

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Тхет Наинг Мьинт

**Композиционные цементы с повышенной коррозионной
стойкостью**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кривобородов Юрий Романович
кафедра химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева

**Официальные
оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Борисов Иван Николаевич
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова», заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов

доктор технических наук, профессор
Юрий Сергеевич Саркисов
ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра физики, химии и теоретической механики, профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ)

Защита состоится «20» декабря 2023 года в 14 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.Р.11 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9), конференц-зал (ауд. 443)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.Р.11
кандидат технических наук, доцент

Вартанян Мария Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На современном этапе развития строительной индустрии одной из главнейших задач является обеспечение долговечности конструкций, которая может быть достигнута защитой строительных конструкций от коррозионного воздействия окружающей среды. Рост строительного производства требует постоянного наращивания выпуска, разработки и применения новых эффективных строительных материалов, обладающих высокими физико-механическими свойствами, повышенными эксплуатационными показателями и долговечностью. В широком масштабе продолжаются поиски способов улучшения качества цементов и увеличение выпуска цементов при создании и внедрении малоотходных и безотходных технологий.

Наиболее перспективным решением для создания коррозионностойких бетонов, обеспечивающих долговечность строительных конструкций, является использование в их составах эффективных композиционных вяжущих материалов.

В России и других странах выпускаются сульфатостойкие цементы, которые используются при строительстве объектов, подверженных коррозионному воздействию минерализованных вод. Однако объёмы их выпуска ограничены сырьевой базой. В Республике Союз Мьянма сульфатостойкие цементы не выпускаются и для строительства морских сооружений эти материалы приходится импортировать. В связи с этим разработка составов композиционных цементов на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава, обладающих повышенной коррозионной стойкостью, является весьма актуальным.

Степень разработанности темы. В цементном камне под действием внешней среды могут развиваться деструктивные процессы. Наибольшую опасность по данным технического комитета РИЛЕМ по долговечности в первую очередь на разрушение затвердевшего цемента оказывает воздействие воды, содержащие сульфаты и соли магния. Проблемам физико-химических процессов коррозии и коррозионной стойкости цементного камня уделяется постоянное внимание. В результате многочисленных исследований российских и зарубежных ученых установлено, что для обеспечения устойчивости цементного камня в различных условиях необходимо учитывать его структуру, которая определяется вещественным составом, природой

вводимых добавок, минералогическим составом портландцементного клинкера, гранулометрическим составом цемента и его компонентов.

В настоящее время разработан сульфатостойкий портландцемент, которому предъявляются четкие требования относительно химико-минералогического состава, прежде всего ограничению содержания C_3A . Для повышения коррозионной стойкости цементного камня многими исследователями предлагается вводить в состав вяжущего активные минеральные добавки. Наиболее эффективные добавки, такие как микрокремнезем, метаксаолин, могут вводиться непосредственно в бетонную смесь, но в условиях цементного завода в связи с их физическим состоянием они являются нетехнологичными. Также во многих проектах строительных объектов рекомендуется использовать бездобавочный сульфатостойкий портландцемент, а минеральные добавки, как правило, снижают прочностные показатели вяжущего. В последнее время для повышения технологичности введения добавок, а также для повышения прочности цементного камня предложены сульфатированные клинкера: сульфоалюминатный и сульфоалюмоферритный. При гидратации их минералов образуется этtringит, что является предпосылкой повышения сульфатостойкости цементного камня. В связи с этим, разработка коррозионностойких цементов с использованием рядовых портландцементных клинкеров в сочетании с сульфатированными клинкерами требует углубленного научного исследования с целью получения технологичного композиционного цемента оптимального минералогического состава, дисперсности, а также создание на его основе высокоэффективного материала, обеспечивающего коррозионную стойкость и долговечность строительных конструкций.

Целью диссертационного исследования является разработка композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью в условиях сульфатной и хлоридной агрессии (морская вода) на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- изучить влияние дисперсности сульфатированных клинкеров (сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного) на формирование структуры цементного камня при твердении в нормальных условиях и в коррозионных средах;

- обосновать выбор сульфатированных клинкеров, обеспечивающих максимальные показатели эксплуатационных свойств вяжущего и разработать составы композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров;

- установить сравнительное влияние сульфатированных клинкеров различного состава на технические свойства цементного камня;

- разработать рекомендации по оптимальному вещественному составу и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью, провести промышленное апробирование полученных результатов и выпустить опытно-промышленные партии цементов.

Объектом исследования является коррозионностойкий материал на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров.

Предметом исследования является установление закономерностей формирования структуры композиционного цемента на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров с повышенными показателями коррозионной стойкости.

Научная новизна работы состоит в том, что комплексом физико-химических методов доказана возможность получения композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава посредством введения в их состав сульфатированных клинкеров, таких как сульфоалюминатный и сульфоалюмоферритный клинкера. Показано, что в разработанных композиционных цементах с удельной поверхностью $S_{уд} = 300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$, полученных совместным помолом сульфатированных клинкеров и портландцементного клинкера ненормированного состава, сульфатированные минералы распределяются в тонких фракциях. Это способствует повышению их гидравлической активности в составе цемента и в совокупности ускоряет процессы его гидратации и твердения, что способствует образованию большого количества мелкокристаллических кристаллогидратов, устойчивых при длительном твердении и в воде, и при воздействии агрессивной среды. Установлено, что за счет формирования

мелкокристаллических кристаллогидратов этtringита ($l = 5-10$ мкм) происходит формирование плотного, малопористого цементного камня ($\Pi = 15-17\%$) с повышенной прочностью ($R_{сж} > 40$ МПа), что обуславливает повышенную коррозионную стойкость цементному камню ($K_{ст} > 1,0$). Показано, что введение в состав мелкозернистого бетона разработанных композиционных вяжущих позволяет повысить водонепроницаемость бетона на 2-3 марки (с W6 до W12).

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что дополнены теоретические представления о структурообразовании портландцемента в присутствии сульфатированных минералов, обеспечивающих раннее образование этtringитовых фаз, устойчивых при воздействии агрессивных сред на цементный камень и обеспечивающих формирование плотного коррозионностойкого цементного камня.

Практическая значимость работы заключается в том, что

- разработаны композиционные вяжущие на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров с повышенными показателями коррозионной стойкости ($K_{ст} > 1,0$);

- определены оптимальные составы коррозионностойкого композиционного цемента с содержанием портландцементного клинкера ненормированного состава в количестве 80-90 %. сульфатированных клинкеров – 5 - 10 % и гипса – 5 - 10 %;

- установлено, что применение сульфатированных клинкеров обеспечивает высокую плотность (снижение пористости камня более чем в два раза) и прочность камня (повышение прочности на сжатие на 80-100%) при длительном твердении в агрессивной среде;

- определены рациональные области применения коррозионностойкого композиционного цемента, показано, что при твердении в морской воде более 200 суток коэффициент стойкости близок к единице, это позволяет рекомендовать их для строительства портовых сооружений и объектов в прибрежной морской зоне.

- проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования, разработаны рекомендации по оптимальному вещественному составу и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью и выпущены опытно-промышленные партии цементов.

Методология и методы исследования. Методологическую основу работы составляет системный подход «состав-структура-свойства» к изучению процессов структурообразования цементного камня. На основе полученных данных проектировалась структура композиционного цемента при твердении, которая определяет его высокие коррозионные свойства.

Методологической основой научной квалификационной работы являются научные разработки в области коррозии цементного камня и бетона. Информационную базу составляли опубликованные разработки отечественных и зарубежных ученых по исследуемой проблеме.

При выполнении диссертационной работы использовали физико-химические и физико-механические методы анализа. Физико-химические исследования проводили с применением химического, гранулометрического, дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), электронно-микроскопического методов анализа в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом и др. методы. Физико-механические испытания цементов проводили в соответствии с действующими стандартами и методиками, используемые в исследовательской практике.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментальных исследований влияния дисперсности сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного клинкеров на формирование структуры цементного камня при твердении в нормальных условиях и в коррозионных средах;
- научное обоснование выбора сульфатированных клинкеров, обеспечивающих максимальные показатели эксплуатационных и коррозионных свойств композиционного цемента;
- разработанные составы композиционных цементов на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров с повышенной коррозионной стойкостью;
- установленные закономерности влияния сульфатированных клинкеров различного состава на технические свойства цементного камня;
- разработанные рекомендации по оптимизации вещественного состава и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью;

- результаты опытно-производственных испытаний партии коррозионностойких цементов.

Степень достоверности результатов. Достоверность и обоснованность результатов подтверждается исследованиями, которые проводились с применением актуальных и современных физико-химических методов анализа. Экспериментальные исследования проводились с использованием поверенных и сертифицированных приборов, и лабораторных установок. Выводы и заключение по работе сделаны на основании данных, полученных различными методами, не противоречат общепризнанным положениям и дополняют опубликованные данные других авторов.

Личный вклад автора работы заключается в непосредственном участии в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, изготовлении экспериментальных образцов и аналитическом контроле их свойств, анализе и интерпретации результатов, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в период 2019–2023 гг. ФГБОУ ВО Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Апробация результатов. Основные положения и результаты настоящих исследований докладывались на различных Российских и Международных конференциях: международная научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии» – Минск, 2020; 2021; «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе» – Саратов, 2020; «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2020; 2021; 2022; Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии – Москва, 2021; Science on Technology Development, Мьянма, 2022.

Публикации: По материалам диссертационного исследования опубликовано 16 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и 1 статья в журнале, входящим в международную базу данных (Scopus).

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц, 32 рисунка и два приложения. Список литературы включает 171 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Рассмотрена и обоснована актуальность проведенной работы, поставлены цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая ценность работы. Дана информация об апробации работы.

В первой главе дан обзор состояния науки и практики в области улучшения технических свойств цемента. В литературе имеется множество исследований и рекомендаций по способам повышения коррозионной стойкости цементного камня и бетона. В основном, они содержат предложения по минералогическому составу клинкера и тонкости помола, а именно: уменьшить содержание трехкальциевого алюмината и алита в клинкере, увеличить дисперсность цемента, однако это связано с необходимостью использовать низкоалюминатное сырье и интенсификаторов помола для улучшения размалываемости, что повышает затраты в производстве. Также во многих работах рассматривается вопрос использования водоредуцирующих и минеральных добавок в цементе и бетоне для снижения пористости камня. В последнее время в литературе интенсивно обсуждается вопрос о возможности направленного воздействия на процесс структурообразования цемента при его твердении за счет введения компонентов, обеспечивающих при гидратации образование этtringитовых фаз и других аналогов продуктов гидратации портландцемента, что подчеркивает актуальность данного исследования. Углубленное изучение влияния сульфатированных минералов в сочетании с портландцементом при твердении в агрессивных средах представляется весьма важным.

В связи с этим представляется перспективным проведение исследований в этом направлении для разработки цементов на основе портландцементного клинкера ненормированного состава в сочетании с сульфатированными клинкерами имеющих повышенную стойкость при твердении в агрессивных растворах.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, экспериментального оборудования и методов исследования структуры и свойств цементного камня.

В качестве вяжущих использовались цементы различных марок: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (ОАО «Подольск-Цемент»); портландцементный клинкер для сульфатостойкого портландцемента (ОАО «Holcim»). Природный гипсовый камень Новомосковского месторождения. Модифицирующие добавки - сульфоалюмоферритный и сульфоалюминатный клинкера (ОАО "Подольск-Цемент"). Для определения физико-механических свойств материалов использовались стандартные методы и приемы, применяемые в исследовательской практике. Исследования фазового состава исходных компонентов и гидратированного цементного камня проводились на дифрактометре ДРОН-3М. Изучение фазовых переходов и превращений, происходящих в материале при его нагревании, проводили на дериватографе Q-1500 производства MOM (Венгрия). Исследования структуры цементного камня проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания). Гранулометрический состав добавок определяли на лазерном микроанализаторе MASTERSIZER.

В третьей главе установлена эффективность использования в составе портландцемента добавок сульфоалюминатного клинкера и гипса при нормальном твердении и в агрессивной среде. Проведено исследование состава, морфологии кристаллогидратов, образующихся при твердении композиционных вяжущих. Химическим и рентгенофазовым анализами фракций цементов (менее 45 мкм, 45-80 мкм и более 80 мкм) установлено, что при совместном помоле портландцементного клинкера и сульфоалюминатного клинкера последний сосредотачивается в мелких фракциях цемента. Это приводит к быстрой гидратации частиц с образованием множества мелких кристаллов этtringита. Продукты гидратации представляют собой игольчатые кристаллы длиной 5–20 мкм и диаметром 0,5–1 мкм (рисунок 1).

Исследовались прочность при изгибе и сжатии цементов, хранившихся в воде и в агрессивном растворе – 5 % Na_2SO_4 . Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Прочность цементов при сжатии

Состав, масс. %			Прочность при сжатии, МПа, при твердении:								
			В воде, сут						В агрессивном растворе, сут		
ПЦ	САК	Гипс	1	2	7	28	90	180	28	90	180
100	-	-	15,8	23,7	43,9	50,8	55,6	58,9	48,5	58,2	39,5
95	5	-	15,7	25,7	56,4	61,9	64,7	63,2	69,6	74,9	71,1
90	5	5	18,4	25,6	58,8	59,0	61,0	53,9	67,6	75,7	76,7
93	7	-	17,4	24,6	49,5	67,3	69,2	72,6	76,8	87,3	83,6
86	7	7	18,6	25,4	44,0	51,9	53,7	63,9	62,1	74,8	72,4
90	10	-	6,9	20,8	56,8	66,3	76,3	77,7	69,2	87,3	82,6
80	10	10	5,1	20,2	36,2	53,7	55,7	69,5	57,4	76,2	70,9

Как видно из полученных результатов, цемент на основе чистого рядового портландцемента твердеет в воде довольно медленно, постепенно увеличивая свою прочность при изгибе и сжатии до 180 суток. При твердении в агрессивной среде скорость твердения цемента значительно возрастает, особенно при сжатии (с 43,9 до 58,2 МПа). Максимальные прочностные характеристики наблюдаются при твердении до 90 суток, после чего прочность начинает снижаться.

Данное явление можно объяснить тем, что при хранении в агрессивном растворе в затвердевшем цементе быстро увеличивается содержание тригидросульфата алюмината кальция – этtringита $C_3A \cdot 3H_2O$. Пока этtringит заполняет поры затвердевшего цементного камня, общая пористость затвердевшего цемента уменьшается, а его прочность растет. Однако после заполнения всех пор образующийся этtringит начинает создавать внутренние напряжения расширения в структуре цементного камня, что приводит к снижению его прочности.

Данное положение подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями микроструктуры цементного камня на основе бездобавочного портландцемента, твердевшего в агрессивном растворе. Исследование микроструктуры цементного камня проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой JEOL в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. При хранении в 5 % растворе Na_2SO_4 цементный камень на основе

бездобавочного портландцемента имеет довольно рыхлую структуру, наблюдаются крупные призматические кристаллы этtringита, что приводит к появлению напряжений и, тем самым, к снижению прочности камня (рисунок 1).

В композиционных цементах с небольшим содержанием сульфоалюминатного клинкера (5-7%) уже в начальные сроки контакта цемента с водой образующийся мелкокристаллический этtringит заполняет поры цементного камня, повышая его прочность и снижая пористость. При воздействии агрессивного раствора за счет более плотной структуры камня твердение вяжущего сопровождается монотонным возрастанием прочностных характеристик, особенно ярко это видно у цементов с высокой дисперсностью. При повышении содержания сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса в составе цемента образующийся этtringит вначале замедляет проникновение Na_2SO_4 в цементный камень, что приводит к повышению стойкости затвердевшего цемента к сульфатной коррозии. Однако при длительном воздействии (более 90 суток) раствора Na_2SO_4 образуется большое количество этtringита, приводящее к расширению цементного камня и, соответственно, некоторому снижению его прочности.

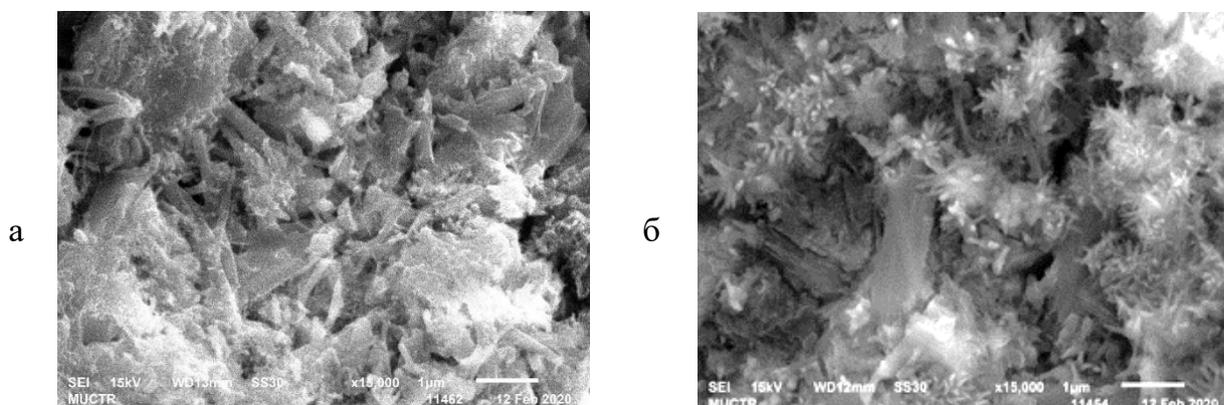


Рисунок 1 – Микроструктура цементного камня: а – на основе рядового портландцемента; б – на основе цемента с добавками 7 масс.% САК и 7 масс.% двуводного гипса (28 суток твердения в 5 % растворе Na_2SO_4)

При введении сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса в состав портландцемента образуется плотная, малопроницаемая структура, препятствующую проникновению ионов SO_4^{2-} их агрессивного раствора в поры цементного камня. Волокнистые и игольчатые кристаллы этtringита $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ образуются преимущественно на поверхности зерен цемента, обеспечивают прочное их срастание и снижение общей пористости материала.

Таким образом установлено, что применение сульфатированного клинкера в количестве 5-7 % от массы цемента способствует ускорению твердения и гидратации, получению плотного, прочного и безусадочного цементного камня.

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств цементов (таблица 2) с добавками сульфатированных клинкеров при совместном агрессивном воздействии хлоридов и сульфатов (морская вода). Введение в состав портландцемента сульфатированных клинкеров и гипса приводит к заметному увеличению скорости его твердения в морской воде, что связано, вероятно, с образованием дополнительного количества этtringита уже на ранних этапах процесса гидратации за счет реакций между компонентами сульфатированных клинкеров и гипсом.

Результаты определения нормальной густоты и сроков схватывания цементов показывают, что добавка сульфатированных клинкеров практически не изменяет водопотребность цементов, сроки схватывания немного увеличиваются даже у составов с добавкой сульфоалюмината кальция (рисунок 2). Это еще раз подтверждает, что быстрое образование этtringита с момента начала гидратации несколько увеличивает индукционный период гидратации композиционных вяжущих.

Таблица 2 – Составы цементов

Шифр	Составы цементов
С-1	95% ПЦК + 5% Гипс
С-2	86% ПЦК + 7% САФК + 7% Гипс
С-3	86% ПЦК + 7% САК + 7% Гипс
С-4	86% ПЦК + 7% СФК + 7% Гипс

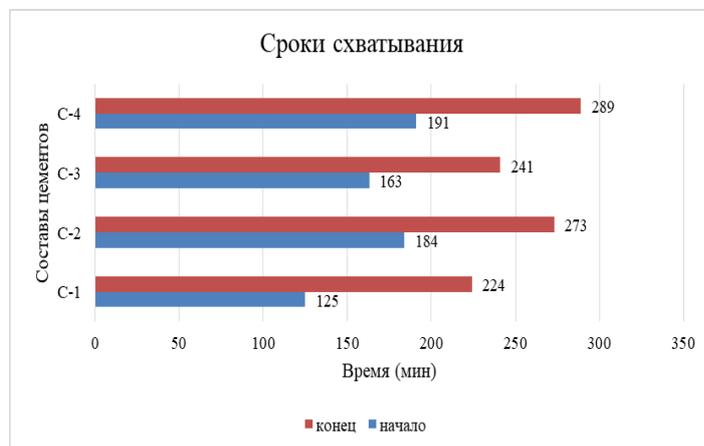


Рисунок 2 – Сроки схватывания

Изучением прочностных характеристик композиционных цементов с добавками сульфожелезистых (САФК и СФК) клинкеров установлено, что при их твердении в агрессивном растворе также наблюдается тенденция к повышению прочности камня (особенно при длительных сроках твердения). Это связано с уплотнением структуры твердеющего цемента и снижением скорости проникновения агрессивных ионов из агрессивного раствора вглубь цементного камня. Микрорентгеноспектральным анализом камня вблизи границы (~0,5 мм) и в глубине (5-7 мм) образца показывает, что

содержание элемента S меняется незначительно и оно существенно меньше в глубине образца по сравнению с образцом из бездобавочного портландцемента (рисунок 3). Повышение прочностных характеристик камня на основе композиционных цементов обеспечивается более плотной структурой, что подтверждается данными по определению общей пористости камня (таблица 3).

Ускорение процессов гидратации портландцемента с добавкой сульфатированного клинкера также подтверждается результатами определения тепловыделения (рисунок 4). Тепловыделение цементов с добавкой сульфатированных клинкеров на ранней стадии гидратации имеет более высокие значения. Особенно высокие значения имеют цементы с добавкой сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного клинкеров, т.к. гидратация их минералов сопровождается высокой экзотермией и совместно с гидратацией портландцементной составляющей обеспечивают высокие значения тепловыделения вплоть до 7 сут.

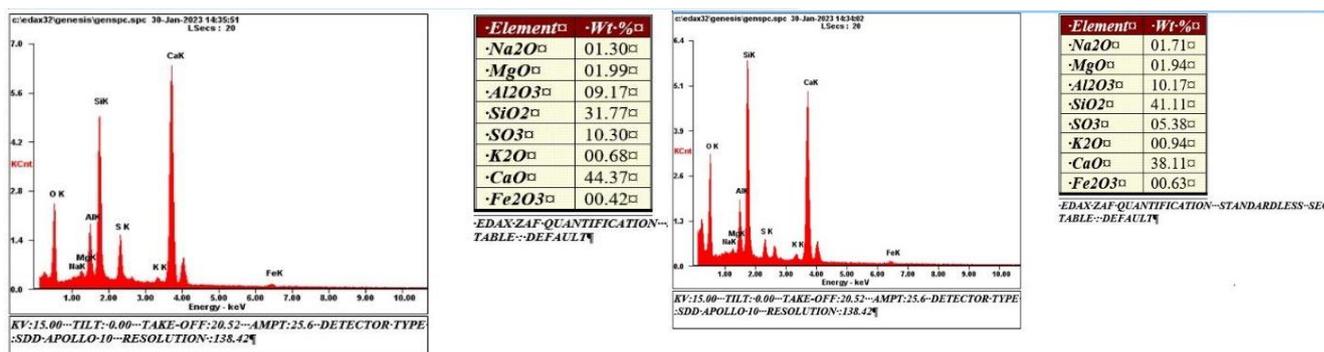


Рисунок 3 – Рентгеновские спектры участков цементного камня (твердевшего в морской воде 90 сут) в глубине образца (5-7 мм): а – чистый портландцемент; б – с добавкой САК

Таблица 3 – Пористость камня (%) при твердении в воде и агрессивном растворе в различные сроки

Состав	Общая пористость, %, при твердении:										
	в воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
	1	2	7	14	28	90	180	14	28	90	180
С-1	27,8	22,6	10,7	7,6	6,1	5,8	4,7	8,3	9,8	10,1	12,3
С-2	21,5	17,2	6,7	4,2	3,4	2,2	2,1	3,3	1,8	1,7	1,5
С-3	16,7	13,9	5,3	3,5	2,9	2,1	2,0	2,1	1,5	1,3	1,2
С-4	23,4	18,2	8,1	4,7	3,8	2,3	2,2	3,7	1,9	1,4	1,3

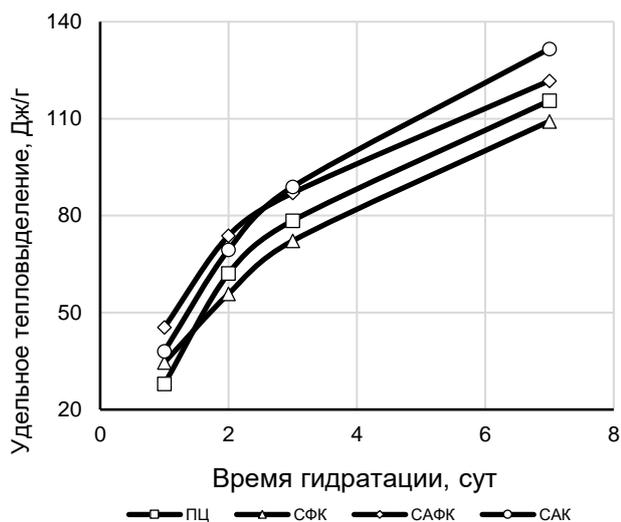
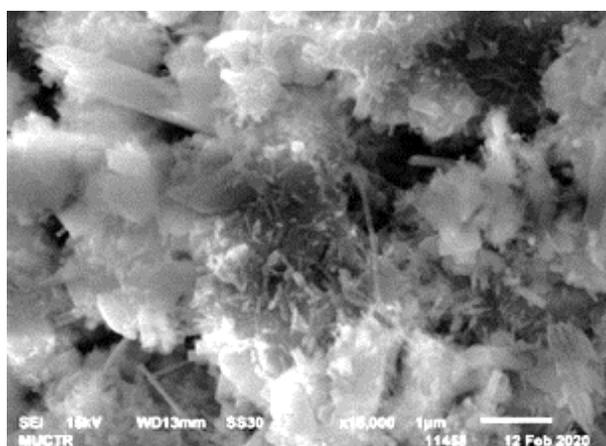
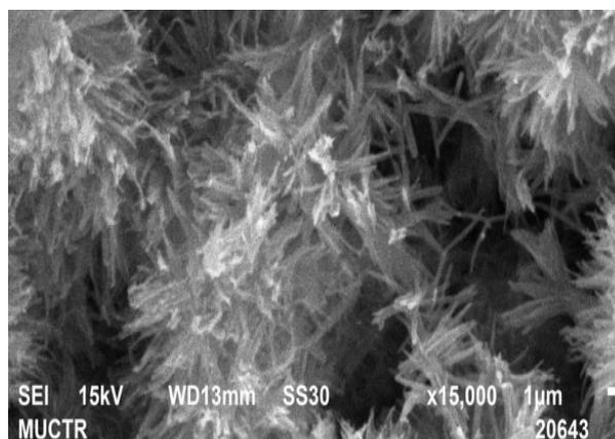


Рисунок 4 – Тепловыделение цементов. На основании изложенного в данном и в предыдущем разделах, можно констатировать, что введение сульфатированных клинкеров и двуводного гипса в состав портландцемента приводит к более быстрому образованию $C_3A\hat{S}_3H_{32}$ в цементном камне при твердении в нормальных условиях, вследствие чего пористость цементного камня уменьшается, а его прочность при изгибе и сжатии увеличивается. Хранение образцов в агрессивном растворе также приводит к более быстрому образованию этtringита, заполнению пор растущими кристаллами и, как следствие, к резкому снижению пористости цементного камня.

Образование плотной структуры цементного камня, армированного игольчатыми кристаллами этtringита (рисунок 5) обеспечивает высокие коэффициенты стойкости композиционных цементов.



а



б

Рисунок 5 – Микроструктура цементного камня: а – цемент с добавкой САФК; б – цемент с добавкой САК (РЭМ – $\times 15000$, 28 суток твердения в морской воде)

Исследованиями, выполненными с применением физико-химических методов анализа установлено, что в сульфатных средах портландцемент активно взаимодействует с сульфатами среды. Концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе снижается, а содержание сульфатов в цементном камне непрерывно возрастает. Исследования

показали, что для портландцемента повышение прочности после 6 мес твердения сменяется резким снижением прочности, что свидетельствует о протекающих процессах коррозии (рисунок 6а). Одной из отличительных черт процесса коррозии портландцемента под действием сульфатных сред является характер разрушения образцов. Установлено, что наиболее интенсивно выкристаллизовывание этtringита происходит в зоне образца, расположение которой зависит от состава среды и пористости камня. Расположение зоны кристаллизации этtringита на некоторой глубине можно объяснить тем, что в результате встречной диффузии сульфатов из раствора в образец и гидроксида кальция из образца создаются условия для кристаллизации этtringита. Дальнейшее развитие кристаллизации этtringита создает напряжение в структуре образца, что сопровождается искривлением и его разрушением.

Для цементов с добавками сульфатированных клинкеров (СФК, САФК, САК) взаимодействие сульфат-ионов с гидратными фазами характерно только в начальные сроки твердения образцов в агрессивных средах (28 сут), а в более длительное время реакция взаимодействия цементов с агрессивными средами затухает. Через 6 изменение концентрации сульфатных растворов практически не изменяется. Это связано с тем, что при гидратации сульфатированных минералов происходит активное связывание гидроксида кальция в гидроферриты и гидроалюмоферриты кальция, тем самым, предотвращается обменная реакция между гидроксидом кальция и щелочным сульфатом, а наличие в структуре клинкерных минералов сульфо-групп обеспечивает образование этtringитовых фаз уже на ранней стадии твердения цемента. Дальнейшее небольшое образование этtringитовых фаз при твердении в морской воде только уплотняет цементный камень, обеспечивая монотонный набор прочности (рисунок 6б).

Цементы с добавками других сульфатированных клинкеров (САК и СФК) также показывают интенсивный рост прочности в коррозионной среде и, соответственно, к 1 году твердения прочность их практически сохраняется в сравнении с образцами, твердевшими в нормальных условиях. Испытания бездобавочного портландцемента, приготовленного на основе клинкера нормированного состава (для сульфатостойкого цемента) показали, что прочности композиционных цементов также превосходят значения для ССПЦ при твердении в морской воде (рисунок 7).

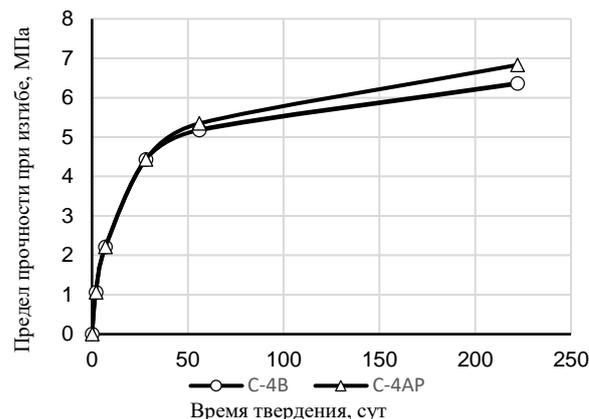
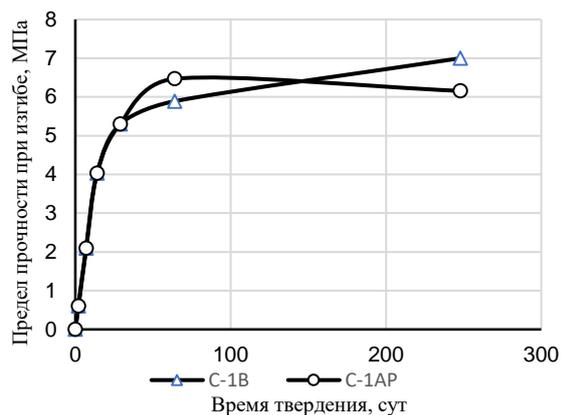


Рисунок 6 – Прочность при изгибе исследуемых цементов: а – портландцемент; б – композиционный цемент с добавкой сульфалоомоферритного клинкера

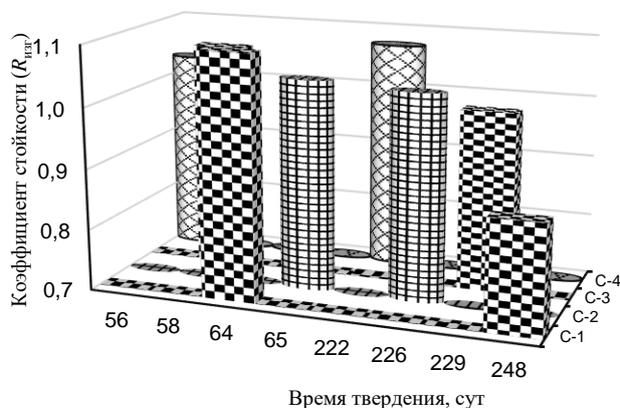


Рисунок 7 – Коэффициенты стойкости образцов ($R_{изг}$) на основе композиционных цементов

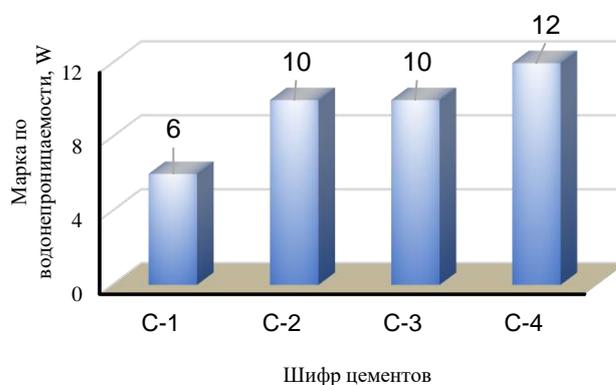


Рисунок 8 – Определение марки мелкозернистых бетонов по водонепроницаемости (W)

Из представленных данных видно, что коэффициент стойкости для контрольного сульфатостойкого портландцемента к 8 месяцам твердения в морской воде составляет $\sim 0,6$; в то время как для композиционных цементов эта величина близка к единице. Образование плотной структуры цементного камня при использовании добавок сульфатированных клинкеров в составе цемента подтверждается результатами определения водонепроницаемости мелкозернистых бетонов (рисунок 8). Установлено повышение водонепроницаемости на 2-3 марки.

В пятой главе представлены результаты опытно-промышленных испытаний, проведенных на ОАО «Подольск-Цемент». Разработаны рекомендации по выпуску сульфатостойкого портландцемента на основе рядового клинкера с добавкой сульфалоомоферритного клинкера. Определена экономическая эффективность разработанного коррозионностойкого цемента в Республике Союз Мьянма взамен сульфатостойкого, импортируемого из других стран.

Заключение

Комплексом физико-химических методов доказана возможность получения композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава. При высокой степени гидратации композиционного цемента образуется большое количество мелкокристаллических кристаллогидратов, устойчивых при длительном твердении в воде и при воздействии агрессивной среды.

1. Гранулометрическим анализом установлено, что дисперсный состав композиционного цемента (КЦ), полученного совместным помолом портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров, характеризуется бимодальным распределением частиц, фракции с размером 5-25 мкм и 35-65 мкм.

2. Рентгенофазовый анализ фракций композиционного цемента показал, что в тонкой фракции (5-25 мкм) в основном присутствуют минералы сульфатированных клинкеров, такие как сульфоалюминат и сульфоалюмоферрит кальция, алюминаты и алюмоферриты кальция из портландцементного клинкера и двуводный гипс. В грубой фракции (35-65 мкм) в основном сосредоточены силикаты кальция (алит и белит) из портландцементного клинкера.

3. Распределение минералов сульфоалюминат и сульфоалюмоферрит кальция в тонкой фракции композиционного цемента обуславливает повышение их гидравлической активности и в совокупности с портландцементом (ПЦ) ускоряют процессы гидратации и твердения разработанного цемента. Установлено, что композиционный цемент имеет характеризуется высокой степенью гидратации: 56-72% через 3 сут и 82-89% через 28 сут, что на 25-35% выше, чем у портландского цемента в те же сроки.

4. Определено, что оптимальные составы композиционного цемента, характеризующегося повышенными эксплуатационными характеристиками, содержат портландцементный клинкер ненормированного состава в количестве 80-90 %, сульфатированные клинкера – 5 - 10 % и гипса – 5 - 10 %.

5. Электронномикроскопическим анализом изучено формирование структуры цементного камня из композиционного цемента в сравнении с

портландским. Установлено, что в композиционных составах образуется большое количество мелкокристаллических кристаллогидратов этtringита с размером $l = 5-10$ мкм, которые сохраняются при длительном твердении в воде и при воздействии агрессивной среды.

6. Установлено, что за счет формирования мелкокристаллических кристаллогидратов этtringита происходит формирование плотного, цементного камня с пониженной пористостью. Пористость композиционного цементного камня составляет через 28 сут 15-17%, в сравнении с портландцементным камнем с пористостью 25-30%, что в 1,5-2 раза ниже.

7. Физико-механические испытания композиционных цементов показали, что он характеризуется повышенной прочностью, прочность на сжатие составляет $R_{сж} = 52-55$ МПа, что на 10-15% выше портландского ($R_{сж} = 43-45$ МПа).

8. Формирование плотного, низкопористого цементного камня с повышенной прочностью при твердении разработанного композиционного цемента обуславливает высокую коррозионную стойкость. Коэффициент стойкости при хранении цементного камня в 5-ти% растворе Na_2SO_4 превышает единицу, при этом Кст у портландцемента составляет $\sim 0,6$. Определено, что при твердении в морской воде более 200 суток коэффициент стойкости КЦ близок к единице, это позволяет рекомендовать разработанные композиционные цементы для строительства портовых сооружений и объектов в прибрежной морской зоне.

9. Микроскопическим методом анализа в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом установлено, что проникновение в глубь цементного камня из композиционного цемента сульфатных ионов составляет $\sim 0,5$ мм, у портландцементного – 3-5 мм (300-500 мкм) через 360 сут хранения в агрессивной среде. При этом химическим методом анализа определена кинетика поглощения ионов SO_4^{2-} из агрессивных растворов, показывающая интенсивное проникновение сульфат-ионов в портландцементный камень. Установлено, что проникновение сульфат-ионов в цементный камень композиционного цемента после 30 сут останавливается, т.е. между цементным камнем и агрессивным раствором устанавливается химическое равновесие, что согласуется с ранее опубликованными данными другими учеными и не противоречит им.

10. Проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования, разработаны рекомендации по получению композиционных цементов оптимального вещественного состава и дисперсности компонентов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава и сульфатированных клинкеров, таких как сульфоалюминатный и сульфоалюмоферритный клинкера, и выпущены опытно-промышленные партии цементов.

11. Показано, что введение в состав мелкозернистого бетона разработанных композиционных вяжущих позволяет повысить марку бетона по водонепроницаемости с W6 до W12.

Перспективы и рекомендации дальнейшей разработки темы диссертации заключаются в дальнейшем исследовании и совершенствовании составов композиционных вяжущих путем использования новых видов модификаторов и пластификаторов для создания эффективных бетонов с повышенными прочностными и эксплуатационными характеристиками.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. Krivoborodov, Yu. R. Corrosion-Resistant Cements / Yu.R. Krivoborodov, I.Yu. Burlov, Thet Naing Myint // Solid State Phenomena. – 2022. – Vol. 329. – P. 169-174. DOI: 10.4028/p-e3x8g2 (Scopus).
2. Кривобородов, Ю.Р. Устойчивость сульфоалюмоферритных цементов при повышенной температуре / Ю.Р. Кривобородов, Тхет Наинг Мьинт // Техника и технология силикатов. – 2020. – Том 27. – №4. – С. 123–127 (ВАК).
3. Кривобородов, Ю.Р. Теоретические предпосылки создания композиционных строительных материалов на основе специальных цементов / Ю.Р. Кривобородов, Тхет Наинг Мьинт // Техника и технология силикатов. – 2022. – Том 29. – №2. – С. 179–188 (ВАК).

Тезисы докладов на международных и российских конференциях:

4. Тхет Наинг Мьинт. Повышение скорости твердения шлакопортландцемента / Тхет Наинг Мьинт, Мин Тхуэйн У., Ю.Р. Кривобородов // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. – Минск: БГТУ, 2020. – С.159-162.

5. Тхет Наинг Мьинт. Влияние добавки сульфоалюмоферритного клинкера на свойства портландцемента / Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Зо Е Мо У, Ю.Р. Кривобородов // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. – Минск: БГТУ, 2021. – С.572-575.
6. Тхет Наинг Мьинт. Свойства портландцемента с добавкой доменного шлака / Тхет Наинг Мьинт, Хтет Паинг Аунг, Зо Е Мо У, Ю.Р. Кривобородов // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 576-579.
7. Тхет Наинг Мьинт. Влияние добавки высокодисперсного шлака на свойства портландцемента / Тхет Наинг Мьинт, Аунг Чжо Ньейн, Хтет Паинг Аунг, Ю.Р. Кривобородов // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе: сборник научных трудов по материалам VIII Международной научно-практической конференции. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2020. – С. 102-105.
8. Тхет Наинг Мьинт. Коррозионная стойкость цементного камня на основе портландцемента / Тхет Наинг Мьинт, Мин Хеин Хтет, Хан Тао Ко, Ю.Р. Кривобородов // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе: сборник научных трудов по материалам VIII Международной научно-практической конференции. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2020. – С. 105-108.
9. Тхет Наинг Мьинт. Свойства портландцемента с добавкой сульфоалюмоферритного клинкера / Тхет Наинг Мьинт // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 135–136.
10. Тхет Наинг Мьинт. Коррозионная стойкость цементного камня на основе сульфоалюмоферритного клинкера / Тхет Наинг Мьинт, Хтет Паинг Аунг // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – С. 136–137.
11. Тхет Наинг Мьинт. Влияние состава расширяющегося цемента на стойкость камня при сульфатной агрессии / Тхет Наинг Мьинт, Хтет Паинг Аунг, Ю.Р. Кривобородов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII

- Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – Том 1. – С. 130 – 131.
12. Тхет Наинг Мьинт. Стойкость камня на основе сульфожелезистого клинкера в растворах сульфата и хлорида натрия / Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Ю.Р. Кривобородов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – Том 1. – С. 131 – 132.
13. Тхет Наинг Мьинт. Свойства сульфоалюмоферритных цементов при твердении в агрессивных растворах / Тхет Наинг Мьинт, Хтет Паинг Аунг, Ю.Р. Кривобородов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV, №4 (239). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. – С. 108–110.
14. Тхет Наинг Мьинт. Коррозионная стойкость цементного камня на основе сульфоалюминатного клинкера / Тхет Наинг Мьинт, И. Ю. Бурлов, Мин Хейн Хтет, Хан Тао Ко // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – Том 1. – С. 172–173.
15. Мин Хейн Хтет. Свойства сульфатированных цементов на основе промышленных отходов / Мин Хейн Хтет, Тхет Наинг Мьинт, Чжо Мьо Манн // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – Том 1. – С. 115–116.
16. Krivoborodov, Yu.R. Development of Chemistry and Technology of Special Cements / Yu.R. Krivoborodov, Thet Naing Myint // Proceedings of conference on Science and Technology Development - 2022. – Republic of the Union of Myanmar, Pyin Oo Lwin, Myanmar, Defence Services Academy, 2022. – Vol. II. – С. 7-12.

