

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH PAPER

УДК 691.54

DOI: 10.22227/1997-0935.2025.2.291-305

Термическая стойкость цементных систем с активными минеральными добавками

Наталья Максимовна Толыпина, Шарк Матрасулович Рахимбаев,
Дмитрий Юрьевич Чашин

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова);
г. Белгород, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Термическая коррозия цементного камня (ЦК) представляет собой серьезную проблему на объектах коммунального хозяйства и других сооружениях, эксплуатируемых в условиях повышенной температуры и влажности. Этот вид коррозии достаточно хорошо исследован специалистами по тампонажным работам, однако слабо изучен в строительном материаловедении. В связи с тем, что технологии тампонажных и строительных работ имеют существенные различия, необходимы дальнейшие исследования в этой области.

Материалы и методы. Для исследований использовали золу уноса Смоленской ГЭС, доменный гранулированный шлак Новолипецкого металлургического комбината в дозировке 30 %, в качестве вяжущего — портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н ЗАО «Осколцемент» (ГОСТ 31108–2020). Предел прочности при сжатии и изгибе образцов определяли на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4. Для анализа продуктов гидратации использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9900 Work Station, синхронный термоанализатор STA 449 F1 Jupiter NETZSCH, микроструктуру ЦК изучали с помощью РЭМ Tescan Mira 3.

Результаты. Установлено, что активные минеральные добавки золы и шлака повышают коэффициент термической стойкости ЦК с 0,47 до 0,69 (шлак) и 0,72 (зола) к 12 мес. испытаний. При помощи комплексного применения методов рентгенофазового и дериватографического анализов с электронно-микроскопическими исследованиями выявлены значительные отличия между продуктами гидратации в нормальных и термовлажностных условиях. Структура камня при длительном твердении в термовлажностных условиях имеет сложный и неоднородный характер, наряду с тоберморитовым гелем происходит образование хорошо закристаллизованных гидросиликатов кальция различной основности.

Выводы. Добавление активных минеральных добавок золы и доменного гранулированного шлака способствует повышению термической стойкости ЦК. При повышенной температуре и влажности интенсифицируется образование низкоосновных гидросиликатов, что нивелирует разницу между растворимостью зон срастания и изолированных частиц и тем самым способствует повышению термической устойчивости системы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: термическая коррозия, цементный камень, активные минеральные добавки, прочность, микроструктура, фазовый состав

Благодарности. Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Толыпина Н.М., Рахимбаев Ш.М., Чашин Д.Ю. Термическая стойкость цементных систем с активными минеральными добавками // Вестник МГСУ. 2025. Т. 20. Вып. 2. С. 291–305. DOI: 10.22227/1997-0935.2025.2.291-305

Автор, ответственный за переписку: Дмитрий Юрьевич Чашин, dmitriychashin11@gmail.com.

Thermal stability of cement systems with active mineral additives

Natalia M. Tolypina, Shark M. Rakhimbaev, Dmitriy Yu. Chashin

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (BSTU); Belgorod, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Thermal corrosion of cement stone is a serious issue in public utilities and other structures operated under conditions of elevated temperature and humidity. This type of corrosion is thoroughly studied by experts in plug-back work, but it is less researched in construction materials science. Due to the fact that technologies of plugging and construction works have significant differences, further research in this field is necessary.

Materials and methods. The study used fly ash from the Smolensk Hydroelectric Power Station and granulated blast furnace slag from the Novolipetsk Steel Plant in dosage of 30 %. Portland cement CEM I 42.5 N from CJSC "Oskolcement" (GOST 31108–2020) was used as the binder. The compressive and flexural strength of the specimens was determined using a PGM-100MG4 hydraulic press. Hydration products were analyzed using an ARL 9900 Work Station X-ray fluorescence spectrometer, an STA 449 F1 Jupiter NETZSCH synchronous thermal analyzer, and the microstructure of the cement stone was examined using a Tescan Mira 3 scanning electron microscope.

Results. It was found that active mineral additives of fly ash and slag increase the thermal stability coefficient of the cement stone from 0.47 to 0.69 (slag) and 0.72 (fly ash) after 12 months of testing. Significant differences between hydration products under normal and thermal-humid conditions were revealed through the combined use of X-ray phase and derivatographic analysis with electron microscopy studies. The stone structure under prolonged curing in thermal-humid conditions is complex and heterogeneous, with well-crystallized calcium hydrosilicates of varying basicity forming alongside tobermorite gel.

Conclusions. The addition of active mineral additives, such as fly ash and granulated blast furnace slag, contributes to the increased thermal stability of cement stone. Under elevated temperature and humidity, the formation of low-basicity hydrosilicates is intensified, which mitigates the difference between the solubility of the contact zones and isolated particles, thereby enhancing the thermal stability of the system.

KEYWORDS: thermal corrosion, cement stone, active mineral additives, strength, microstructure, phase composition

Acknowledgements. The work was carried out as part of the implementation of the federal university support program "Priority 2030" using equipment based on the High Technology Center of BSTU named after V.G. Shukhov.

FOR CITATION: Tolypina N.M., Rakhimbaev Sh.M., Chashin D.Yu. Thermal stability of cement systems with active mineral additives. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2025; 20(2):291-305. DOI: 10.22227/1997-0935.2025.2.291-305 (rus.).

Corresponding author: Dmitry Yu. Chashin, dmitrychashin11@gmail.com.

ВВЕДЕНИЕ

Термическая деструкция наблюдается на объектах коммунального хозяйства и других сооружениях, которые контактируют с горячей водой, в бетонных трубах на портландцементном вяжущем для транспортировки горячей воды, в градирнях тепловых и атомных электростанций и др. [1–5]. Возможной причиной ухудшения несущей способности многоэтажных зданий в прибрежной зоне городов с влажным тропическим климатом также может быть термическая агрессия [6, 7]. Наиболее интенсивно и ярко деструктивные явления под влиянием повышенной температуры и влажности наблюдаются в цементном кольце глубоких нефтяных и газовых скважин, которые омываются пластовыми водами при температуре 80–200 °С и выше [8–11]. Наблюдающуюся при этом деградацию цементного камня (ЦК) предложено называть «термической коррозией»¹.

Еще несколько десятилетий назад специалисты по тампонажным цементам разработали способы эффективной защиты от термической коррозии ЦК. Способ борьбы основан на том, что причиной процесса является разность растворимости изолированных и сросшихся друг с другом гидратных новообразований [12–14]. В этой связи резкое снижение растворимости тех и других, а соответственно и разницы по растворимости между ними, приводит к соответствующему замедлению процессов термической агрессии. Простейший способ реализации такого подхода — добавление к вяжущему активных минеральных добавок (МД) типа молотого

кварцевого песка, доменного гранулированного шлака, золы уноса ТЭС и т.п. [15–18]. Исключение составляют пуццолановые добавки типа трепела, опоки и т.д., которые образуют в ЦК гидросиликаты с высокой растворимостью в воде. Снижение основности гидросиликатов кальция (ГСК) с 2 до 1–0,8 ведет к уменьшению их растворимости, что потенциально может улучшить термостойкость камня. Однако уменьшение основности до 1,8 не дает достаточно-го снижения растворимости, так как образующиеся двухосновные ГСК остаются слишком растворимыми и способны к кристаллизации [19, 20]. Минимальная доля добавки должна составлять 20–30 %, чтобы обеспечить основность ГСК, близкую к 1.

Термическая коррозия хорошо изучена специалистами по тампонажным работам, но этому виду физической коррозии не уделялось должное внимание специалистами в строительном материаловедении. Необходимы дальнейшие исследования, так как существуют отличия тампонажных и строительных технологий. Цель работы — исследование влияния активных МД золы уноса и доменного гранулированного шлака на термическую стойкость ЦК при длительном твердении в условиях повышенной температуры и влажности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве активных МД к цементу использовали золу Смоленской ГЭС и доменный гранулированный шлак Новолипецкого металлургического комбината в дозировке 30 % (табл. 1, 2).

Основными компонентами золы являются аморфные SiO₂ и Al₂O₃ с кристаллическими включениями кварца (SiO₂), магнетита (Fe₃O₄), муллита

¹ Рахимбаев Ш.М. Регулирование технических свойств тампонажных растворов. Ташкент : Фан, 1976. 160 с.

Табл. 1. Химический состав золы Смоленской ГЭС

Table 1. Chemical composition of the ash from the Smolensk hydroelectric power station

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	SO ₃	TiO ₂	ппп / loi
9,18	19,60	7,41	58,30	1,14	0,05	0,74	0,12	0,61	0,8	1,82

Табл. 2. Химический состав доменного гранулированного шлака АО «Новолипецкий металлургический комбинат»**Table 2.** Chemical composition of granulated blast furnace slag from Novolipetsk steel plant

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	MnO ₂	TiO ₂
40,08	7,5	0,51	41,66	9,35	0,45	0,63	0,45

(Al₆Si₂O₁₃). Доменный гранулированный шлак относится к мелилитовой группе и обладает главным образом стекловидной структурой, включает слабо закристаллизованный волластонит (Ca₃(Si₃O₉)) и мелилит (Ca₂(Al, Mg, Si)Si₂O₇), модуль основности $M_o = 1,07$. Зола применяли в натуральном виде ($S_{уд} = 2800 \text{ см}^2/\text{г}$), доменный гранулированный шлак измельчали в лабораторной мельнице до $S_{уд} = 3800 \text{ см}^2/\text{г}$. В качестве вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (ГОСТ 31108–2020) ЗАО «Осколцемент» ($C_3S = 61,59 \%$, $C_2S = 14 \%$, $C_3A = 6,83 \%$, $C_4AF = 13,73 \%$; НГ = 26 %; начало схватывания 230 мин, активность 56,2 МПа). Изготавливали образцы размером $2,5 \times 2,5 \times 10 \text{ см}$ из теста нормальной густоты НГ = 26,5 % (ПЦ:зола = 70:30), НГ = 26,7 % (ПЦ:шлак = 70:30), НГ = 26,0 % (ПЦ = 100). Твердение образцов проходило в нормальных (20 °С) и термовлажностных условиях (80 °С) в лабораторной водяной бане LOIP LB-163. Предел прочности образцов при изгибе и сжатии определяли после 1, 3, 6 и 12 мес. твердения на лабораторном прессе ПГМ-100МГ4.

Для анализа гидратационных продуктов ЦК применялся рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9900 Work Station, синхронный термоанализатор STA 449 F1 Jupiter NETZSCH, который включает термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Микроструктуру ЦК с активными минеральными добавками (АМД) исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Mira 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты периодических определений предела прочности образцов при изгибе и сжатии после 1, 3, 6 и 12 мес. твердения приведены на рис. 1. У образцов, твердевших в нормальных условиях (20 °С), наблюдался устойчивый рост прочности как при сжатии, так и при изгибе в течение первых трех месяцев, после чего темп набора прочности замедлился. После 6 мес. твердения набор прочности у шлакоцементных и чисто цементных образцов стабилизировался, у образцов с добавкой золы отмечался рост прочности. Твердение образцов с добавкой золы в термовлажностных условиях (80 °С) характеризовалось наибольшей стабильностью. Образцы из чистого ЦК показали наименьшую прочность и постепенное снижение после 3 мес., что вызвано интенсификацией деструктивных напряжений в ЦК. У шлакоцементных образцов прочность при сжатии заметно снизилась к 12 мес. твердения. Набор прочности при изгибе образцов в нормальных условиях проходил

практически синхронно, независимо от вида АМД. В условиях повышенной температуры 80 °С добавка шлака обеспечила некоторое преимущество шлакоцементных образцов по прочности на изгиб.

Коэффициент термической стойкости рассчитывали как отношение предела прочности при сжатии образцов, твердевших в воде при температуре 80 °С, к пределу прочности образцов при сжатии, твердевших при температуре 20 °С: $K_{\text{терм.ст}}^{80} = R_{\text{сж}}^{80} / R_{\text{сж}}^{20}$. Коэффициент термической стойкости (12 мес.) у золоцементного камня составил $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 0,72$, у шлакоцементного камня $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 0,69$, у чистого цементного камня $K_{\text{терм.ст}}^{12} = 0,47$, что свидетельствует о значительном влиянии золы и шлака на термическую стойкость ЦК в данном интервале времени.

Особенности процессов фазообразования в ЦК с АМД в нормальных условиях и при повышенной температуре исследовали при помощи рентгенофазового анализа через 12 мес. твердения образцов (рис. 2, 3). Рентгенограммы исследованных проб свидетельствуют о том, что у образцов обоих составов при температуре 80 °С по сравнению с образцами нормального твердения (20 °С) заметно уменьшается интенсивность дифракционных максимумов, характерных для Ca(OH)₂ ($d = 4,93; 2,63; 1,93 \dots \text{Å}$), при этом в шлакоцементном камне диагностируется свободный гидроксид кальция, в то время как в золоцементном камне он практически отсутствует (рис. 2, b; 3, b). Минимальное содержание Ca(OH)₂ у образцов золоцементного состава при твердении в горячей воде свидетельствует о связывании значительной части извести в более термически устойчивые низкоосновные гидросиликаты кальция, соответственно, основность гидратов, образующихся при твердении ЦК состава ПЦ + зола, особенно гидросиликатов, будет ниже, чем содержащихся в камне на основе ПЦ + шлак.

В образцах золоцементного камня термовлажностного твердения (80 °С) диагностированы преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH(B), возможно образование гидросиликатов типа гиrolита C₂S₃H₂ и афвиллита C₃S₂H₃ (рис. 2). В золоцементном камне нормального твердения (20 °С) присутствует высокоосновный гидросиликат кальция C₂SH₂ (рис. 2), что подтверждается присутствием характерных для Ca(OH)₂ пиков ($d = 4,917; 2,632 \dots \text{Å}$) и их интенсивностью на рентгенограмме, так как наличие портландита в ЦК является условием присутствия ГСК высокой основности, состав которых выражается формулой C₂SH₂.

Наибольшее количество Ca(OH)₂ наблюдается у шлакоцементных образцов, хранившихся в воде в нормальных условиях. На рентгенограмме (рис. 3, a)

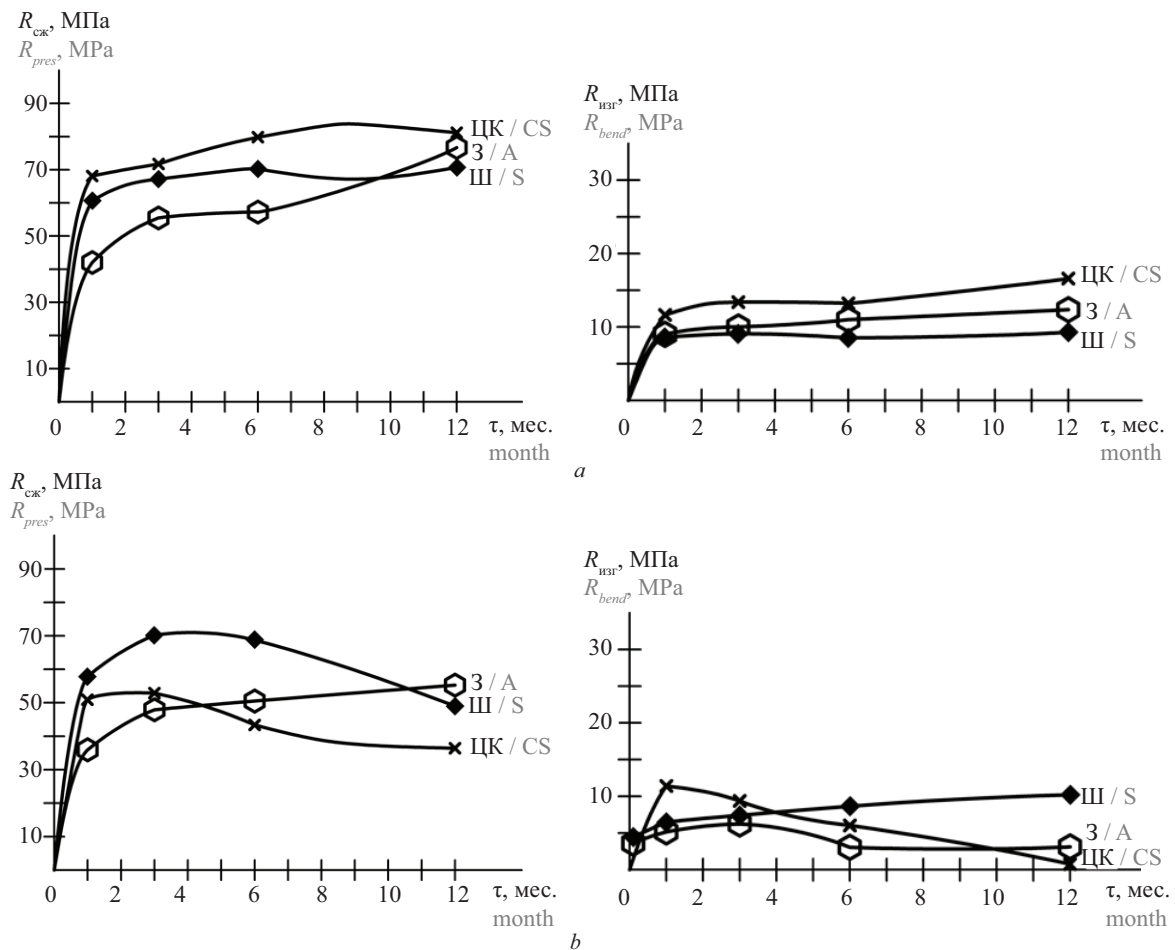
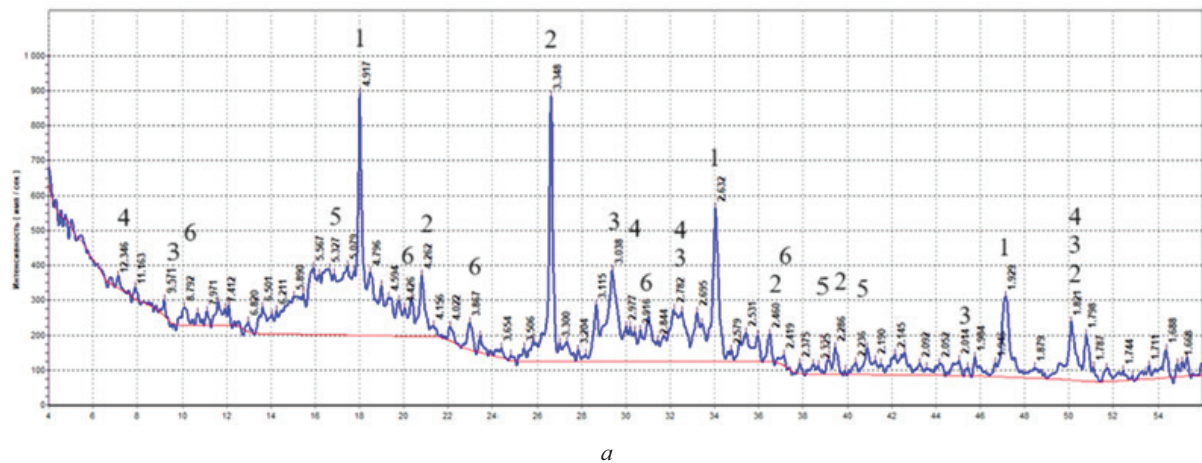


Рис. 1. Изменение предела прочности образцов при изгибе и сжатии, твердевших в различных термовлажностных условиях: а — при 20 °С; б — при 80 °С; ЦК — цементный камень; 3 — ПЦ:зола = 70:30; III — ПЦ:шлак = 70:30

Fig. 1. Changes in the strength limit of specimens during bending and compression, cured under various thermal-humid conditions: a — at 20 °C; b — at 80 °C; CS — cement stone; A — PC:ash = 70:30; S — PC:slag = 70:30

зафиксировано присутствие основных гидратных фаз: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4,93; 2,63; 1,93 \dots \text{\AA}$), $\text{CSH}(\text{B})$ ($d = 12,5; 3,07; 2,8; 1,83 \dots \text{\AA}$), C_2SH_2 ($d = 9,8; 3,03; 2,8 \dots \text{\AA}$), C_3AH_6 ($d = 5,14; 2,30; 2,23; 2,04 \dots \text{\AA}$), $\text{C}_3\text{AS}\cdot\text{H}_{12}$ ($d = 8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,28 \dots \text{\AA}$). Минералы шлака не обнаружены, что является результатом либо

совпадения дифракционных максимумов клинкера и шлака, либо следствием стекловидного состояния шлаков (слабая интенсивность дифракционных максимумов). В термовлажностных условиях твердения (рис. 3, б) у шлакоцементного камня через 12 мес. появляются дифракционные максимумы, соответству-



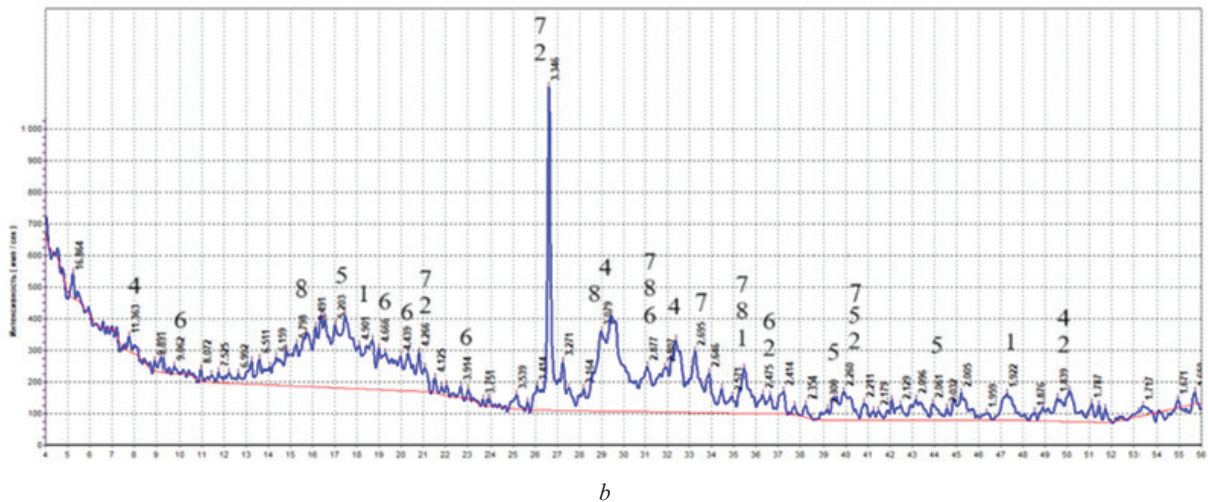


Рис. 2. Рентгенограмма золоцементного камня, твердевшего при температуре 20 °C (a) и 80 °C (b): 1 — Ca(OH)_2 ($d = 4,93; 2,63; 1,93; 1,79 \dots \text{\AA}$); 2 — SiO_2 ($d = 4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81 \dots \text{\AA}$); 3 — C_2SH_2 ($d = 9,8; 3,07; 2,80; 2,00; 1,83 \dots \text{\AA}$); 4 — CSH(B) ($d = 12,5; 3,07; 2,80; 1,83 \dots \text{\AA}$); 5 — C_3AH_6 ($d = 5,14; 2,30; 2,23; 2,04 \dots \text{\AA}$); 6 — $\text{C}_3\text{AS}\overline{\text{H}}_{12}$ ($d = 8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45 \dots \text{\AA}$); 7 — $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ ($d = 4,24; 3,36; 2,85; 2,65; 2,25 \dots \text{\AA}$); 8 — $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ($d = 5,74; 4,73; 3,19; 2,84; 2,74; 2,145 \dots \text{\AA}$)

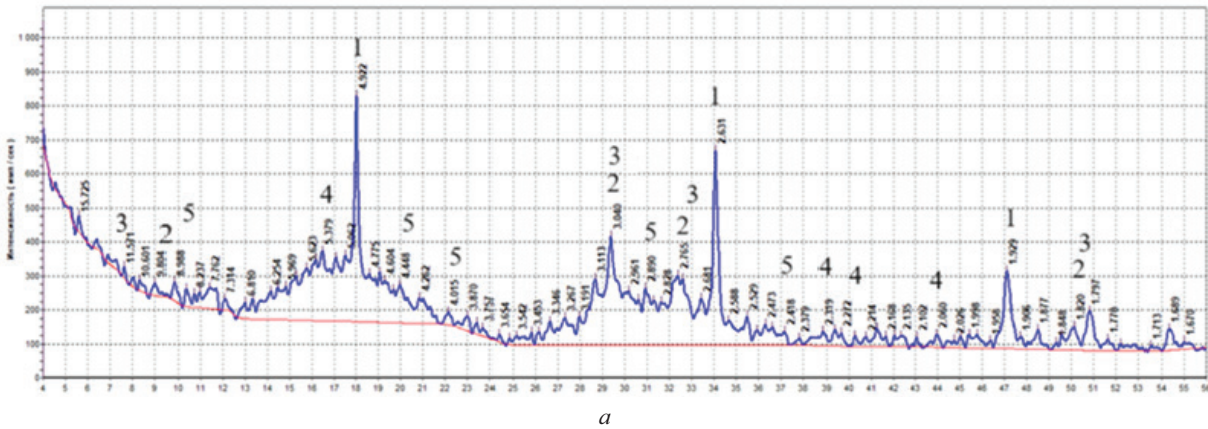
Fig. 2. X-ray image of ash-cement stone hardened at a temperature of 20 °C (a) and 80 °C (b): 1 — Ca(OH)_2 ($d = 4.93; 2.63; 1.93; 1.79 \dots \text{\AA}$); 2 — SiO_2 ($d = 4.24; 3.34; 2.45; 2.28; 1.81 \dots \text{\AA}$); 3 — C_2SH_2 ($d = 9.8; 3.07; 2.80; 2.00; 1.83 \dots \text{\AA}$); 4 — CSH(B) ($d = 12.5; 3.07; 2.80; 1.83 \dots \text{\AA}$); 5 — C_3AH_6 ($d = 5.14; 2.30; 2.23; 2.04 \dots \text{\AA}$); 6 — $\text{C}_3\text{AS}\overline{\text{H}}_{12}$ ($d = 8.92; 4.46; 3.99; 2.87; 2.45 \dots \text{\AA}$); 7 — $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ ($d = 4.24; 3.36; 2.85; 2.65; 2.25 \dots \text{\AA}$); 8 — $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ($d = 5.74; 4.73; 3.19; 2.84; 2.74; 2.145 \dots \text{\AA}$)

ющие α-гидрату двухкальциевого силиката $\text{C}_2\text{SH(A)}$ ($d = 4,22; 3,9; 3,54; 3,27 \dots \text{\AA}$).

С использованием современного метода дериватографического анализа и сравнительного анализа термоэффектов на кривых нагревания выявлены изменения фазового состава в зависимости от вида АМД и термовлажностных условий твердения. Результаты исследований приведены на рис. 4.

Для золо- и шлакоцементных образцов нормального твердения (20 °C) наблюдается схожесть термических эффектов (рис. 4, 5). Двойной эндотермический эффект образцов нормального твердения при 90–160 °C относится к выделению свободной воды и дегидратации высокоосновных продуктов C-S-H, C-A-H и C-A-S-H, а эндотермические эффекты при 453,7 и 457,4 °C свидетельствуют о присутствии портландита и незавершенности пуццолановых

реакций (рис. 4, 5). Более выраженный эндозффект при 457,4 °C в шлакоцементном камне через 12 мес. твердения подтверждает малую активность доменного гранулированного шлака, уступающего по активности золе. Слабовыраженные эндозффекты при 400 °C у образцов обоих составов при нормальной температуре твердения связаны с обезвоживанием гелеобразных веществ, сопровождающимся уплотнением массы (рис. 4, 5). Эндотермические остановки в интервале 640–750 °C всех режимов твердения, независимо от применяемой АМД, связаны с дегидратацией ГСК различного состава. Возможно наложение в этом интервале температур (640–750 °C) эндозффекта, связанного с диссоциацией тонкодисперсного карбоната кальция CaCO_3 , образующегося за счет частичной карбонизации портландита. Экзотермические эффекты в области 870–900 °C относят-



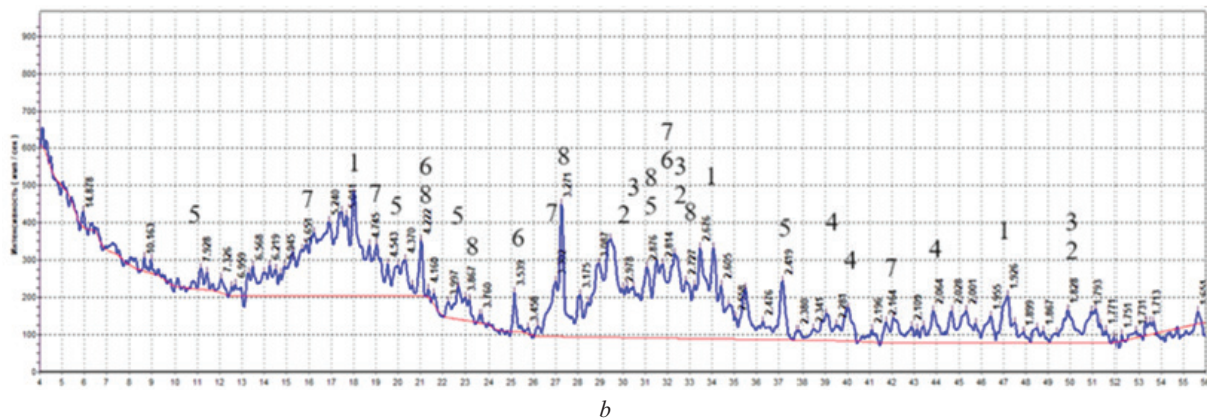


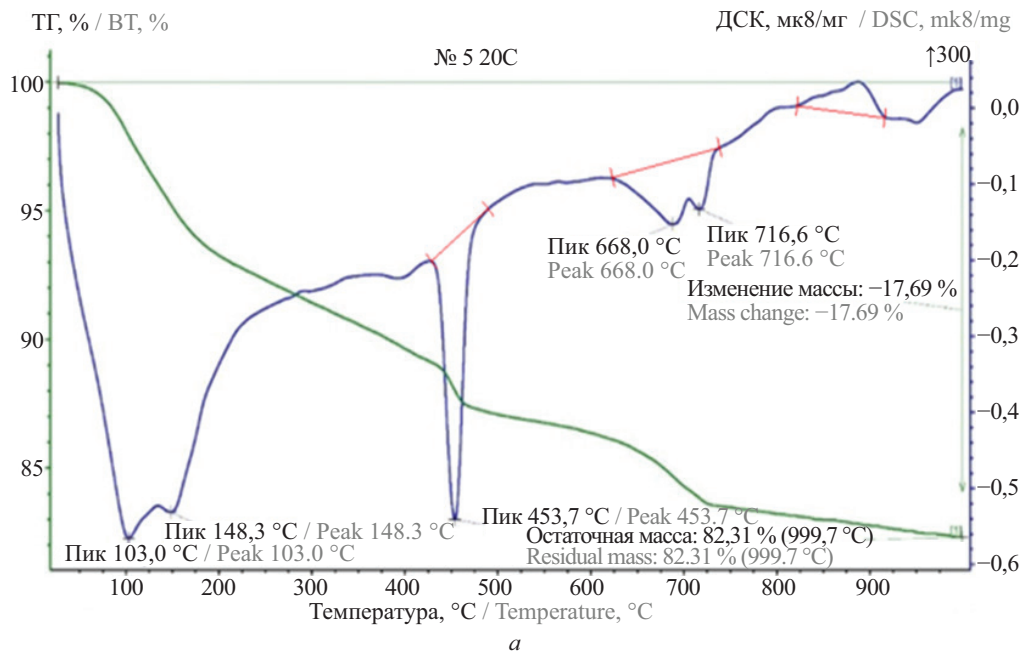
Рис. 3. Рентгенограмма шлакоцементного камня, твердевшего при температуре 20 °С (а) и 80 °С (b): 1 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4,93; 2,63; 1,93; 1,79 \dots \text{\AA}$); 2 — C_2SH_2 ($d = 9,8; 3,07; 2,80; 2,00; 1,83 \dots \text{\AA}$); 3 — $\text{CSH}(\text{B})$ ($d = 12,5; 3,07; 2,80; 1,83 \dots \text{\AA}$); 4 — C_3AH_6 ($d = 5,14; 2,30; 2,23; 2,04 \dots \text{\AA}$); 5 — $\text{C}_3\text{ASiH}_{12}$ ($d = 8,92; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45 \dots \text{\AA}$); 6 — $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ ($d = 4,24; 3,36; 2,85; 2,65; 2,25 \dots \text{\AA}$); 7 — $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ($d = 5,74; 4,73; 3,19; 2,84; 2,74; 2,145 \dots \text{\AA}$); 8 — $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ($d = 4,22; 3,9; 3,54; 3,27; 2,87; 2,8 \dots \text{\AA}$)

Fig. 3. X-ray image of slag-cement stone hardened at a temperature of 20 °C (a) and 80 °C (b): 1 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4.93; 2.63; 1.93; 1.79 \dots \text{\AA}$); 2 — C_2SH_2 ($d = 9.8; 3.07; 2.80; 2.00; 1.83 \dots \text{\AA}$); 3 — $\text{CSH}(\text{B})$ ($d = 12.5; 3.07; 2.80; 1.83 \dots \text{\AA}$); 4 — C_3AH_6 ($d = 5.14; 2.30; 2.23; 2.04 \dots \text{\AA}$); 5 — $\text{C}_3\text{ASiH}_{12}$ ($d = 8.92; 4.46; 3.99; 2.87; 2.45 \dots \text{\AA}$); 6 — $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ ($d = 4.24; 3.36; 2.85; 2.65; 2.25 \dots \text{\AA}$); 7 — $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ($d = 5.74; 4.73; 3.19; 2.84; 2.74; 2.145 \dots \text{\AA}$); 8 — $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ($d = 4.22; 3.9; 3.54; 3.27; 2.87; 2.8 \dots \text{\AA}$)

ся к перестройке кристаллической решетки низкоосновных ГСК.

На кривой нагревания золоцементных образцов термовлажностного твердения (80 °С) отмечается расширение эндотермического эффекта 90–180 °С, что обусловлено присутствием большого количества гелевой фазы типа $\text{CSH}(\text{B})$ (рис. 4). Эта особенность хорошо согласуется со слабовыраженным эндотермическим эффектом 464 °С, характерным для портландита, что свидетельствует о практически полном связывании извести в низкоосновные гидросиликаты кальция. Эндотермический эффект при 729,1 °С характерен для низко-

основных гидросиликатов; эндотермический эффект, характерный для $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ при 420 °С, на кривой нагревания практически не фиксируется. Эндотермические остановки, связанные с декарбонизацией при 650–750 °С, дают наложение с термическими эффектами, отображающими образование гидросиликатов различного состава. Экзотермический эффект при 880–900 °С достигает максимальной величины у золоцементных образцов термовлажностного твердения, связанных с перекристаллизацией низкоосновных ГСК в воластонит.



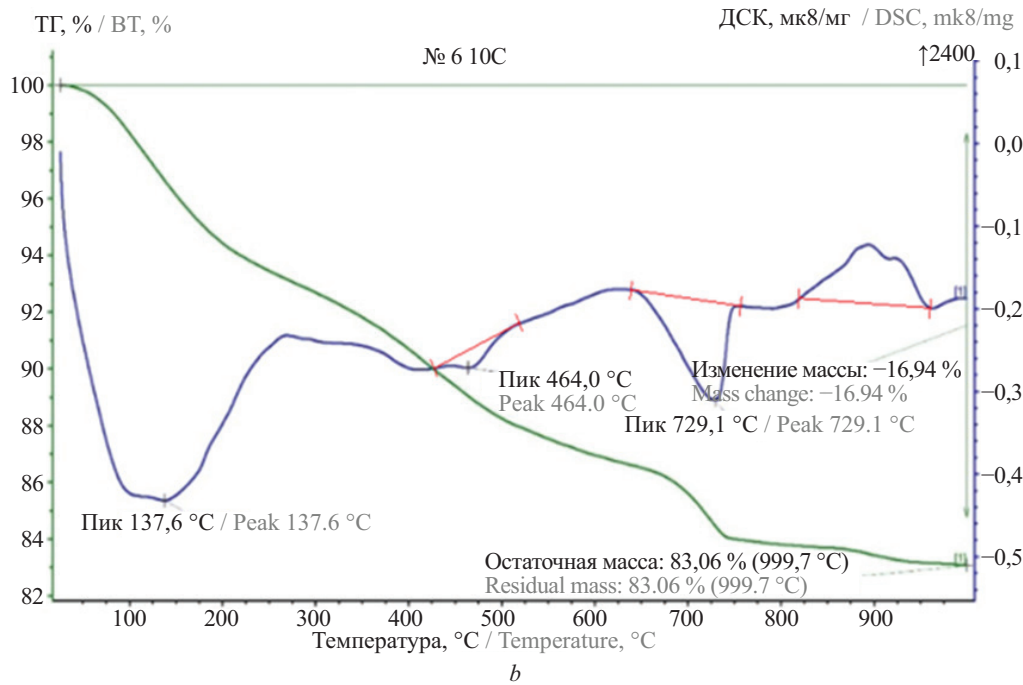
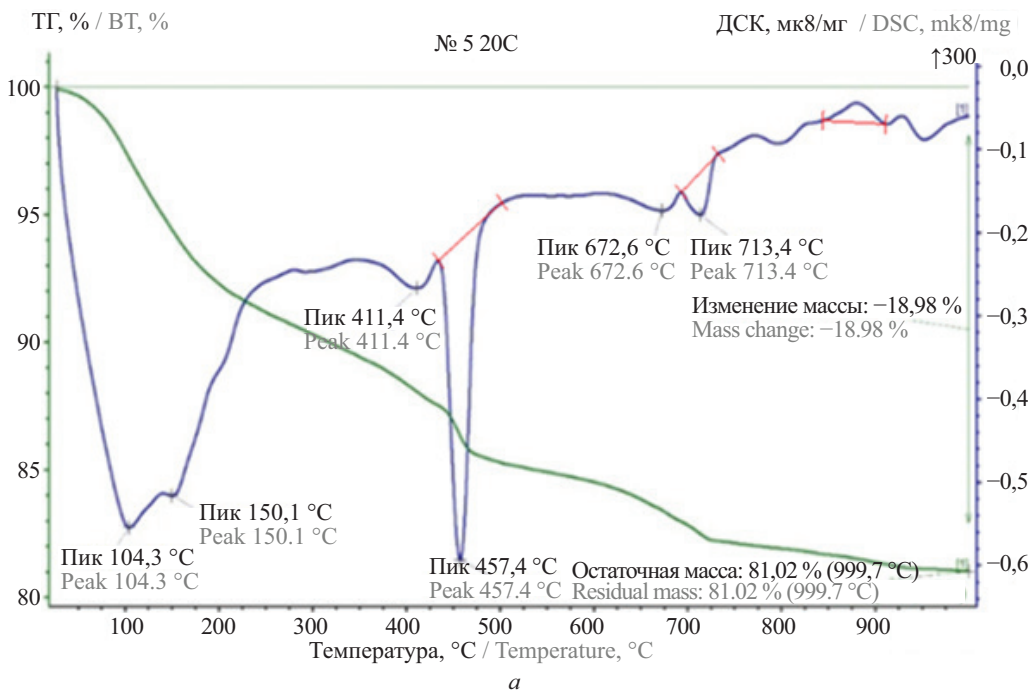


Рис. 4. Термограмма золоцементных образцов, твердевших 12 мес. при температуре 20 °C (a) и 80 °C (b)
Fig. 4. Thermogram of ash-cement specimens hardened for 12 months at a temperature of 20 °C (a) and 80 °C (b)

У шлакоцементных образцов термовлажностного твердения (80 °C) первый двойной эндотермический эффект в интервале 90–220 °C отличается большей площадью по сравнению с образцами нормального твердения в связи с увеличением гелеобразных компонентов ЦК (рис. 5). Наблюдается значительное уменьшение эндотермического эффекта 466,7 °C, характеризующего разложение портландита, что свидетельствует о связывании извести в гидратные фазы низкой основности. Усиливается

эндоэффект при 700–740 °C, что может быть связано с обезвоживанием гидросиликатов. Эндоэффект при 412,1 °C слабо идентифицируется на кривой нагрева, что свидетельствует об ограниченном образовании C₂SH(A). Таким образом, сравнительный анализ термоэффектов на кривых нагрева позволил установить схожесть термограмм золоцементного и шлакоцементного камня нормального твердения (20 °C), которые отличаются в основном количественным от-



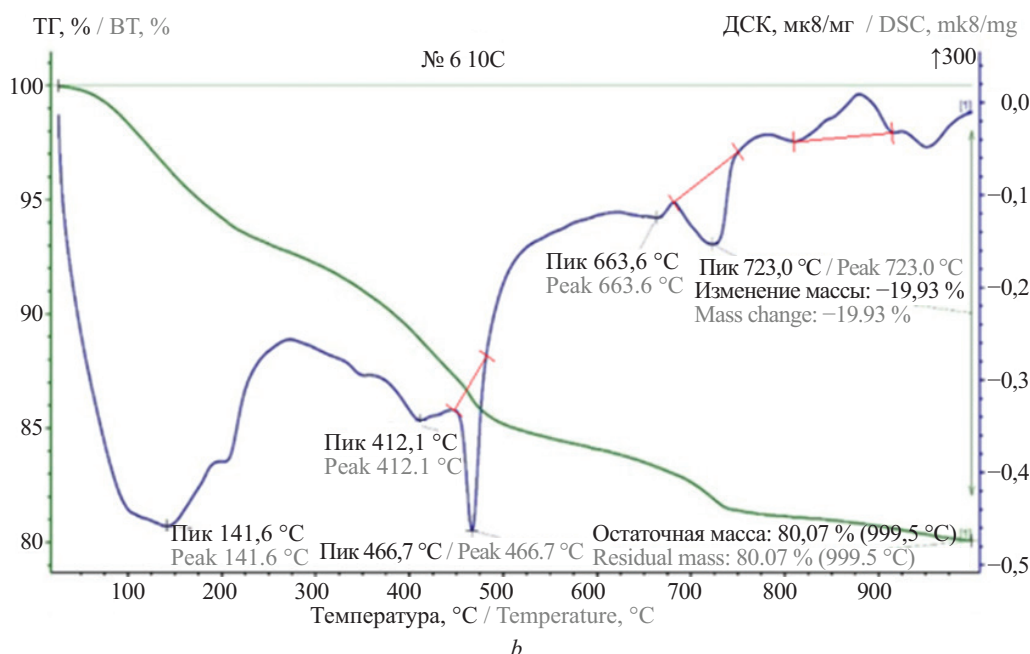


Рис. 5. Термограмма шлакоцементных образцов, твердевших 12 мес. при температуре 20 °C (a) и 80 °C (b)

Fig. 5. Thermogram of slag-cement specimens hardened for 12 months at a temperature of 20 °C (a) and 80 °C (b)

ношением новообразований. Из анализа термограмм образцов длительного тепловлажностного твердения (80 °C) следует вывод о более высокой активности золы, практически полном связывании извести золой к 12 мес. в новые низкоосновные гидратные фазы по сравнению со шлаком. В продуктах гидратации золоцементных образцов слабо прослеживается наличие $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержится максимальное количество $\text{CSH}(\text{B})$ -фазы по сравнению со шлакоцементными образцами. Активное взаимодействие аморфного кремнезема золы с известью приводит к интенсивному образованию низкоосновных ГСК типа $\text{CSH}(\text{B})$, обладающих пониженной растворимостью и большей термодинамической устойчивостью при повышенной температуре.

Академик П.А. Ребиндер утверждал, что ЦК является термодинамически неустойчивой системой, состоящей из гидратированных новообразований, часть которых сростается между собой, образуя монолитное тело, а небольшая часть находится в свободном изолированном состоянии. Зоны срастания гидратированных частиц имеют несовершенную структуру и отличаются повышенной растворимостью по сравнению с новообразованиями, которые находятся в более или менее изолированном состоянии. Это приводит к тому, что с течением времени зоны срастания, имеющие избыточный термодинамический потенциал и повышенную растворимость по сравнению с изолированными, начинают растворяться, а изолированные частицы увеличиваться в размере. Движущей силой процесса является разность растворимости изолированных частиц и сросшихся, что ведет к тому, что ЦК вначале набирает механическую прочность до тех пор, пока не произойдет полная гидратация

компонентов ЦК, только после этого начинаются указанные выше процессы. Вначале наблюдается снижение механической прочности камня и повышение его общей и открытой пористости, в конце концов ЦК превращается в порошок. Эти явления происходят достаточно долго и поэтому не угрожают цементным системам, находящимся в сухой среде, так как процессы растворения продуктов гидратации вяжущих идут крайне медленно.

Образование низкоосновных гидросиликатов в ЦК с АМД золы и шлака оказывает благоприятное влияние на снижение разницы между растворимостью зон срастания и изолированных частиц, что служит значимым положительным фактором для улучшения термической устойчивости системы.

Комплексное использование методов рентгенофазового и дериватографического анализов с электронно-микроскопическими исследованиями позволило успешно осуществлять анализ кристаллической структуры ЦК с АМД с идентификацией составляющих образований. На рис. 6 приведены электронные микрофотографии образцов цемент:зола = 70:30, выдержанных в течение 12 мес. в воде при 20 и 80 °C. На рис. 6, a показана морфология продуктов гидратации при твердении в воде при 20 °C, на рис. 6, b, c — при 80 °C. Полученные данные электронной микроскопии показывают, что происходят значительные изменения состава геля в термовлажностных условиях (80 °C) в ЦК с золой: повышается соотношение между количеством кристаллических продуктов гидратации и геля и, кроме того, увеличиваются размеры кристаллов (рис. 6). Отмечается формирование более грубодисперсной структуры камня за счет укрупнения частиц новообразований.

Наблюдаются массивы скоплений кристаллов пластинчатой и чешуйчатой формы, а также кристаллов призматической и таблитчатой формы, что характерно для гидросиликатов типа гиrolита и афвиллита (рис. 6, *b, c*). При этом у камня аналогичного состава нормального твердения обнаруживается уплотненная микроструктура, которая склеивает частицы в прочную матрицу (рис. 6, *a*).

Анализ элементного состава на участке скопления тонких пластинчатых и листоватых кристаллов ГСК одного габитуса (рис. 7, поз. 21) и на участке с агрегатами гидросиликатного геля с неровным рельефом поверхности излома (рис. 7, поз. 23) позволил их идентифицировать как гидросиликаты кальция.

Структура камня исследуемых золоцементных образцов при длительном твердении в воде при 80 °С имеет сложный и весьма неоднородный характер. Электронно-микроскопическим методом выявлены гнездообразные скопления крупных призматических кристаллов в порах размером 2–3 мкм (рис. 7), элементный состав этих кристаллов (рис. 7, поз. 12), так же, как и окружающего их геля (рис. 7, поз. 14), позволяет отождествлять их с гидросиликатами кальция.

При большем увеличении (рис. 8) четко видны беспорядочно расположенные, хорошо ограненные удлиненные крупные кристаллы гидросиликата, окруженные тоберморитовым гелем, что подтверждается данными элементного состава.

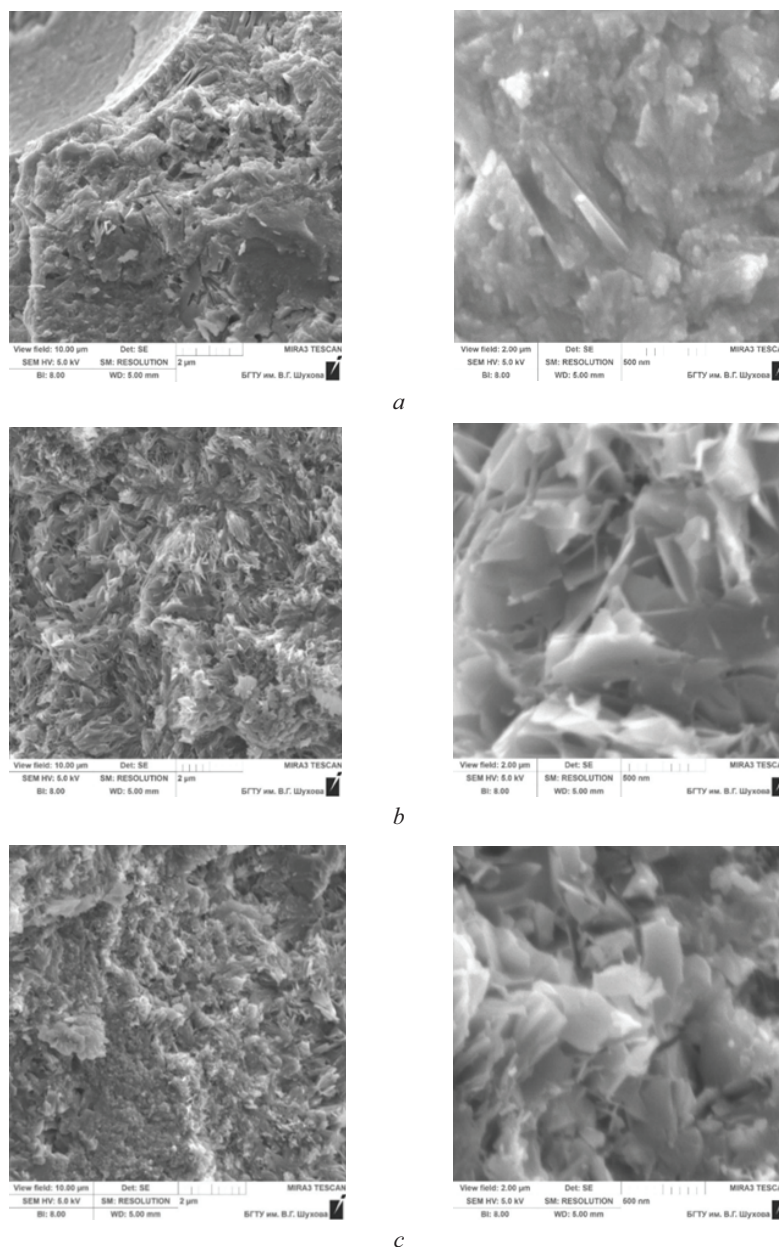


Рис. 6. Микроструктура золоцементного камня, 12 мес.: *a* — CSH-гель (20 °С); *b* — пластинчатые и чешуйчатые кристаллы ГСК (80 °С); *c* — призматические и таблитчатые кристаллы ГСК (80 °С)

Fig. 6. Microstructure of ash-cement stone, 12 months: *a* — CSH gel (20 °C); *b* — plate-like and scaly crystals of CSH (80 °C); *c* — prismatic crystals of CSH (80 °C)

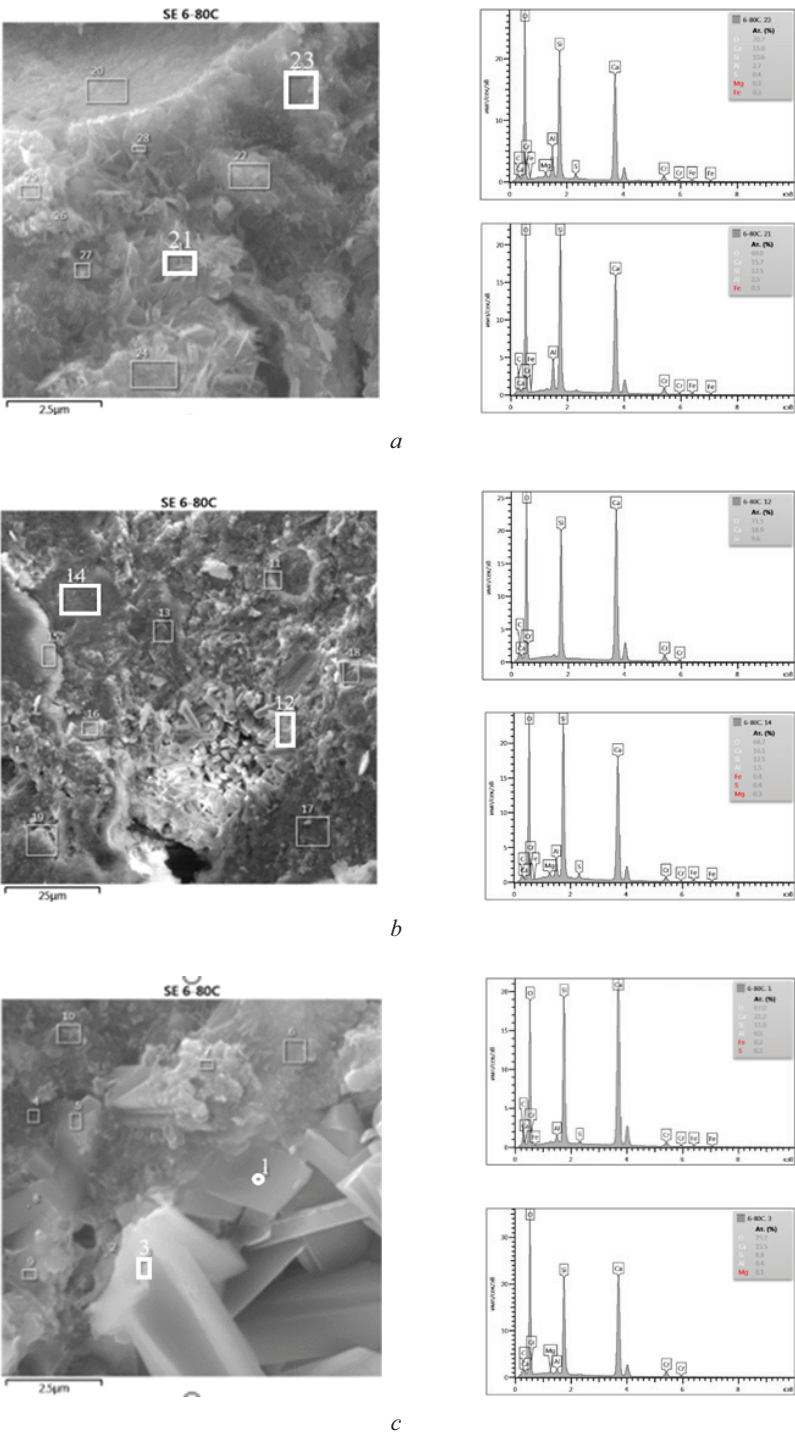


Рис. 7. Микроструктура золоцементного камня термовлажностного твердения; гидросиликаты, 12 мес.
Fig. 7. Microstructure of ash-cement stone cured under thermal-humidity conditions; hydrosilicates, 12 months

Различие микроструктур ЦК с тонкодисперсным доменным гранулированным шлаком, твердевшим в разных температурно-влажностных условиях, выражено сильнее по сравнению с золоцементным камнем (рис. 9). Разница заключается в значительном изменении фазового состава и дисперсности гидратных новообразований в зависимости от температуры твердения. Твердение в нормальных условиях обуславливает более однородную микроструктуру

шлакоцементного камня, а в термовлажностных условиях сильнее выражена неравномерность распределения продуктов гидратации, размеры частиц и их морфология (рис. 9).
Электронно-микроскопическим методом обнаружены скопления крупных призматических кристаллов ГСК одного габитуса, предположительно $C_2SH(A)$ (рис. 9). Кристаллизация крупных частиц гидратов, сопровождающаяся сокращением числа

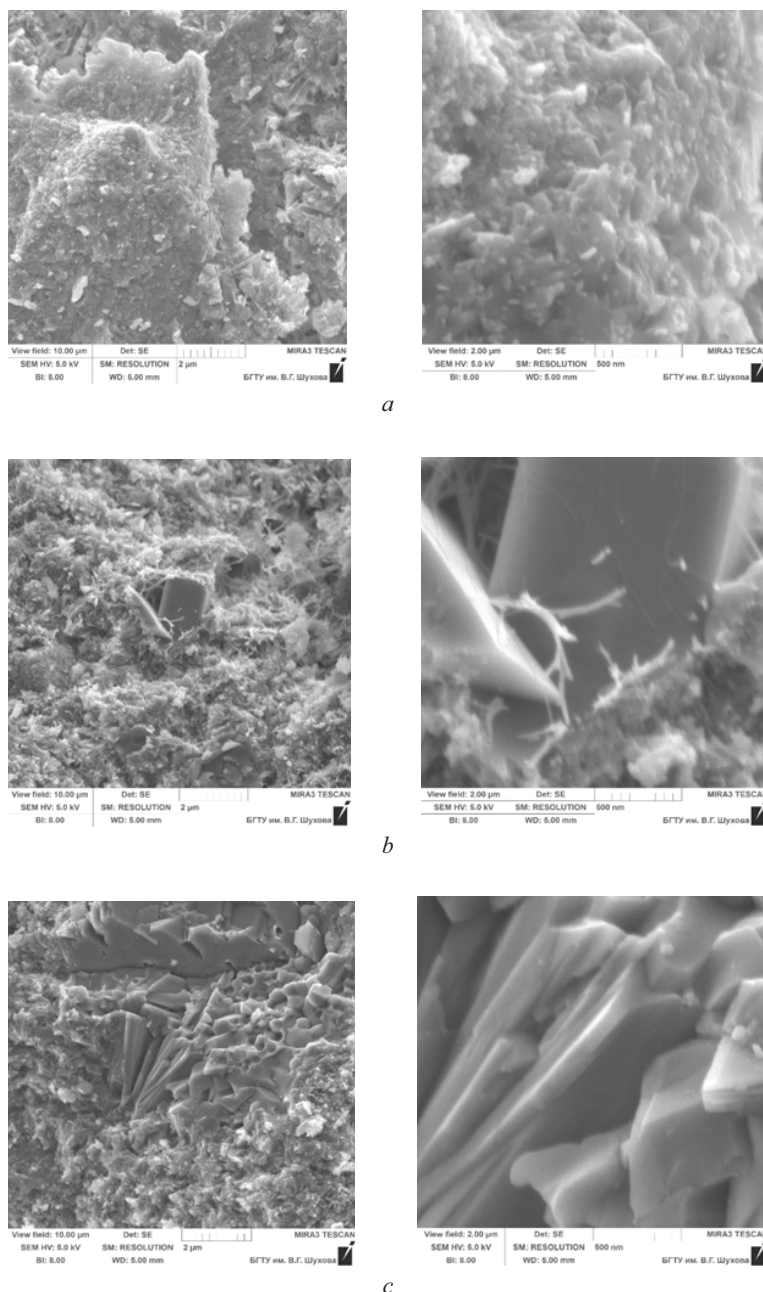


Рис. 8. Микроструктура шлакоцементного камня, 12 мес.: *a* — CSH-гель (20 °C); *b, c* — крупнокристаллические гидросиликаты (80 °C)

Fig. 8. Microstructure of slag-cement stone, 12 months: *a* — CSH-gel (20 °C); *b, c* — large-crystal hydrosilicates (80 °C)

контактов срастания, приводит к ухудшению сцепления кристаллов между собой и с другими элементами ЦК, а также к появлению внутренних растягивающих напряжений, вызванных кристаллизационным давлением растущих кристаллов, что вызывает ослабление структуры.

Таким образом, отличие продуктов гидратации цемента с АМД при термовлажностных условиях от продуктов гидратации при обычных температурах заключается в том, что при повышенной температуре, помимо тоберморитового геля, наблюдается образование некоторого количества хорошо закристаллизованных гидросиликатов кальция с различным

соотношением CaO/SiO_2 и $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$. Образование низкоосновных гидратных новообразований в ЦК с АМД вызывает замедление трансформации структуры из-за рекристаллизации и укрупнения частиц, сопровождающейся ослаблением связей между отдельными кристаллами по сравнению с чистым ЦК. Возможно образование в малых количествах низкопрочного гидросиликата кальция $\text{C}_2\text{SH(A)}$, что сопровождается развитием кристаллизационного давления и растягивающих внутренних напряжений и приводит к спаду прочности цементного камня. При этом твердение в нормальных условиях обуславливает более однородную микроструктуру.

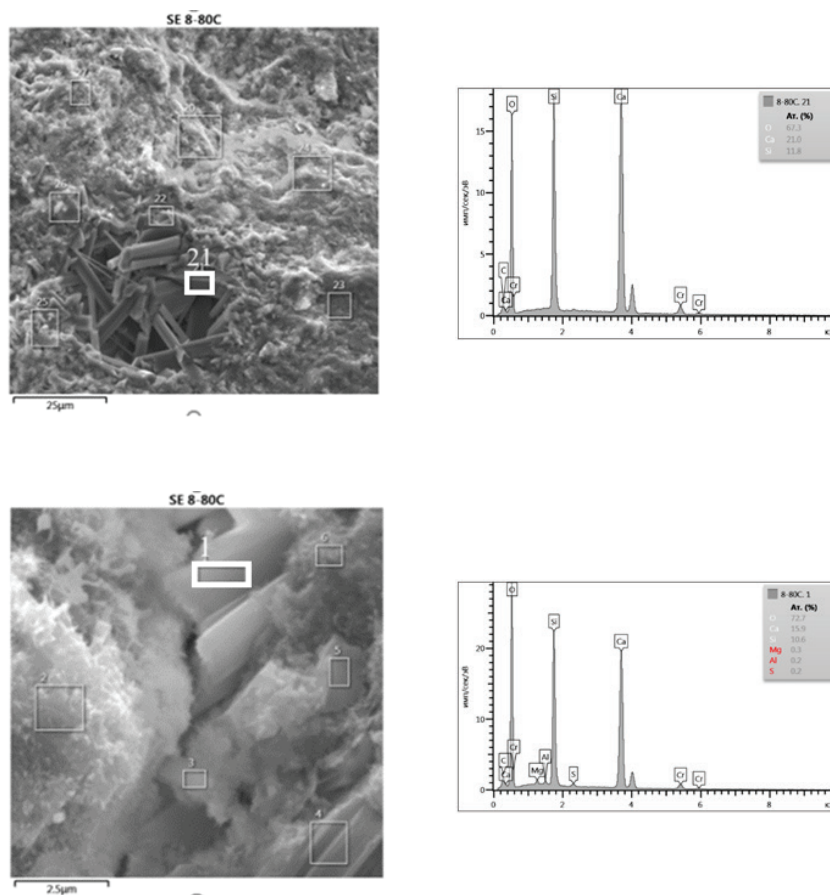


Рис. 9. Микроструктура шлакоцементного камня термовлажностного твердения; гидросиликаты; 12 мес.

Fig. 9. Microstructure of slag-cement stone cured under thermal-humidity conditions; hydrosilicates; 12 months

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что активные минеральные добавки золы уноса и доменного гранулированного шлака способствуют повышению термостойкости ЦК в исследуемом интервале времени (12 мес.). Коэффициент термической стойкости ЦК составил 0,47, при этом у золоцементного камня — 0,72, шлакоцементного — 0,69. Портландцементный камень без добавок быстро теряет прочность и со временем разрушается при повышенных температурах, в этой связи золо- и шлакоцементные составы могут быть рекомендованы к применению в данных условиях. Большое влияние на деструктивные явления при твердении цементных систем в горячей воде оказывают динамика и характер кристаллизации ГСК, однако при соблюдении определенных условий можно достигнуть положительных результатов. Целесообразно вводить АМД, однако при их выборе следует учитывать их активность, применять разновидности с минимальным содержанием оксида алюминия, снижать тонкость помола вяжущего.

Поскольку движущей силой процесса рекристаллизации является разность растворимости между

свободными частицами и контактами срастания, соответственно, чем больше низкоосновных (малорастворимых) продуктов гидратации, тем более термостабильна система. Ввиду того, что активность золы выше, чем доменного гранулированного шлака, при повышенной температуре образуется больше низкоосновных ГСК, что создает более термически устойчивую к рекристаллизации основу. У цементного камня с добавкой менее активного тонкодисперсного доменного гранулированного шлака структура более неоднородна и в большей степени подвержена процессам рекристаллизации новообразований, сопровождающимся ростом кристаллов и фазовыми переходами, что ослабляет ЦК и приводит к спаду прочности.

В процессе длительного твердения при 80 °С образуются гидратные продукты, нехарактерные для цементных систем при обычных температурах. В условиях термовлажностного твердения в ЦК с АМД доля кристаллических продуктов гидратации по отношению к гелю и размеры кристаллов, формирующих грубодисперсную структуру, повышаются по сравнению с продуктами гидратации нормального твердения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Shen Z., Zhou H., Brooks A., Hanna D. Evolution of elastic and thermal properties of cementitious composites containing micro-size lightweight fillers after exposure to elevated temperature // *Cement and Concrete Composites*. 2021. Vol. 118. P. 103931. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103931
2. Yu Z., Zhang F., Ma X., Yang F., Hu D., Zhou H. Experimental Study on Thermal Expansion Behavior of Concrete under Three-Dimensional Stress // *Advances in Civil Engineering*. 2021. Vol. 2021. Issue 1. DOI: 10.1155/2021/5597918
3. Мазур В.А., Куценко Т.Н., Петров С.В. Выбор рационального метода ремонта монолитных железобетонных оболочек градиентом с учетом использования различных средств подмащивания // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. 2020. № 6 (146). С. 11–18. EDN FCPRGC.
4. Чащин Д.Ю., Толыпин Д.А. Проблемы деформации бетона в условиях повышенных технологических температур и влажности // *Инженерное дело на Дальнем Востоке России : мат. VII Всерос. науч.-практ. конф.* 2023. С. 94–98.
5. Славчева Г.С., Ким Л.В. Механизмы и закономерности изменения прочностных характеристик бетонов в связи с их температурно-влажностным состоянием // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2015. № 1 (22). С. 63–70. EDN TNULPV.
6. Толыпина Н.М., Чащин Д.Ю., Хахалева Е.Н. Особенности фазообразования в цементных системах при повышенных температурах и влажности // *Наука и инновации в строительстве : сб. докл. VII Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 170-летию В.Г. Шухова*. 2023. С. 237–241. EDN DMGCWD.
7. Чащин Д.Ю., Толыпин Д.А. Процессы старения и рекристаллизации цементного камня // *Образование. Наука. Производство : сб. докл. XV Междунар. молодежного форума*. 2023. С. 62–65. EDN KCVSBA.
8. Moghadam M.A., Izadifard R.A. Effects of zeolite and silica fume substitution on the microstructure and mechanical properties of mortar at high temperatures // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 253. P. 119206. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119206
9. Абрамов С.А. Термическая усталость тампонажного камня и механизм ее проявления в условиях скважин // *Нефтегазовая геология, геофизика и бурение*. 1984. № 3. С. 48–49.
10. Yanjie B., Hui S., Bai Y., Cai Y. Mechanical properties and damage mechanisms of concrete under four temperature gradients combined with acoustic emission method // *Journal of Building Engineering*. 2022. Vol. 57. P. 104906. DOI: 10.1016/j.jobe.2022.104906
11. Рябова Л.И. Тампонажные растворы повышенного качества // *Бурение и нефть*. 2003. № 1. С. 30–31. EDN ORCJWF.
12. Smith J.D. Durability of Concrete Structures in Hot Water Environments // *International Journal of Concrete Research*. 2018. Vol. 12 (2). Pp. 145–159.
13. Liu C., Chen J. High Temperature Degradation Mechanism of Concrete with Plastering Layer // *Materials*. 2022. Vol. 15. Issue 2. P. 398. DOI: 10.3390/ma15020398
14. Kodur V.K.R., Khaliq W. Effect of temperature on thermal properties of different types of high-strength concrete // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2011. Vol. 23. Issue 6. Pp. 793–801. DOI: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000225
15. Чащин Д.Ю., Хахалева Е.Н. Первичная защита бетона при воздействии повышенных температур и влажности // *Наука и инновации в строительстве : сб. докл. VIII Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию со дня образования БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2024. С. 385–389. EDN FMJNAO.
16. Meng T., Chen Y., Ying K., Jin X., Zhan S. Deterioration mechanism of concrete under long-term elevated temperature in a metallurgic environment: A case study of the Baosteel company // *Case Studies in Construction Materials*. 2021. Vol. 14. P. e00503. DOI: 10.1016/j.cscm.2021.e00503
17. He B., Zhu X., Zhang H., Zheng Q., Zhao H., Onuaguluchi O., Banthia N. et al. Flexural failure of ultra-high performance concrete subjected to the alternating cryogenic and elevated temperature via acoustic emission characterization // *Cement and Concrete Composites*. 2024. Vol. 151. P. 105583. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105583
18. Кравцов В.М. Термодинамика и механизм процесса коррозии тампонажного камня в условиях сероводородной агрессии // *Технология бурения нефтяных и газовых скважин : Межвуз. науч.-техн. сб.* 1980. № 7. С. 159–166.
19. Zhao Y., Li G., Fan C., Pang W., Wang Y. Effect of thermal parameters on hydration heat temperature and thermal stress of mass concrete // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 2021. Issue 1. DOI: 10.1155/2021/5541181
20. Kim H.J. Comprehensive Study on the Durability of Concrete in Hot Water Environment // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 122. Pp. 754–762.

Поступила в редакцию 7 сентября 2024 г.

Принята в доработанном виде 21 ноября 2024 г.

Одобрена для публикации 25 ноября 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: **Наталья Максимовна Толыпина** — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций; **Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)**; 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46; SPIN-код: 4650-2537, Scopus: 0000-0001-5788-8520, ORCID: 0000-0001-5788-8520; tolypina.n@yandex.ru;

Шарк Матрасулович Рахимбаев — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций; **Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)**; 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46; РИНЦ ID: 143757, Scopus: 0000-0003-0542-0963, ORCID: 0000-0003-0542-0963; dmitriychashin11@gmail.com;

Дмитрий Юрьевич Чашин — аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций; **Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)**; 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46; SPIN-код: 1395-4281, ResearcherID: HKN-4397-2023, ORCID: 0000-0001-9844-4053; dmitriychashin11@gmail.com.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Shen Z., Zhou H., Brooks A., Hanna D. Evolution of elastic and thermal properties of cementitious composites containing micro-size lightweight fillers after exposure to elevated temperature. *Cement and Concrete Composites*. 2021; 118:103931. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103931
2. Yu Z., Zhang F., Ma X., Yang F., Hu D., Zhou H. Experimental Study on Thermal Expansion Behavior of Concrete under Three-Dimensional Stress. *Advances in Civil Engineering*. 2021; 2021(1). DOI: 10.1155/2021/5597918
3. Mazur V., Kutsenko T., Petrov S. The choice of a rational method for repairing monolithic reinforced concrete shells of cooling towers, taking into account the possibility of using different means of scaffolding. *Proceeding of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture*. 2020; 6(146):11-18. EDN FCPRGC. (rus.).
4. Chashin D.Y., Tolypin D.A. Problems of concrete destruction under conditions of elevated technological temperatures and humidity. *Engineering in the Russian Far East : proceedings of the VII All-Russian Scientific and Practical Conference*. 2023; 94-98. (rus.).
5. Slavcheva G.S., Kim L.V. Mechanisms and relationships of strength changes of concretes relating to its temperature-moisture state. *FEFU: School of Engineering Bulletin*. 2015; 1(22):63-70. EDN TNULPV. (rus.).
6. Tolypina N.M., Chashin D.Y., Khakhaleva E.N. Features of phase formation in cement systems under elevated temperatures and humidity. *Science and Innovation in Construction : collection of Reports of the VII International Scientific and Practical Conference*. 2023; 237-241. EDN DMGCWD. (rus.).
7. Chashin D.Y., Tolypin D.A. Aging and recrystallization processes of cement stone. Education. Science. Production : collection of Reports of the XV International Youth Forum. 2023; 62-65. EDN KCVSBA. (rus.).
8. Moghadam M.A., Izadifard R.A. Effects of zeolite and silica fume substitution on the microstructure and mechanical properties of mortar at high temperatures. *Construction and Building Materials*. 2020; 253:119206. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119206
9. Abramov S.A. Thermal fatigue of cement stone and its manifestation mechanism in well conditions. *Oil and Gas Geology, Geophysics and Drilling*. 1984; 3:48-49. (rus.).
10. Yanjie B., Hui S., Bai Y., Cai Y. Mechanical properties and damage mechanisms of concrete under four temperature gradients combined with acoustic emission method. *Journal of Building Engineering*. 2022; 57:104906. DOI: 10.1016/j.job.2022.104906
11. Ryabova L.I. High-quality cement slurries. *Drilling and Oil*. 2003; 1:30-31. EDN ORCJWF. (rus.).
12. Smith J.D. Durability of Concrete Structures in Hot Water Environments. *International Journal of Concrete Research*. 2018; 12(2):145-159.
13. Liu C., Chen J. High Temperature Degradation Mechanism of Concrete with Plastering Layer. *Materials*. 2022; 15(2):398. DOI: 10.3390/ma15020398
14. Kodur V.K.R., Khaliq W. Effect of temperature on thermal properties of different types of high-strength concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2011; 23(6):793-801. DOI: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000225
15. Chashin D.Y., Khakhaleva E.N. Primary protection of concrete under the influence of elevated temperatures and humidity. *Science and Innovation in Construction : collection of Reports of the VIII International Scientific and Practical Conference*. 2024; 385-389. EDN FMJNAO. (rus.).
16. Meng T., Chen Y., Ying K., Jin X., Zhan S. Deterioration mechanism of concrete under long-term elevated temperature in a metallurgic environment: A case study of the Baosteel company. *Case Studies in Construction Materials*. 2021; 14:e00503. DOI: 10.1016/j.cscm.2021.e00503
17. He B., Zhu X., Zhang H., Zheng Q., Zhao H., Onuaguluchi O., Bantia N. et al. Flexural failure of ultra-high performance concrete subjected to the alternating

cryogenic and elevated temperature via acoustic emission characterization. *Cement and Concrete Composites*. 2024; 151:105583. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105583

18. Kravtsov V.M. Thermodynamics and mechanism of cement stone corrosion in hydrogen sulfide aggressive environments. *Drilling Technology of Oil and Gas Wells : Inter-University Scientific and Technical Collection*. 1980; 7:159-166. (rus.).

19. Zhao Y., Li G., Fan C., Pang W., Wang Y. Effect of thermal parameters on hydration heat temperature and thermal stress of mass concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021; 2021(1). DOI: 10.1155/2021/5541181

20. Kim H.J. Comprehensive Study on the Durability of Concrete in Hot Water Environment. *Construction and Building Materials*. 2016; 122:754-762.

Received September 7, 2024.

Adopted in revised form on November 21, 2024.

Approved for publication on November 25, 2024.

B I O N O T E S: **Natalia M. Tolypina** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Construction Materials Science, Products and Structures; **Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (BSTU)**; 46 Kostyukova st., Belgorod, 308012, Russian Federation; SPIN-code: 4650-2537, Scopus: 0000-0001-5788-8520, ORCID: 0000-0001-5788-8520; tolypina.n@yandex.ru;

Shark M. Rakhimbaev — Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Construction Materials Science, Products and Structures; **Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (BSTU)**; 46 Kostyukova st., Belgorod, 308012, Russian Federation; ID RSCI: 143757, Scopus: 0000-0003-0542-0963, ORCID: 0000-0003-0542-0963; dmitriychashin11@gmail.com;

Dmitriy Yu. Chashin — postgraduate student of the Department of Construction Materials Science, Products and Structures; **Belgorod State Technological University named after Vladimir Grigorievich Shukhov (BSTU named after V.G. Shukhov)**; 46 Kostyukova st., Belgorod, 308012, Russian Federation; SPIN-code: 1395-4281, ResearcherID: HKN-4397-2023, ORCID: 0000-0001-9844-4053; dmitriychashin11@gmail.com.

Contribution of the authors: all authors made an equivalent contribution to the preparation of the publication.

The authors declare no conflict of interest.