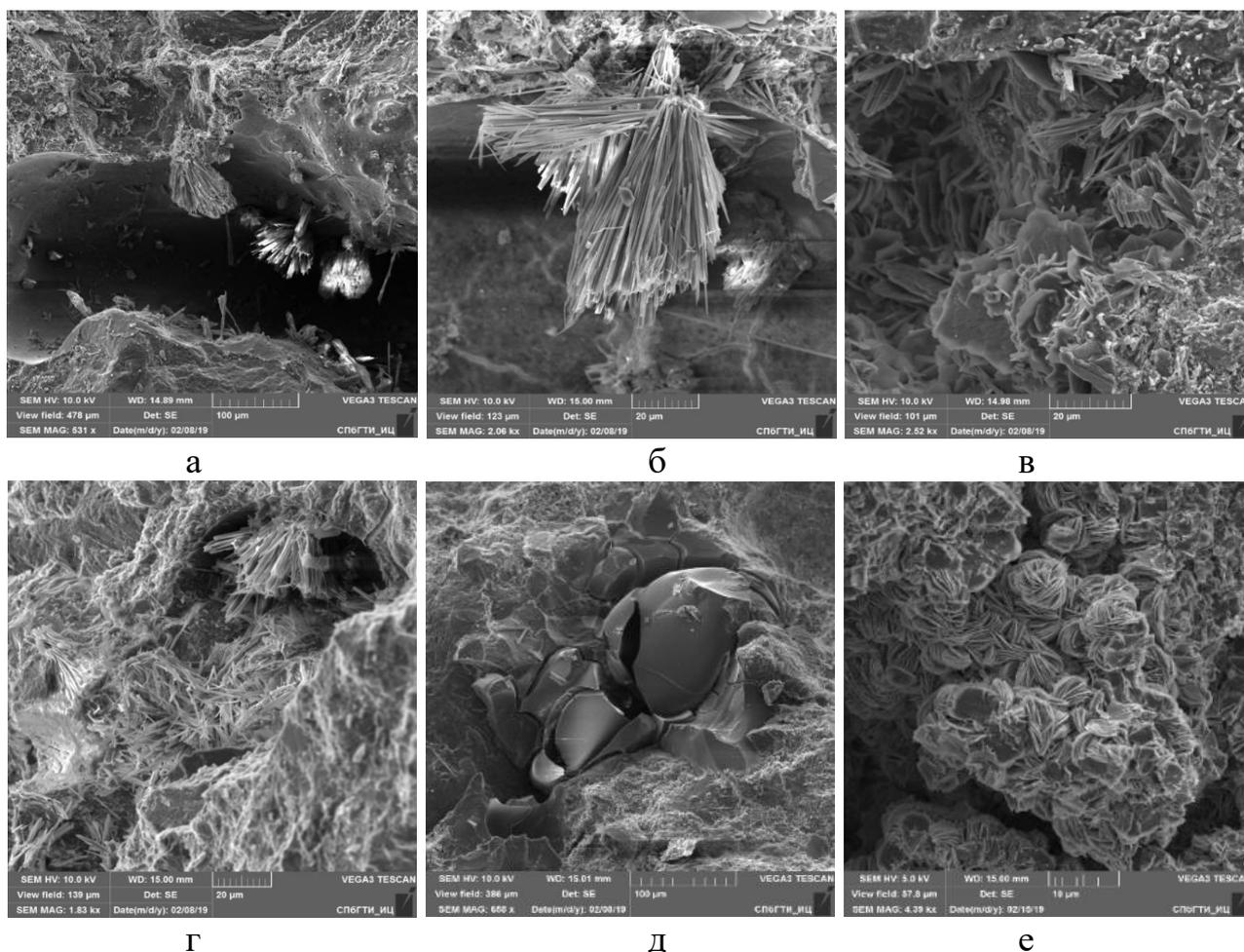


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки сколов образцов после долгосрочных (а-д) и ускоренных (е) испытаний: а,б – редкие «щетки» из кристаллов этtringита в контрольном образце (щелочной компонент – Na_2SO_4); в – скопления кристаллов этtringита (в центре) и портландита (кристаллы пластинчатой морфологии внизу справа) в образце с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; г – кристаллы этtringита в образце с добавкой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; д - разрушенная частица реакционноспособного заполнителя в образце с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; е – щелочесиликатный гидрогель в контрольном образце после ускоренных испытаний

Рисунок 3 подтверждает, что в образцах после долгосрочных испытаний присутствует этtringит, причем в образцах с добавками $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ он встречается в виде крупных скоплений кристаллов, зачастую в тесном контакте

с кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рисунок 3 в,г). В данном случае этtringит, очевидно, является продуктом взаимодействия компонентов добавки и портландита. В бездобавочном образце содержание этtringита ниже; он встречается в виде отдельных «щеток» (рисунок 3 а,б).

Частицы реакционноспособного заполнителя, подвергнувшиеся в большей или меньшей степени деструктивному воздействию ЦКР, присутствуют и в контрольных образцах, и в образцах с добавками $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – как после ускоренных, так и после долгосрочных испытаний (рисунок 3д); соответственно, присутствует продукт ЦКР – щелочесиликатный гидрогель (ЩСГ). В контрольном бездобавочном образце после ускоренных испытаний обнаружены массивные отложения ЩСГ (рисунок 3е), свидетельствующие об очень глубоких деструктивных изменениях. В образцах с добавками $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ подобные образования не были обнаружены; однако некоторое количество полностью разрушенных и преобразованных частиц заполнителя присутствовало и в них.

Основываясь на результатах ускоренных испытаний было установлено, что в растворах солей натрия (сульфата, хлорида, нитрата) добавка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ замедляет деструктивное расширение цементных составов так же эффективно, как и в растворе NaOH . При выдерживании в одинаковых средах образцы с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ имели в 2.5-3 раза меньшие значения деформаций по сравнению с бездобавочными образцами. При этом в растворах NaCl и NaNO_3 деформации достигают значений, сопоставимых с деформациями в растворе NaOH , но в растворе Na_2SO_4 дополнительный вклад в расширение обеспечивается кристаллизацией вторичного этtringита, обладающего стабильностью в этих условиях, несмотря на повышенную температуру.

С применением ускоренных испытаний было установлено, что двухатомные фенолы 1,2- и 1,3-дигидроксибензол (пирокатехин и резорцин), способные к комплексообразованию с ионами металлов и кремнием, не влияют на эффективность $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в качестве ингибиторов ЦКР.

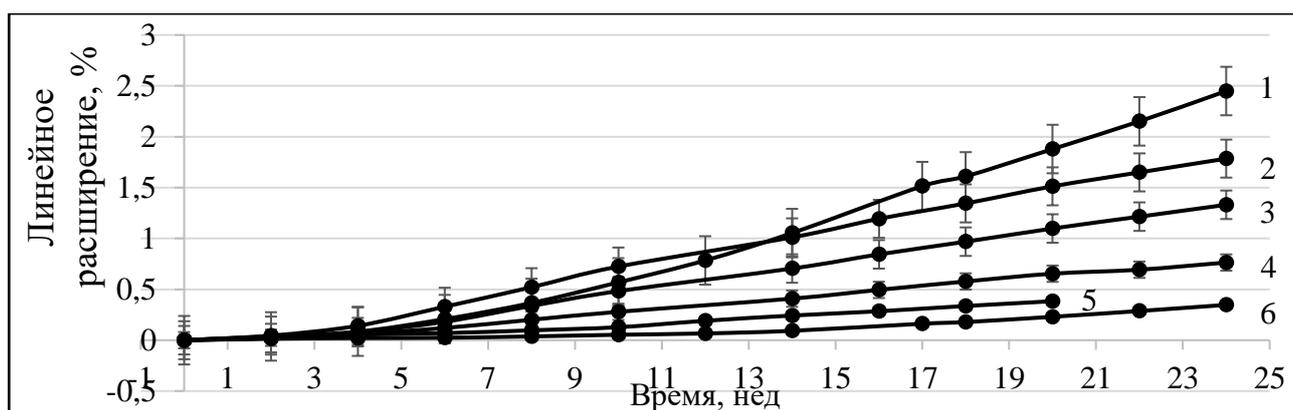
Результаты энергодисперсионного анализа ЩСГ, образуемого в ходе ускоренного и долгосрочного испытаний, не дают достаточных оснований полагать, что добавки сульфатов алюминия и железа оказывают влияние на состав ЩСГ. Таким образом, не представляется возможным объяснить способность этих добавок подавлять деформации расширения их влиянием на химический состав ЩСГ, и, соответственно, на его деструктивные свойства. Можно предположить, что наличие в образцах других фаз (этtringита и гидрогранатовой фазы), образование которых стимулируется добавками, может сдерживающим образом влиять на развитие деструктивных деформаций.

2.2 Влияние $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на деформации и фазовый состав цементно-песчаных растворов в сульфатной среде

Влияние $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 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. Добавки $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ предварительно растворяли в воде затворения. Дозировка солей ($Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$), вводимых в растворные смеси, составляла 0,01 моль/100 г цемента. Были изготовлены образцы со следующими значениями молярного соотношения $Al_2(SO_4)_3/Fe_2(SO_4)_3$: 1/0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 0/1, а также контрольные (бездобавочные) образцы. Кристаллогидратную воду, вносимую солями, учитывали.

Приготовленные растворные смеси заложили в формы-призмы (20×20×100) мм (в которые предварительно установили реперы) и формы-кубы (30×30×30) мм. Образцы хранили 1 сут при $20^\circ C \pm 2^\circ C$ в закрытой емкости над водой, затем их распалубили и хранили в течение 6 сут в воде. После этого произвели начальное измерение длины образцов, суммарный возраст образцов составил 7 сут. Затем образцы поместили в 5%-ый раствор Na_2SO_4 и хранили 6 мес, заменяя раствор сульфата натрия 1 раз в неделю. Измерения длины образцов осуществляли 1 раз в 2 недели. Далее рассчитывали средние значения линейных деформаций по результатам испытаний двух образцов-балочек. Зависимость линейного расширения образцов от времени представлена на рисунке 4.



Молярное соотношение $Al_2(SO_4)_3 / Fe_2(SO_4)_3$ 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 4 – Линейные деформации цементно-песчаных растворов с добавкой $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе Na_2SO_4

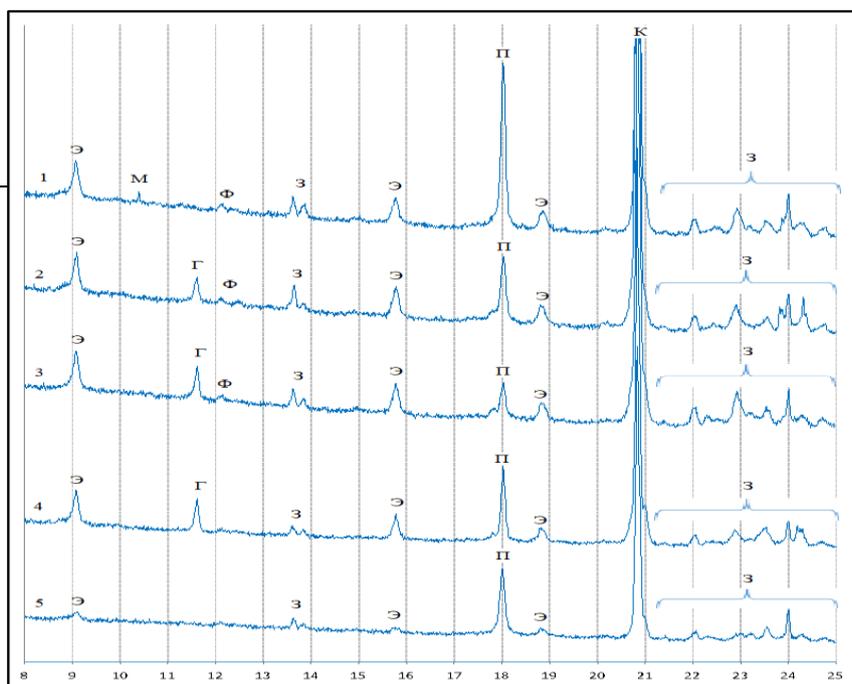
Как видно из рисунка 4, характер линейных деформаций образцов зависит от соотношения ионов алюминия и железа, вводимых в образцы с добавкой. Наиболее интенсивно расширяются образцы, содержащие в качестве добавки только $Al_2(SO_4)_3$. Постепенное увеличение содержания с $Fe_2(SO_4)_3$ приводит к сокращению линейных деформаций. Уровень линейных деформаций образцов, содержащих в качестве добавки только $Fe_2(SO_4)_3$, практически соответствует контрольным бездобавочным образцам.

Фазовый состав образцов после завершения испытаний исследовали методом РФА. Во всех образцах с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, независимо

от соотношения Al/Fe, содержание этtringита примерно одинаково и существенным образом превышает содержание этtringита в бездобавочном составе (рисунок 5). С помощью СЭМ и энергодисперсионного анализа был исследован состав этtringита в образцах (таблица 1); установлено, что с увеличением содержания $Fe_2(SO_4)_3$ в добавке возрастает содержание железа в составе этtringита. Однако в том случае, когда вводился только сульфат железа, содержание железа в этtringите снова уменьшалось до уровня бездобавочного образца или образца с добавкой сульфата алюминия. Эти данные позволяют сделать вывод, что общее количество этtringита (по результатам РФА) и содержание железа в составе этtringита, установленное с помощью энергодисперсионного анализа, не являются главными факторами, определяющими интенсивность деструктивного процесса расширения образцов в сульфатной среде.

Таблица 1 -
Соотношение Fe/Al в
добавке и в
этtringите

Соотноше ние Fe/Al в добавке	Молярное соотношени е Fe/Al в этtringите
Контроль ный	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±0.3)/1



Э – этtringит, З – заполнитель, П – портландит, Г – гипс, М –
моноссульфоалюминат кальция, Ф - C4AF, К – кварц

Молярное отношение $Al_2(SO_4)_3/Fe_2(SO_4)_3$ 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 5 – Дифрактограммы цементно-песчаных растворов с добавкой
 $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ после завершения испытаний (6 месяцев).

Чтобы объяснить полученные результаты, следует предположить, что железосодержащий этtringит, обнаруживаемый СЭМ (таблица 1), является *первичным* этtringитом, образуемым на ранней стадии гидратации, до погружения образцов в раствор Na_2SO_4 . Образование первичного этtringита, как известно, не влечет за собой появления деструктивных деформаций.

В отличие от ионов железа, ионы Al^{3+} (как из фаз цементного клинкера, так и из добавки $Al_2(SO_4)_3$) не только принимают участие в образовании этtringита, но способны также встраиваться в структуру кальцево-силикатного гидрогеля (основного продукта гидратации, C-S-A-H геля), тем самым создавая потенциальный источник ионов Al для образования *вторичного* этtringита при поступлении сульфат-ионов извне (вторичный этtringит, кристаллизуясь в микропорах цементного геля, вызывает деструктивные явления). Следовательно, с увеличением доли $Al_2(SO_4)_3$ в добавке возрастает содержание вторичного этtringита в образцах при их выдерживании в растворе сульфата натрия. При этом общее содержание этtringита в образцах (обнаруживаемое РФА) может быть приблизительно одинаковым.

2.3 Влияние органических комплексообразователей на физико-химические процессы с участием алюмосодержащих фаз и добавок в составе портландцементных композиций

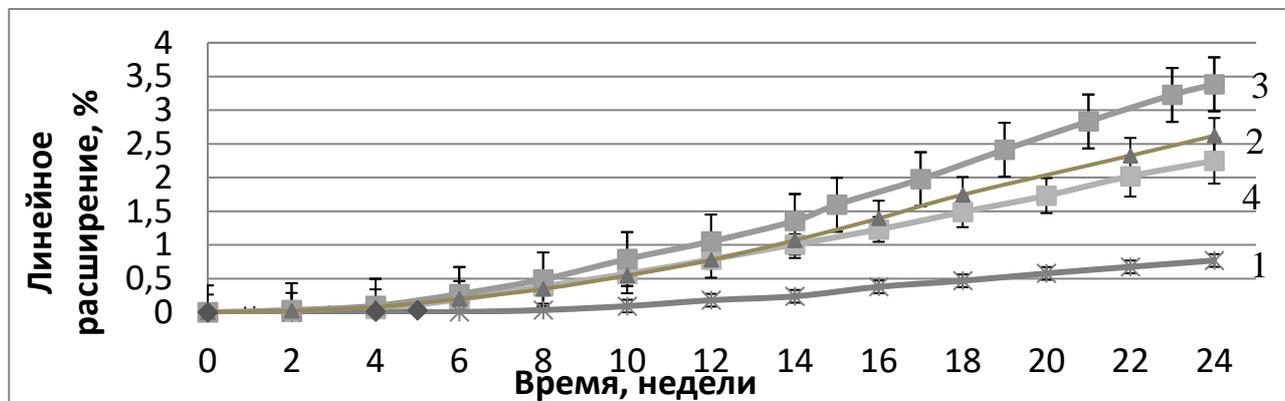
В соответствии с методикой, изложенной в п. 2.2, было изучено влияние органических добавок, образующих комплексы с ионами Al^{3+} и Fe^{3+} , на сульфатостойкость цементно-песчаных растворов с добавками $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$. В этом качестве исследовали действие трех двухатомных фенолов (пирокатехина, резорцина, гидрохинона), а также таннина (коммерческий продукт, полифенол, выделяемый из галлов листьев сумаха китайского) и лигносульфоната натрия («Лигносульфонат технический порошкообразный», ЗАО «Кемиру»). Органические добавки вводили в растворные смеси в количестве 0.05% от массы цемента, предварительно растворив в воде затворения.

Согласно полученным результатам, исследуемые органические добавки в большей или меньшей степени замедляют деструктивный процесс расширения, обусловленный присутствием $Al_2(SO_4)_3$. На рисунке 6 представлены данные для пирокатехина и резорцина. Остальные добавки оказывают эффект, аналогичный действию резорцина.

Наблюдаемые эффекты влияния органических добавок на деформации цементных растворов с сульфатом алюминия можно объяснить пластифицирующим действием добавок на цементные составы с $Al_2(SO_4)_3$, что позволяет обеспечить более высокое качество формуемых образцов. В пользу этого предположения свидетельствует то обстоятельство, что органические добавки способны частично скомпенсировать снижение прочности, обусловленное высокими дозировками $Al_2(SO_4)_3$. Прочность цементно-песчаных образцов без добавки составила 26.0 МПа, прочность с добавкой $Al_2(SO_4)_3$ 12.5 МПа, при совместном введении $Al_2(SO_4)_3$ и пирокатехина 17.2 МПа.

Альтернативное предположение о возможном влиянии органических добавок на интенсивность кристаллизации вторичного этtringита не

подтвердилось в исследованиях фазового состава образцов с добавкой пирокатехина после завершения испытаний. Методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al было установлено, что пирокатехин практически не оказывает сдерживающего влияния на этот процесс.



1 - контрольный (бездобавочный) образец; образцы с добавками: 2 – 0,05% пирокатехина и 6,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 3 – 6,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 4 – 6% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,05% резорцина

Рисунок 6 – Линейные деформации цементно-песчаных растворов в растворе сульфата натрия

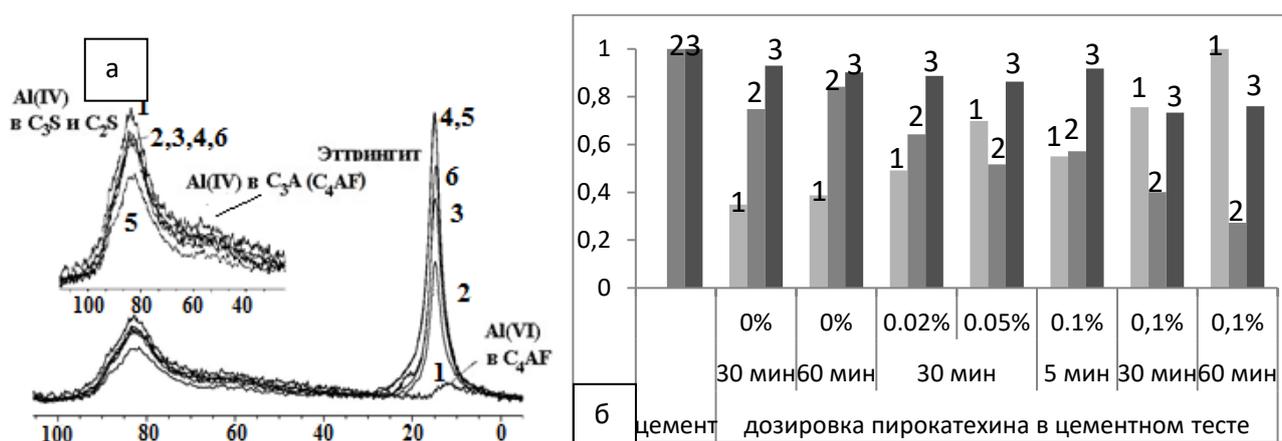
Несмотря на выраженное пластифицирующее действие, пирокатехин в то же время является ускорителем схватывания портландцемента. Его способность в небольших дозировках сокращать сроки схватывания портландцемента до настоящего времени не имела экспериментально обоснованного научного объяснения. В связи с этим в рамках данной работы было проведено соответствующее исследование с привлечением метода твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si . С этой целью готовили образцы бездобавочного цементного теста нормальной густоты (ЦЕМ I 42,4 Н, в/ц=0,27) и теста с добавками пирокатехина (0, 0,02, 0,05, 0,10) %масс; процесс гидратации цемента останавливали обработкой ацетоном через 5, 30 и 60 мин.

Определение сроков схватывания образцов теста указанного выше состава выполнили по ГОСТ 310.4-81. 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.

На рисунке 7 представлены твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al исходного цемента и некоторых из образцов цементного теста, на которых видны сигналы ионов алюминия, входящих в состав исходных силикатных и алюмосодержащих фаз цемента, а также ионов алюминия, входящих в состав этtringита, образующегося в процессе гидратации цемента. Гистограмма, построенная по данным спектров, показывает, как изменяется содержание

указанных фаз (в относительных единицах) в зависимости от времени и содержания пирокатехина.

Сравнивая влияние дозировки пирокатехина на сроки схватывания цемента и на фазовые превращения в цементном тесте, можно увидеть, что сокращение сроков схватывания при увеличении дозировки пирокатехина сопряжено с увеличением скорости растворения C_3A фазы и с увеличением количества образуемого этtringита. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о стимулирующем действии пирокатехина на гидратацию алюмосодержащих фаз цемента и определяющей роли этtringита в процессе схватывания цементного теста.



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., б: 1 – этtringит, 2 – C_3A , 3 – C_3S

Рисунок 7 - Твердотельные спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al портландцемента и цементного теста (спектрометр AVANCE II-500WB (Bruker)).

2.3 Влияние алюмо- и железосодержащих добавок на коррозию стальной арматуры и карбонизацию портландцементных растворов

Электрохимическое состояние арматурной стали в бетоне, содержащем $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, проводилось в соответствии с гальванодинамическим методом по ГОСТ 31383-2008 по результатам измерений строили поляризационные кривые и определяли показатели, характеризующие состояние арматуры. После испытаний арматуру извлекали из образцов и визуально оценивали ее состояние. Для проведения экспериментальных исследований использовались следующие материалы, приведенные в пункте 2.1, с отличиями: песок кварцевый с фракционным составом (0-0.63) мм, $M_{кр} = 1,8$; арматура стальная класса А I, марки СтЗсп, диаметр 6 мм.

Растворную смесь образцов готовили, затворив песок и цемент в соотношении 3:1 по массе водой при в/ц 0.5. Сульфат алюминия вводили в количестве 6% от массы цемента (1 % в пересчете на Al_2O_3), $Fe_2(SO_4)_3$ вводили

в количестве 2,7 и 5,4 % от массы цемента (эти дозировки являются эквивалентными 0,5 и 1% Al_2O_3 от массы цемента). Добавки предварительно растворили в воде затворения; количество воды, вносимое добавками, учитывали.

Из растворной смеси формовали образцы (40x40x160) мм. Арматуру (стержни длиной 120 мм) укладывали вдоль продольной оси симметрии образцов. Изготавливали по 12 армированных образцов каждого состава, которые хранили в условиях 100%-й влажности до достижения 28-сут возраста. Затем 4 образца из каждой серии подвергли испытаниям, остальные образцы перед испытаниями в течение 3 и 6 мес подвергали циклам насыщения водой (в течение 1 сут) и высушивания при 60°C (1 сут).

Основные результаты испытаний представлены в таблице 2. Из этих данных можно сделать вывод, что во всех без исключения образцах арматурная сталь находится в пассивированном состоянии (значения плотности тока при потенциале +300 не превышают 10 мкА/см², потенциал после отключения тока существенно превосходит значение +5 мВ). Визуальное исследование извлеченной из образцов арматуры также свидетельствовало в пользу таких выводов. Следовательно, добавки $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в составе цементных растворов не оказывают отрицательного воздействия на арматурную сталь.

Влияние добавки $Fe_2(SO_4)_3$ на процесс карбонизации оценивали, измеряя толщину поверхностного карбонизированного слоя в образцах цементно-песчаных растворов (40x40x160) мм после 10 и 20 циклов попеременного насыщения водой (1 сут) и высушивания при 60°C (1 сут).

Образцы были приготовлены из цементно-песчаных растворных смесей при массовом соотношении песка и цемента 3:1 и в/ц 0,5. Сульфат железа вводили в дозировках 2,7, 5,4 и 8,1 % от массы цемента (в пересчете на эквивалентное количество Al_2O_3 – соответственно 0,5, 1 и 1,5 % Al_2O_3 от массы цемента), предварительно растворив добавку в воде затворения. Количество воды, вносимое добавкой, учитывалось. Образцы хранили 1 сут в условиях 100 % влажности, распалубили и хранили еще 6 сут в этих условиях.

Таблица 2 – Характеристики поляризационных кривых образцов

Наименование образцов	Возраст образцов	Показатели поляризационной кривой		
		Стационарный потенциал, мВ	Потенциалы после испытания, мВ	Плотность тока при потенциале +300мВ, мкА/см ²
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
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

После выполнения заданного числа циклов водонасыщения-высушивания свежий поперечный излом образцов обрабатывали 0.1%-ым спиртовым раствором фенолфталеина. Толщину неокрасившегося наружного слоя измеряли штангенциркулем со всех четырех сторон образца и определяли среднее значение. Фронт карбонизации, бездобавочного образца после 10 и 20 циклов составил 0 и 1.3 мм, с добавкой 2.7 % масс $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0 и 1.1 мм, 5.4 % масс $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.7 и 1.2 мм, 8.1 % масс $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 2.3 и 2.7 мм соответственно. По полученным данным был сделан вывод, что добавка сульфат железа (III) при малых и средних дозировках не оказывает существенного влияния на карбонизацию и выщелачивание цементно-песчаного раствора по сравнению с бездобавочным образцом, но способствует выщелачиванию при высоких дозировках (порядка 8%).

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 заполнителем, замедляет деструктивное расширение, обусловленное ЦКР, в растворах солей натрия (сульфате, хлориде, нитрате) и в растворе NaOH с одинаковой эффективностью. В условиях ускоренного метода испытаний образцы с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ зависит от соотношения ионов $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$, вводимых в виде сульфатов в образцы. Увеличение доли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4.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.

5. 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.

6. 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.

7.Брыков, А.С. Влияние сульфата алюминия на щелоче-кремнеземное расширение цементных композиций в растворах солей натрия / Парицкая Н.С., Брыков А.С.// Цемент и его применение. – 2017. – №5. – С.72 – 76

8. 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.

9. 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.

10. Парицкая, Н.С. Коррозионная стойкость портландцементных бетонов // Материалы VI научной конференции молодых ученых «Неделя науки – 2016», Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2016, – 296.

11. 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.