

**ВЛИЯНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ
ТЕХНОГЕННЫХ ДОБАВОК**

*Студент 2 курса магистратуры Жёлтышева Анастасия Дмитриевна,
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Российская
Федерация, г.Уфа.*

**INFLUENCE OF CARBONATION ON THE STRUCTURE AND
PROPERTIES OF COMPOSITE CEMENTS WITH A HIGH CONTENT OF
TECHNOGENIC ADDITIVES**

*2nd-year Master's student Zholytseva Anastasia Dmitrievna
Ufa State Petroleum Technological University, Russian Federation, Ufa.*

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментального исследования карбонизации композиционных цементов с низким содержанием клинкера (10–25 %) и высоким содержанием техногенных добавок (гранулированный доменный шлак, зола-унос, ваграночная пыль, метакраун). Методами рентгенофазового анализа (РФА), синхронного термического анализа (ТГ-ДСК) и растровой электронной микроскопии (РЕМ) изучены фазовые превращения при воздействии углекислого газа. Установлено, что в низкоосновных системах карбонизация протекает по механизму декальцинации C-S-H(I) геля с образованием аморфного кремнезема и последующей усадкой, приводящей к микротрещинообразованию. Показано, что для составов с содержанием портландита менее 5 % водопоглощение после ускоренной карбонизации

возрастает на 22–36 %, тогда как для высококлинкерного состава (18,9 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$) наблюдается уплотнение структуры. Полученные результаты обосновывают необходимость дополнительной защиты арматуры при использовании низкоуглеродных композиционных цементов в железобетонных конструкциях.

Ключевые слова: композиционные цементы, карбонизация, декальцинация, C-S-H гель, портландит, микрокрейнинообразование, коррозия арматуры.

Abstract. The article presents the results of an experimental study on the carbonation of composite cements with low clinker content (10–25 %) and a high content of technogenic additives (granulated blast furnace slag, fly ash, cupola dust, metakaolin). Phase transformations under carbon dioxide exposure were studied using X-ray diffraction analysis (XRD), simultaneous thermal analysis (TG-DSC), and scanning electron microscopy (SEM). It was found that in low-basicity systems, carbonation proceeds via the decalcification of the C-S-H(I) gel, leading to the formation of amorphous silica and subsequent shrinkage, which results in microcracking. It is shown that for compositions with a portlandite content of less than 5 %, water absorption after accelerated carbonation increases by 22–36 %, whereas for the high-clinker composition (18.9 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$), structural densification is observed. The obtained results justify the need for additional reinforcement protection when using low-carbon composite cements in reinforced concrete structures.

Keywords: composite cements, carbonation, decalcification, C-S-H gel, portlandite, microcracking, reinforcement corrosion.

Переход от традиционного портландцемента к композиционным вяжущим с высоким содержанием техногенных добавок (гранулированный доменный шлак, зола-унос, метаксаолин) является одним из наиболее эффективных направлений снижения углеродного следа цементной промышленности. Однако замена значительной доли клинкера активными минеральными добавками приводит к

изменению фазового состава цементного камня – прежде всего к снижению содержания свободного портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который в традиционном цементе выполняет роль буферной фазы при карбонизации. Карбонизация – процесс взаимодействия цементного камня с диоксидом углерода из воздуха – вызывает снижение pH поровой жидкости с 12,5–13,0 до 8,0–9,0, что разрушает пассивную оксидную пленку на арматурной стали и инициирует ее электрохимическую коррозию. Для композиционных цементов с низким содержанием портландита проблема карбонизационной деградации стоит значительно острее, чем для традиционных систем. Целью данной работы является экспериментальное исследование механизмов карбонизации и ее влияния на структуру и свойства композиционных цементов с высоким содержанием техногенных добавок.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись шесть составов композиционных цементов (C0–C5), отличающихся долей портландцементного клинкера (от 10 до 52 %), а также содержанием шлака, золы-уноса, ваграночной пыли, метакеолина и керамзитовой пыли. Водоцементное отношение для составов C0–C5 составляло 0,55; для состава C6 (в статье не рассматривался) – 0,43 [1-3].

Ускоренные испытания на карбонизацию проводились в камере с концентрацией CO_2 10 % при температуре 20 ± 2 °C и относительной влажности 60 ± 5 %. Глубина карбонизации визуально оценивалась с помощью 1 % раствора фенолфталеина, наносимого на свежие сколы образцов. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре в медном $\text{K}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,541874$ Å) в интервале углов 2θ от 5° до 80°. Синхронный термический анализ (ТГ-ДСК) проводился на термоанализаторе в корундовых тиглях в токе аргона (50 мл/мин) при нагреве от 30 до 1000 °C со скоростью 20 °C/мин. Содержание портландита рассчитывалось по потере массы в интервале 450–500 °C. Микроструктура изучалась на растровом электронном микроскопе.

Результаты и обсуждение

Содержание портландита в исследованных составах

Методом синхронного термического анализа установлено, что содержание портландита варьируется от 1,7 % (состав С5: 25 % клинкера, 75 % шлака, пониженное В/Ц) до 18,9 % (состав С0: 52 % клинкера, шлак, ваграночная пыль). Состав С1 (52 % клинкера, замена шлака на золу) демонстрирует промежуточное значение 8,2 %, что объясняется активным связыванием извести пуццолановой реакцией с аморфным кремнеземом золы. В ультра-низкоklinkерных составах С2 (10 % клинкера, 52 % шлака, 36 % ваграночной пыли, 5 % метакеолина) и С5 портландит рентгенофазовым анализом не идентифицируется, а по данным ТГ-ДСК его содержание составляет 5,8 % и 1,7 % соответственно.

Кинетика карбонизации

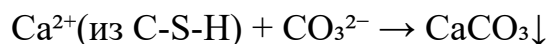
Установлено, что карбонизация бетона независимо от типа вяжущего носит затухающий характер и описывается степенной функцией глубины карбонизации от времени выдержки. Наименьшая скорость карбонизации зафиксирована для эталонного состава С0: через 1032 ч экспозиции глубина нейтрализации составила 4 мм. Это связано с высоким содержанием портландита, который при карбонизации переходит в малорастворимый кальцит CaCO_3 , уплотняющий структуру и затрудняющий дальнейшую диффузию CO_2 [4].

Наибольшую скорость карбонизации демонстрирует состав С5: через 504 ч экспозиции нейтрализована половина поперечного сечения образца. Высокошлаковый состав С2 также характеризуется интенсивной карбонизацией, что объясняется минимальным содержанием портландита и, как следствие, низкой буферной емкостью системы по отношению к углекислому газу.

Механизм карбонизации низкоосновных систем

В композиционных цементах с низким содержанием портландита (составы С2–С5) цементирующую матрицу формируют главным образом низкоосновные гидросиликаты кальция С-S-H(I) и гидроалюмосиликаты С-A-S-H. При диффузии CO_2 в поровую жидкость происходит его гидратация с образованием угольной кислоты H_2CO_3 , которая диссоциирует на ионы H^+ и CO_3^{2-} . Карбонат-ионы

взаимодействуют с поверхностью геля C-S-H, извлекая Ca^{2+} из его структуры (декальцинация) с образованием кальцита:



На начальном этапе этот процесс приводит к локальному уплотнению структуры – кристаллы CaCO_3 коагулируют поры. Однако по мере истощения ионов кальция в поверхностных слоях удаление Ca^{2+} из структуры C-S-H вызывает деполимеризацию силикатных цепочек. На месте упорядоченного геля формируется аморфный кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который не обладает вяжущими свойствами и склонен к полимеризации. Процесс полимеризации сопровождается усадкой, приводящей к возникновению внутренних растягивающих напряжений и образованию микротрещин в ядре геля.

На РЭМ-снимках отчетливо видна характерная структура «корка – трещиноватое ядро»: с внешней стороны геля формируется уплотненная корка из кальцита и продуктов полимеризации, тогда как внутри развиваются микротрещины, которые не зарастают новообразованиями.

После выдержки в среде с 10 % CO_2 зафиксированы следующие изменения. Для эталонного состава С0 водопоглощение снизилось на 17 % вследствие образования кальцита, уплотняющего структуру. Для составов С1, С2, С3 также наблюдается уплотнение, однако разница между исходным и конечным водопоглощением сокращается (для С3 – 7 %). Критически важным является результат для составов С4 и С5: их водопоглощение после карбонизации увеличилось на 22 % и 36 % соответственно. Это объясняется тем, что в этих составах количество образующегося кальцита недостаточно для компенсации потери монолитности внутренних областей геля, и сеть микротрещин формирует дополнительные пути для проникновения воды.

Прочность на сжатие после карбонизации повышается для всех составов на 2–47 %. Наибольшее повышение зафиксировано для состава С0 (47 %), наименьшее – для состава С5 (с 22 до 23 МПа, т.е. всего 2 %). Этот парадоксальный результат – одновременное повышение прочности и увеличение водопоглощения – объясняется

тем, что уплотнение внешних слоев кальцитом создает жесткую корку, которая повышает сопротивление сжатию, но не препятствует проникновению воды по внутренним микротрещинам.

Заключение

1. Содержание портландита в исследованных композиционных цементах варьируется от 1,7 до 18,9 %. Составы с содержанием клинкера 10–25 % и высокой долей шлака, ваграночной пыли и метакеолина характеризуются минимальным количеством свободной извести.

2. Скорость карбонизации композиционных цементах обратно пропорциональна содержанию портландита. Состав с 1,7 % Ca(OH)_2 нейтрализуется на половину сечения за 504 ч, тогда как состав с 18,9 % Ca(OH)_2 – лишь на глубину 4 мм за 1032 ч.

3. Механизм карбонизации низкоосновных систем включает декальцинацию C-S-H(I) геля, деполимеризацию силикатных цепочек, усадку и образование микротрещин. РЭМ-исследования подтвердили наличие характерной структуры «корка – трещиноватое ядро».

4. Для составов с содержанием портландита менее 5 % карбонизация приводит к росту водопоглощения (на 22–36 %), что свидетельствует о развитии открытой пористости и снижении долговечности.

5. При использовании низкоуглеродных композиционных цементах (с содержанием клинкера ≤ 25 %) в железобетонных конструкциях необходима дополнительная защита арматуры: увеличение защитного слоя, обработка поверхности, применение ингибиторов коррозии или эпоксидное покрытие [5-6].

Список использованных источников

1. Sui P.-C., Feng X.-Y. Decision-making of compressed natural gas station siting for public transportation: Integration of multi-objective optimization, fuzzy evaluating, and radar charting // Energy. — 2017. — Vol. 140, Part 1. — P. 11-17.
2. Li Y., Wang X., et al. Bilevel Optimal Economic Dispatch of CNG Main Station Considering Demand Response // Energies. — 2023. — Vol. 16, № 7. — 3080.
3. Ростехнадзор. Протокол заседания Научно-технического совета № 03 от 12.09.2023 «О классификации АГНКС как ОПО III класса опасности».
4. Приказ Ростехнадзора от 15.12.2020 № 530 «Правила безопасности автогазозаправочных станций газомоторного топлива» (ФНП).
5. Федеральный закон от 21.07.1997 № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».
6. Ростехнадзор. Разъяснения по вопросам эксплуатации АГНКС и АГЗС от 23.06.2025.