

УДК 691.54.666.94

DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-5-140-155

*В.К. КОЗЛОВА¹, Е.В. БОЖОК¹, В.В. ЛОГВИНЕНКО¹,
Ю.С. САРКИСОВ², Ю.А. ИЛЬЕВСКИЙ³,*

¹Алтайский государственный технический университет,

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,

³Институт экологии

УСАДОЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПУТИ ИХ СНИЖЕНИЯ

Для всех строительных материалов, изготовленных с использованием композиционных цементных вяжущих веществ, в процессе их твердения и службы характерны усадочные деформации, общая величина которых складывается из трех видов усадок: контракционной, влажностной и карбонизационной. Анализ изменения объема и образования трещин в строительных материалах является важным в связи с тем, что следствием этих изменений является снижение эксплуатационных ресурсов строительных композиций, конструкций и сооружений на их основе. Выполнено определение влажностной и карбонизационной усадок различных строительных материалов. Установлено, что карбонизационная усадка строительных материалов может значительно превышать усадочные деформации, возникающие при высыхании материалов. Рассмотрены возможные способы снижения величины карбонизационной усадки. Показано, что одним из наиболее эффективных путей снижения усадочных деформаций является принудительная карбонизация строительных смесей, особенно в ранние сроки твердения.

Ключевые слова: строительные материалы; углекислотная коррозия; влажностная усадка; карбонизационная усадка; способы снижения карбонизационной усадки; углекислый газ; карбонатсодержащая добавка; контракция; коррозия; прочность нажатия.

Для цитирования: Козлова В.К., Божок Е.В., Логвиненко В.В., Саркисов Ю.С., Ильевский Ю.А. Усадочные деформации строительных материалов и пути их снижения // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 5. С. 140–155.

*V.K. KOZLOVA¹, E.V. BOZHOK¹, V.V. LOGVINENKO¹,
Yu.S. SARKISOV², Yu.A. IL'EVSKII³,*

¹Polzunov Altai State Technical University,

²Tomsk State University of Architecture and Building,

³The Institute of Ecology

SHRINKING DEFORMATION OF BUILDING MATERIALS AND METHODS OF ITS REDUCTION

Construction materials manufactured with composite cement binders are characterized by shrinking deformation in the course of their hardening. The total deformation consists of three shrinkage types: contractional, humid and carbonizing. The analysis of crack propagation in building materials is important because its changes result in the reduction in the service life of building structures. Humid and carbonizing shrinkages are determined for various construction materials. It is found that contractional shrinkage of construction materials may significantly exceed shrinking deformations which occur during material drying. Possible ways to decrease

con-tractional shrinkage are considered. It is shown that one of the more effective ways to reduce shrinking deformations is forced carbonization of building mixes, especially at early stages of hardening.

Keywords: construction materials; carbon dioxide corrosion; humidity shrinkage; carbonizing shrinkage; carbon-containing additives; contractional shrinkage; corrosion; compressive strength.

For citation: Kozlova V.K., Bozhok E.V., Logvinenko V.V., Sarkisov Yu.S., P'evskii Yu.A. Usadochnye deformatsii stroitel'nykh materialov i puti ikh snizheniya [Shrinking deformation of building materials and methods of its reduction]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 5. Pp. 140–155.

Введение

Производители строительных материалов во всём мире борются за оптимизацию трех основных показателей: повышение прочности, долговечности материалов и минимизацию усадочных деформаций. Из трех перечисленных показателей при разработке составов материалов основное внимание уделяется прочности, на втором месте показатели, характеризующие долговечность, и значительно меньшее внимание уделяется усадочным деформациям, хотя с их увеличением снижается долговечность. В государственных стандартах и технических условиях на производство строительных материалов в России для многих видов строительных материалов не регламентируется величина усадочных деформаций. К таким материалам относится, например, силикатный кирпич, хотя в некоторых странах существует регламент на величину его усадки в процессе службы. В целом зарубежные производители строительных материалов уделяют значительно больше внимания характеру и величине усадочных деформаций. Так, в 2008 г. состоялся Международный конгресс, посвященный характеристике усадочных деформаций и разработке способов их минимизации [1].

Общая величина усадочных деформаций складывается из трех видов усадок: контракционная усадка, влажностная усадка, карбонизационная усадка, возникающая в результате углекислотной коррозии материалов. Контракционная усадка считается малозначашей, в настоящее время отсутствуют методы отдельного ее определения. Как правило, при определении влажностной усадки получаемый результат является суммарной величиной контракционной и влажностной усадок.

Карбонизация бетона может снижать долговечность материалов, ухудшать их прочностные свойства, уменьшать щелочность бетона и усиливать коррозию, в том числе и арматуры. Отдельным вопросом последствий карбонизации является усадка строительных материалов, которая происходит в течение практически всего срока их службы в естественной среде при очень низкой скорости из-за низкой концентрации CO_2 в атмосфере. Поэтому актуальными являются ускоренные схемы карбонизации и установки для определения усадки строительных материалов еще на стадии лабораторных исследований. Необходимо создавать установки для ускоренных испытаний по определению карбонизационной усадки строительных материалов со скоростью карбонизации значительно более высокой, чем в атмосферных условиях.

Методы исследования и аппаратура

Повышенную скорость карбонизации получали при использовании в установках более высокой концентрации CO_2 при определенных температуре и влажности [2, 3].

Базовой установкой для исследования карбонизации в России является установка по ГОСТ Р52804–2007 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний». Для проведения испытаний используют установку с автоматическим поддержанием высокой концентрации углекислого газа (рис. 1).

Установка для ускоренной карбонизации, разработанная на кафедре строительных материалов АПИ [3], приведена на рис. 2. Для ускорения карбонизации использовалось давление CO_2 в 0,4 МПа.

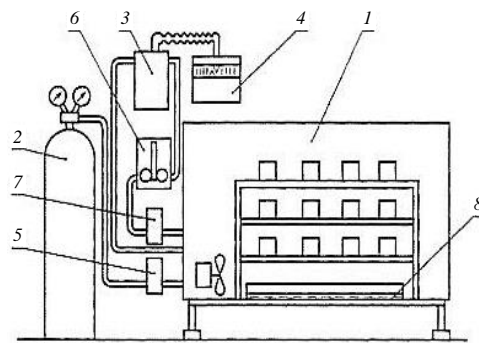


Рис. 1. Установка по ГОСТ Р52804–2007:

1 – камера; 2 – баллон с CO_2 ; 3 – автоматический газоанализатор; 4 – показывающий командный прибор; 5 – электромагнитный клапан; 6 – блок регулирования; 7 – побудитель расхода газа; 8 – ванна с раствором хлорида натрия

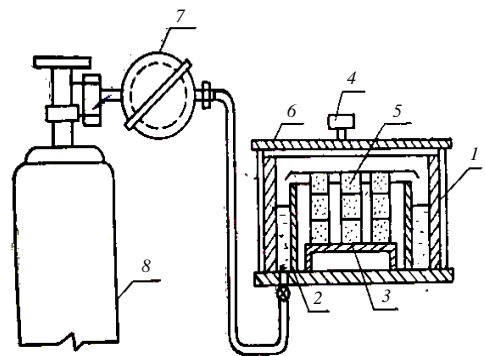


Рис. 2. Установка для ускоренной карбонизации:

1 – стальной бак; 2 – внутренний сосуд; 3 – подставка; 4 – манометр; 5 – образцы; 6 – крышка бака; 7 – редуктор; 8 – сосуд с углекислым газом

Оригинальная установка по определению карбонизационной усадки разработана У. Нюст [4]. Три призмы 3/3/90 мм из строительного материала приклеивают к вершинам металлических треугольников, как показано на рис. 3. Набор из трех призм создает жесткий образец, позволяющий измерить изменения длины. Каждое измерение представляет собой среднее значение, взятое из трех маленьких призм. Преимущества таких призм – относительно короткое время для достижения влажностного равновесия, за которым следует большая карбонизационная усадка. Образцы устанавливают в рамы, как показано на рис. 3. Рамы и датчики помещают в инкубатор с контролируемой относительной влажностью при температуре 30 °С. Деформации измеряются индуктивными датчиками, которые имеют контакты из стального шара. Стальной шар вписывается в кольцевую стальную опору. Затем изменения длины записывают как функцию времени. После высыхания при постоянной относительной влажности до равновесной длины вводят CO_2 , и его концен-

трация поддерживается постоянной, равной 2 % по всему объему. Карбонизационная усадка затем регистрируется в течение 80–120 дней, в зависимости от скорости усадки.

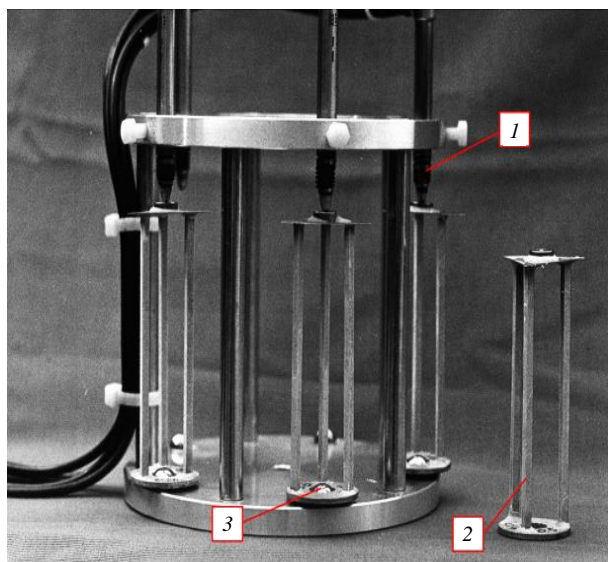


Рис. 3. Экспериментальная установка для измерений усадки:
1 – индуктивный датчик; 2 – испытуемый образец; 3 – стальной шар для испытан-
ный бетона в среде углекислого газа

Особенностью установки [5], изображенной на рис. 4, является непрерывное измерение датчиками большой точности набухания и усадки строительного материала в период твердения, сушки и карбонизации в течение длительного времени. Параллельно производилось непрерывное определение массы образцов.

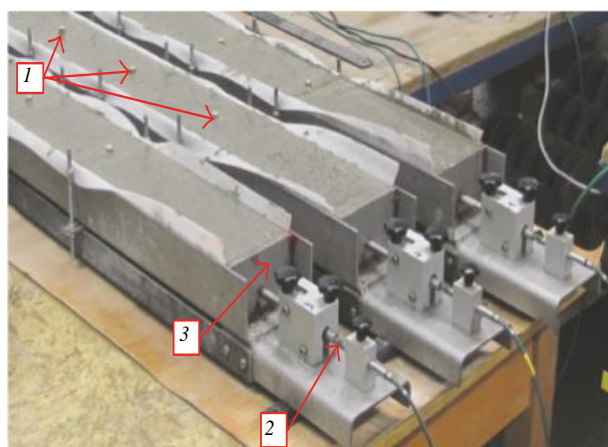


Рис. 4. Усадочные стоки, готовые к измерению:
1 – встроенные маркеры; 2 – индуктивный датчик; 3 – подвижная головка

Таким образом, разработка современных установок для ускоренной карбонизации строительных материалов является актуальной задачей. Обзор установок для ускоренной карбонизации строительных материалов показал, что имеется тенденция к минимизации образцов для достижения быстрого влажностного равновесия, за которым следует большая карбонизационная усадка. Карбонизационная усадка измеряется датчиками без извлечения образцов из среды установки. Осуществляется непрерывное измерение набухания и усадки строительного материала в период твердения, сушки и затем карбонизации в течение длительного времени с одновременным непрерывным измерением веса образцов. Для ускоренной карбонизации используется среда с влажностью 30–70 %, концентрацией CO_2 2 – 100 %, давление в установке – от атмосферного до 0,4 МПа.

Экспериментальная часть. Обсуждение результатов исследования

Анализ изменения объема и образования трещин в твердеющих бетонах на основе цементных композиционных материалов в настоящее время вызывает большой интерес у производителей бетона и строителей [5]. Авторами приведенной работы показано, что растрескивание цементных композитов начинается с образования микротрещин в самый ранний период гидратации и твердения, уже на начальной стадии проявляются внутренние напряжения, порождаемые изменениями объема твердеющего материала. Указанные изменения объема представляют собой контракционную усадку.

Авторами также изучены изменения объема в течение первых 72 ч твердения. Усадочные деформации в самом раннем возрасте составляют 600–800 мкм/м. Измерения в раннем возрасте позволяют выявить различия в развитии изменения объема, а также различия в возникновении и распространении трещин, которые не могут быть определены традиционными замерах образцов после их удаления из форм. Показано, что, изменяя состав композиционных цементных материалов и режимы твердения, можно свести к минимуму возникающие напряжения, вследствие которых образуются трещины.

Кроме того, измерения усадочных деформаций показали, что необходима оценка величины усадки в течение двух последовательных этапов старения бетона, в раннем и в более позднем возрасте.

Используемые в настоящее время методы определения усадки, в основном, позволяют определить ее отдельные компоненты: пластическую, аутогенную и влажностную, которые рекомендуются к определению в стандартах разных стран. Аутогенная усадка не приводит к изменению размеров изделия, а способствует увеличению пористости бетона. Такое изменение объема цементного камня сопровождается ослаблением контакта между заполнителем и растворной составляющей в бетоне, при этом возникают трещины, которые не сказываются на размерах бетонных образцов. При изучении поведения композиционных материалов во время схватывания и твердения при помощи неразрушающих методов контроля также обнаружено возникновение и распространение трещин не только на поверхности, но и в глубине материала [6]. Совместное действие факторов физической и химической коррозии приводит к значительному снижению прочности, к усадочным явлениям и снижению

долговечности материала. Особенностью химической коррозии является то, что ее разновидности протекают совместно с углекислотной коррозией. По этой причине очень важным является определение стойкости материалов к углекислотной коррозии, а также величины возникающей в процессе коррозии карбонизационной усадки. Карбонизационную усадку стали учитывать сравнительно недавно, и в научной отечественной литературе ей уделяется незначительное внимание.

Необходимо отметить, что в период гидратации и в ранний период службы строительных материалов в составе усадочных деформаций превалирует суммарная величина контракционной и влажностной усадок, а с увеличением срока службы всё большее значение приобретает карбонизационная усадка. Карбонизационная усадка характерна для всех строительных материалов, изготовленных с использованием минеральных вяжущих веществ. Продукты гидратации этих вяжущих способны взаимодействовать с углекислотой в процессе твердения и службы, результатом чего является карбонизационная усадка.

По мнению многих учёных, сборный и монолитный бетон в ближайшие десятилетия останется основным строительным материалом [7]. Основная часть возведенных строительных объектов подвергается в период эксплуатации действию агрессивных газообразных сред, которые способны вызывать повреждения конструкций, приводящие к ограниченно-работоспособному или аварийному состоянию. Самое распространённое влияние оказывает содержащийся в атмосфере углекислый газ, который воздействует на все железобетонные конструкции зданий и сооружений, вызывая процесс коррозии бетона. Этот процесс является наиболее распространённым фактором резкого снижения эксплуатационных ресурсов железобетонных конструкций.

Химические реакции при карбонизации приводят к реорганизации микроструктуры цементного камня и бетона, уменьшению их пористости и снижению общего объёма. Авторы работы [8] предположили, что карбонизация цементного камня способствует полимеризации и обезвоживанию низкоосновных гидросиликатов, что приводит к усадке.

Авторами работ [9] показано, что карбонизационная усадка при длительном воздействии может значительно превышать величину влажностной усадки. По их мнению, она имеет химическую природу и является разновидностью контракционной усадки. Также установлено, что в процессе протекающих химических реакций выделяется вода в свободном состоянии. Пока ни один из приводимых аргументов не позволяет полностью объяснить механизм карбонизационной усадки, и решение этой проблемы остаётся актуальным. Авторы отмечают, что для многих цементных материалов характерны высокие показатели карбонизационной усадки, в том числе для материалов, практически не содержащих гидроксид кальция, таких как ячеистый бетон автоклавного твердения. При карбонизации отмечено также образование минералов, отличающихся от кальцита и арагонита.

Однако до настоящего времени наиболее известным значимым эффектом карбонизации цементных материалов считается снижение показателя pH поровой жидкости, повышающее вероятность коррозии арматуры в железобетонных изделиях и конструкциях. Показатель pH поровой жидкости за счет

карбонизации уменьшается до значений, равных 8, при которых не меняется окраска спиртового раствора фенолфталеина [4].

Менее известным и менее опасным последствием карбонизации до сих пор считается карбонизационная усадка. В международных нормативно-технических документах по проектированию долговечности бетонных и железобетонных конструкций (евростандарт EN206-1, ГОСТ 31384–2008) отсутствуют методики, позволяющие с достаточной точностью прогнозировать долговечность конструкций с учетом процессов карбонизации бетона. Практически отсутствуют достоверные способы определения полной величины карбонизационной усадки.

В настоящее время разработано большое количество расчетных моделей, описывающих процессы углекислотной коррозии, которые представляют зависимость глубины нейтрализации бетона от времени эксплуатации. Глубина карбонизации бетона определяется по изменению величины показателя рН, фиксируемого при помощи обработки поверхности свежего скола бетона 0,1%-м раствором фенолфталеина в спирте. По данным [6], при сопоставлении результатов, полученных расчётом с использованием различных моделей, ошибки достигают десятков процентов.

В национальном стандарте Российской Федерации ГОСТ Р 52804–2007 «Защита бетонных и железобетонных изделий от коррозии. Методы испытаний» приводится метод, который может использоваться при определении диффузионной проницаемости бетона для углекислого газа. Этот метод устанавливает порядок испытаний бетона, основанный на получении данных о скорости нейтрализации бетона углекислым газом. Под «нейтрализацией» бетона углекислым газом понимается процесс взаимодействия бетона с углекислым газом, при котором образуется карбонат кальция, снижается рН жидкой фазы и бетоном утрачивается пассивирующее действие на стальную арматуру. Метод предназначен для использования при разработке технологии изготовления и проектирования составов бетонов, обеспечивающих длительную безремонтную эксплуатацию конструкций в неагрессивных и агрессивных газозвудушных средах.

Оценка диффузионной проницаемости бетона по отношению к углекислому газу должна позволить рассчитать период, в течение которого происходит нейтрализация защитного слоя бетона в газозвудушной среде, и оценить долговечность железобетонных конструкций по признаку сохранности стальной арматуры.

При этом совершенно не рассматриваются возможные изменения свойств самого бетона. Толщина нейтрализованного слоя бетона определяется при помощи обработки свежего скола бетона 0,1%-м раствором фенолфталеина в этиловом спирте. Предлагаемый метод анализа является очень трудоемким, а получаемый показатель «проницаемость» не позволяет оценить возможную степень карбонизации бетона и его стойкость против углекислотной коррозии.

Кроме того, определение глубины карбонизации по изменению цвета раствора фенолфталеина при обработке скола бетона может давать большую ошибку по той причине, что изменение цвета фенолфталеина происходит при показателе рН, равном 8 и больше. Цементное тесто в период начала схватывания характе-

ризуется показателем рН, равным 12–13. Показатель рН поровой жидкости в свежезатвердевшем цементном камне равен 12,0–12,5. Значительная часть бетона к этому времени прореагировала с углекислым газом в такой степени, которая не приводит к изменению цвета фенолфталеина, поэтому неверно считать, что эта часть бетона совсем не прореагировала с углекислым газом.

Предложенный в работе [6] графико-аналитический метод определения степени карбонизации различных по толщине слоев бетона показал, что реакция нейтрализации идет в бетоне не в тонком, а в широко размытом слое. Следовательно, в окрашенной части бетона, характеризующейся высокими значениями рН, взаимодействие с углекислым газом также имеет место, но степень карбонизации меньше, чем в неокрашенном слое бетона. В глубине конструкции степень карбонизации имеет наименьшее значение. В указанном факте заключается основной недостаток применяемого индикаторного метода, т. к. при его использовании, как правило, карбонизированным считается только слой бетона, где раствор фенолфталеина не изменяет окраску. В действительности бетон по всей толщине реагирует с углекислым газом, только степени этого взаимодействия различны и зависят от положения слоя относительно поверхности. Одновременно с этим авторами отмечено, что наличие микрокремнезема в составе бетонной смеси приводит к значительному снижению стойкости бетона против углекислотной коррозии.

Карбонизация материала конструкций происходит по всему объему, но степень карбонизации различна, в наружных слоях она больше, во внутренних меньше, поэтому можно считать, что величина карбонизационной усадки в различных слоях материала будет отличаться. Чем ближе слой к поверхности материала, тем больше величина карбонизационной усадки в этом слое. Если поступление углекислого газа возможно с нескольких сторон, то на внешней поверхности материала карбонизационная усадка будет больше, чем у материала внутри массива. Эта разница вызывает дополнительные напряжения, приводящие к зарождению и развитию микротрещин. Внутри конструкции сохраняется менее изменившаяся по составу и объему часть, на поверхности – более изменившийся слой, имеющий меньший удельный объем. За счет этого происходит сдвиг между слоями, снижается прочность сцепления между ними.

Рассмотрев особенность возникновения охарактеризованных составляющих усадочных деформаций, можно отметить, что при гидратации вяжущих в составе различных материалов в первую очередь возникает необратимая контракционная усадка, имеющая химическую природу. Она является первой причиной зарождения микротрещин. Контракционная усадка полностью зависит от состава минеральных вяжущих веществ, используемых при изготовлении бетонов, и является следствием протекающих процессов гидратации. Уменьшение объема продуктов гидратации за счет контракционных явлений в одном кубическом метре бетона может составлять 15–20 л/м³ [10]. Этот вид усадки частично приводит к увеличению пористости, частично сказывается на уменьшении объема твердеющего материала. Но уменьшение объема за счет сохраняющейся подвижности распределяется равномерно во всех слоях материала. С увеличением срока твердения и уменьшением подвижности продуктов гидратации за счет контракционной усадки в материале могут зародиться

ся микротрещины. При продолжающихся процессах гидратации и возникновении дополнительного количества новых гидратных фаз образовавшиеся микротрещины могут частично залечиваться.

При высушивании строительных материалов происходят процессы, не влияющие на состав образующихся продуктов гидратации. Из материала удаляется вода, находящаяся в порах, и частично межслоевая вода. При этом возможен сдвиг между слоями. При влажностной усадке изменение объема происходит во всех слоях.

Особенностью влажностной усадки является ее обратимость. Для влажностной усадки разработаны и рекомендуются стандартные способы ее определения. С учетом приведенных значений контракционной усадки, равной 0,6–0,8 мм/м [5], можно считать, что основная доля контракционного объема распределяется в материале в виде пор.

Процессы гидратации и твердения строительных материалов всегда сопровождаются процессами карбонизации. Карбонизационная усадка возникает одновременно с контракционной и влажностной. В период активно продолжающейся гидратации и твердения карбонизация считается полезной. Для многих материалов в ранние сроки твердения предлагается обработка углекислым газом [11]. Поскольку, по данным [9], карбонизационная усадка имеет химическую природу и является разновидностью контракционной усадки, ее последствия в ранний период гидратации и твердения будут аналогичными последствиям контракционной усадки. Возникающие в этот период микротрещины в значительной степени могут залечиваться. Кроме того, на поверхности гидратирующихся частиц цемента при ранней обработке углекислым газом возникает закарбонизированный слой продуктов гидратации, который повышает стойкость затвердевшего материала против углекислотной коррозии в процессе дальнейшей службы. При твердении материалов без обработки углекислым газом такого слоя не возникает, и углекислый газ атмосферного воздуха в процессе службы материалов и конструкций реагирует с ними в условиях, когда процессы гидратации в них практически завершились. Карбонизация материала, сопровождающаяся карбонизационной усадкой, в таких условиях наиболее опасна, т. к. возникающие при этом микротрещины не могут залечиваться и имеют тенденцию к росту. Процесс карбонизации продолжается в течение многих лет с одновременно увеличивающейся карбонизационной усадкой, в отличие от процесса высыхания.

Масштаб изменения объема материала при карбонизации наибольший с поверхности, и величина карбонизационной усадки наибольшая на поверхности материала, в глубинных слоях она значительно меньше. Изменения в различных слоях материала происходят с большим разрывом по времени. Карбонизация материалов в естественных условиях происходит очень медленно. Значительно большая скорость карбонизации наблюдается при высоких концентрациях углекислого газа. В условиях, когда карбонизационная усадка в верхних слоях материала больше, чем во внутренних, значительно возрастает опасность трещинообразования. По этой причине можно предполагать, что карбонизационная усадка для материалов более опасна, чем влажностная, даже при близких значениях величин. Сравнение масштабов различ-

ных видов усадочных деформаций и определение возможных способов их снижения является актуальным и может способствовать повышению срока безопасной эксплуатации строительных объектов. Актуальна также разработка способов ускоренного определения предельно возможной величины карбонизационной усадки используемых материалов и конструкций.

Выполненное для четырех видов строительных материалов определение влажностной и карбонизационной усадок показало, что карбонизационная усадка значительно превышает величину влажностной усадки. Сравнение результатов определения приведено в таблице.

Влажностная и карбонизационная усадки строительных материалов

Наименование материала	Усадка при высушении мм/м	Степень карбонизации, %	Карбонизационная усадка, мм/м
Цементный камень	0,30	55,0	2,4
Тяжелый бетон	0,15	35,0	1,9
Силикатный кирпич	0,30	48,0	3,2
Автоклавный газобетон	0,75	65,0	2,80

Цементный камень изготовлен из портландцемента марки ЦЕМП-32,5Н цементного завода ОАО «Искитимцемент». Нормальная густота цемента 28,0 %, скорость твердения 28 сут в нормальных условиях.

Тяжелый бетон изготовлен из бетонной смеси следующего состава: портландцемент ЦЕМП-32,5Н – 400 кг/м³, щебень – 1150 кг/м³, песок – 635 кг/м³, вода – 168 л/м³, скорость твердения – 28 сут в нормальных условиях.

Силикатный кирпич изготовлен из смеси извести и песка: 8 % извести, 92 % песка. Давление прессования – 20,0 МПа, автоклавное твердение – при давлении 0,9 МПа.

Расход компонентов при изготовлении газобетона со средней плотностью 700 кг/м³: цемент – 36 %, известь – 8,5 %, песок – 54 %, строительный гипс – 1,5 %. Твердение в автоклавных условиях – при давлении пара 0,9 МПа.

Для определения степени карбонизации материалов и карбонизационной усадки использован метод принудительной карбонизации, предложенный в работе [3]. Карбонизация материалов осуществлялась в среде углекислого газа при давлении 0,4 МПа. Достоинством этого метода является возможность достаточно быстро определить предельно возможную величину карбонизационной усадки в процессе службы и соответствующую ей степень карбонизации. При давлении углекислого газа 0,4 МПа через 144 ч прекращается процесс карбонизации всех исследованных строительных материалов. С использованием рассмотренного метода возможно определение только карбонизационной усадки, в отличие от других способов определения, когда, как правило, получаемые показатели представляют собой суммарную величину влажностной и карбонизационной усадок [7].

Степень карбонизации материалов рассчитывалась как отношение количества углекислого газа, связанного в процессе карбонизации 1 г исследуе-

мого материала, к тому количеству CO_2 , которое теоретически может быть связано при полном превращении в CaCO_3 .

При определении величин усадочных деформаций рассматриваемых материалов установлено, что карбонизационная усадка значительно превышает величину влажностной усадки. Кроме того, анализ протекающих процессов карбонизации показывает, что карбонизационная усадка является самой опасной по характеру формирования. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка достоверных способов определения ее предельной величины. При проектировании и возведении строительных объектов необходимо знать и учитывать возможную предельную величину карбонизационной усадки используемых материалов и изделий. Следует отметить, что карбонизационная усадка имеет место также при твердении и службе бетонов и строительных растворов, изготовленных на безусадочных цементах, т. к. все продукты гидратации таких цементов способны взаимодействовать с угольной кислотой. Величина карбонизационной усадки этих цементов превышает в два раза величину их возможного расширения при гидратации и твердении.

Необходимо также уделять внимание определению карбонизационной усадки и повышению стойкости против углекислотной коррозии для строительных материалов, работающих в условиях, характеризующихся высоким содержанием углекислоты и углекислого газа. Так, при сооружении скважин в газодобывающих и нефтедобывающих районах необходима защита бетона от корродирующего действия высокоминерализованных пластовых вод и углекислого газа. По данным [12], во многих случаях разрушение каменных колонн в скважинах происходит в результате углекислотной коррозии. Необходимо также уделять внимание определению карбонизационной усадки цементных бетонов, используемых для дорожного строительства, т. к. на них постоянно действуют дождевые воды, содержащие угольную кислоту.

Объемные и линейные деформации сопровождаются сильными напряжениями в материале, которые могут быть выше предела его прочности при растяжении и вызвать образование микро- и макротрещин. На протяжении многих лет значительное количество исследований было направлено на поиски частичной или полной компенсации усадочных деформаций. Поскольку общая усадка строительных материалов складывается из контракционной, влажностной и карбонизационной, необходимо стремиться к минимизации каждой из составляющих. В связи с тем, что карбонизационная усадка значительно превышает совместную величину контракционной и влажностной усадок, основные меры по минимизации усадочных деформаций должны быть направлены на уменьшение масштабов карбонизационной усадки.

Авторы работ [11, 13] отмечают, что положительный эффект снижения степени карбонизации и карбонизационной усадки достигается при обработке материалов углекислым газом в процессе твердения. В процессе предварительной карбонизации уже в начальный период твердения на поверхности частиц продуктов гидратации образуется карбонизированный слой, труднопроходимый для углекислого газа, материал становится более стойким к углекислотной коррозии. Однако такая обработка материалов углекислым газом технологически трудновыполнима.

Авторами статьи [14] предложено при изготовлении цементных бетонов, твердеющих в нормальных условиях, использовать для затворения бетонной смеси воду, в которой растворен углекислый газ в количестве 0,2 %. Это способствовало снижению степени карбонизации в 2 раза и снижению карбонизационной усадки от 0,13 до 0,04 %. Однако при тепловлажностной обработке таких бетонов при температуре 85–90 °С наблюдалось повышение их пористости и снижение прочности.

Изучение влияния различных добавок на стойкость цементного камня против углекислотной коррозии показало, что понизить степень карбонизации цементного камня в составе бетона можно введением в состав бетонной смеси некоторых химических добавок. Определено влияние добавок сульфата, карбоната, формиата натрия, хлорида и нитрата кальция, щавелевой кислоты и карбамида. Добавки вводились с водой затвердения в количестве 0,5 % от массы цемента, из теста нормальной густоты формовались образцы с ребром 2 см, которые твердели 28 сут в нормальных условиях. Для исключения влияния пористости на скорость карбонизации действию углекислого газа подвергались пробы, измельченные до прохождения через сито № 008. Принудительная карбонизация проб осуществлялась при давлении 0,4 МПа. Поглощение углекислого газа измельченными пробами цементного камня прекращалось через 48 ч.

Зависимость количества CO_2 (в мг на 1 г исходного портландцемента), связанного продуктами гидратации при наличии добавок, от времени карбонизации показано на рис. 5.

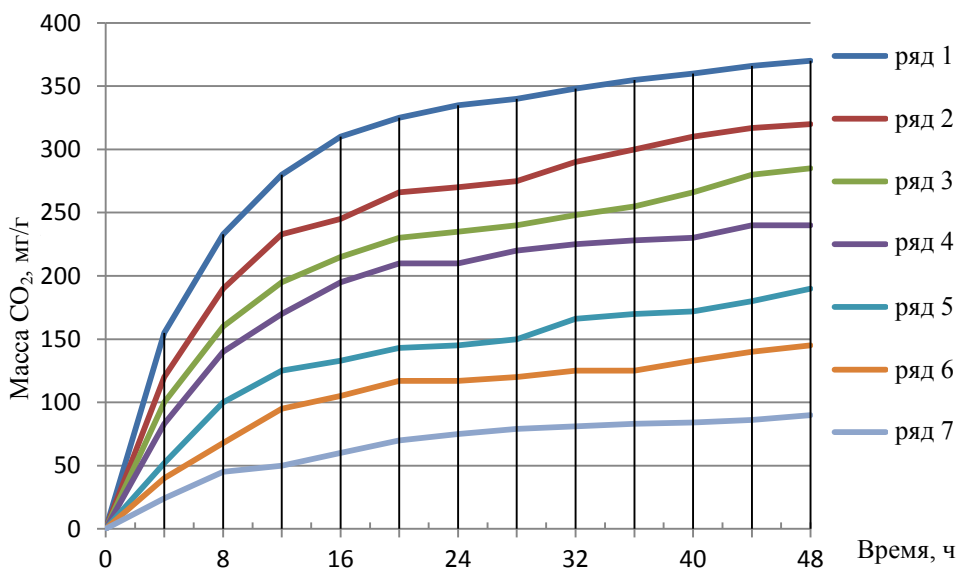


Рис. 5. Количество CO_2 , связанного в процессе карбонизации гидратированных цементов: 1 — добавка $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 — добавка CaCl_2 ; 3 — добавка Na_2SO_4 ; 4 — контрольный состав (без добавок); 5 — добавка щавелевой кислоты; 6 — добавка формиата натрия; 7 — добавка карбамида

Из приведенных зависимостей видно, что более стойкий к углекислотной коррозии цементный камень получается при гидратации и твердении цемента с добавками, которые образуют труднорастворимые соли кальция. Цементный камень, полученный с добавками хлорида и нитрата кальция, а также с добавкой сульфата натрия, в процессе карбонизации связывает повышенное количество углекислого газа по сравнению с цементным камнем контрольного состава, что свидетельствует о пониженной стойкости этого камня против углекислотной коррозии.

Изучение влияния минеральных добавок на стойкость строительных материалов против углекислотной коррозии показало, что в качестве одного из главных способов снижения степени карбонизации и карбонизационной усадки может рассматриваться введение в состав сырьевых смесей карбонатосодержащих добавок, в качестве которых могут использоваться карбонатные породы в виде известняка и доломита, а также комбинированные добавки, состоящие из этих пород и высококальциевой золы бурых углей Канско-Ачинского бассейна.

При изготовлении тяжёлых бетонов могут использоваться композиционные портландцементы, содержащие указанные добавки. Кроме того, введение карбонатных и зольно-карбонатных добавок может быть осуществлено при изготовлении бетонных смесей.

С введением доломитовой и зольно-доломитовой добавок был изготовлен автоклавный газобетон. В составе сырьевых материалов для его изготовления (см. таблицу) известь и третья часть песка заменялись добавкой, состоящей из золы и доломита в соотношении 2:1. Карбонизационная усадка газобетона при введении зольной добавки составила 1,8 мм/м, при введении зольно-доломитовой добавки – 0,9 мм/м, что значительно ниже карбонизационной усадки газобетона контрольного состава (2,8 мм/м).

При изготовлении силикатного кирпича с использованием карбонатной добавки 15 % песка в составе сырьевой смеси заменялось доломитом. Определение карбонизационной усадки такого кирпича показало, что она уменьшилась вдвое против усадки силикатного кирпича без добавки и составила 1,8 мм/м.

Необходимо отметить, что при твердении силикатного кирпича и газобетона в автоклавных условиях вводимые карбонатсодержащие добавки способствуют повышению прочности на 15–20 %, в отличие от пропариваемых бетонов.

Заключение

Анализ имеющихся в литературе данных, характеризующих возникновение и развитие усадочных деформаций строительных материалов в процессе твердения и службы, показал, что наименее изучены изменения объема материалов, возникающие при их углекислотной коррозии. В нормативных документах на строительные материалы отсутствуют требования по определению величины карбонизационной усадки. В процессе выполненных исследований получены данные о возможной предельной величине карбонизационной усадки в течение длительного срока службы четырех видов строительных материалов. Полученные результаты позволяют считать, что карбонизационная усадка по характеру формирования и масштабам является наиболее опасной составляю-

щей общих усадочных деформаций. По этой причине актуальной задачей является определение возможных путей снижения величины карбонизационной усадки. Основным способом является возможное повышение стойкости используемых материалов по отношению к углекислотной коррозии.

Показано, что стойкость строительных материалов к углекислотной коррозии может быть повышена за счет предварительной карбонизации в ранний период твердения. Положительный результат может быть достигнут при введении в состав строительных материалов химических добавок, реагирующих с продуктами гидратации вяжущих веществ с образованием слабо-растворимых солей кальция, а также при использовании в качестве воды затвердения 0,2%-го раствора углекислого газа. Значительный положительный эффект достигается при введении в состав сырьевых смесей карбонатсодержащих добавок в виде известняка, доломита и высококальциевой золы бурых углей Канско-Ачинского бассейна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Усадка и долговечность бетонных и железобетонных конструкций*: труды восьмой Международной конференции по ползучести, усадке и долговечности бетонных и железобетонных конструкций. Исэ-Симе, Япония, 2008.
2. *Seukelaire L.D., Nieuwenburg D.V.* Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete // *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 442–452. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90109-M](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(93)90109-M).
3. *Козлова В.К.* Использование зол тепловых электростанций в производстве строительных материалов. Барнаул: Алт. кн. изд-во, 1975. 144 с.
4. *Houst Y.* Carbonation shrinkage of hydrated cement paste // *Proc. 4th CANMET/ACI Int. Conf. Durab. Concr.* 1997. P. 481–491. URL: http://infoscience.epfl.ch/record/29449/files/Houst_CS_1997.pdf (accessed December 4, 2015).
5. *Kucharczyková B., Danjk P., Kocáb D., Misák P.* Experimental Analysis on Shrinkage and Swelling in Ordinary Concrete // *Materials Science and Engineering*. 2017. 11 p. URL: <https://doi.org/10.1155/2017/3027301>
6. *Бабицкий Б., Васильев А.А.* Графоаналитический метод прогнозирования карбонизации бетона // *Вестник Белорусского государственного университета транспорта: Наука и транспорт. Строительство*. 2006 № 1–2. С. 82–88.
7. *Гильмутдинов Т.З., Федоров П.А., Латыпов П.М.* Результаты исследований по ускоренной карбонизации бетона и цементного камня во влажных условиях эксплуатации // *Известия КГАСУ*. 2016. № 1. С. 155–162.
8. *Warda Ashraf.* Carbonation of cement-based materials: Challenges and portunities *Construction and Building Materials*. 2016. September. URL: https://www.researchgate.net/publication/303600209_Carbonation_of_cement-based_materials_Challenges_and_opportunities?enrichId=rgreq-995db362585b5532b3d11f0691ebd296-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzMwMzYwMDIwOTtBUzo1NDg2NzkxMjk4NTM5NTJAMTUwNzgyNjcwNjcXNg%3D%3D&el=1_x_3&_esc=publicationCoverPdf
9. *Саркисов Ю.С., Козлова В.К., Божок Е.В., Малова Е.Ю., Маноха А.Н.* Влияние карбонатных добавок на усадочные деформации цементного камня // *Техника и технология силикатов*. 2018. Т. 25. № 1. С. 7–11.
10. *А. с. № 372499.* Способ определения объемных изменений системы цемент – вода – воздух / Ю.А. Ильевский, В.Л. Матвиевский, В.К. Козлова. 1973. Бюл. № 13.
11. *Алкисис Ф.Ф.* Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. Л.: Стройиздат, 1988. 220 с.
12. *Булатов А.И., Данюшевский В.С.* Тампонажные материалы. М.: Недра, 1987. 280 с.
13. *А. с. № 376 338.* СССР МКИ с. 04 В 15/18. Способ производства карбонизированных изделий / М.А. Сорочкин, А.Ф. Щуров, И.А. Сафонов, Н.Т. Урьев. Опубл. 05.04.1973.

14. Козлова В.К., Малова Е.Ю., Лихошерстов А.А., Вольф А.В. Пути повышения коррозионной стойкости бетона по отношению к сульфатной и углекислотной карбонатной коррозии // Актуальные проблемы строительства экологии и энергосбережения: сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции. Тюмень, 2011. С. 27.

REFERENCES

1. *Trudy vos'moi mezhdunarodnoi konferentsii "Usadka i dol-govechnost' betonnykh i zhelezo-betonnykh konstrukttsii"* (Proc. 8th Int. Sci. Conf. on Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures). Ise-Shima, Japan, 2008.
2. Ceukelaire L.D., Nieuwenburg D.V. Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete. *Cement and Concrete Research*. 1993. V. 23. Pp. 442–452.
3. Kozlova V.K. Ispol'zovanie zol teplovykh elektrostantsii v proizvodstve stroitel'nykh materialov [Fly ashes of thermal power plants in building materials production]. Barnaul, 1975. 144 p. (rus)
4. Houst Y. Carbonation shrinkage of hydrated cement paste. *Proc. 4th Int. CANMET/ACI Conf.* 1997. Pp. 481–491. Available: http://infoscience.epfl.ch/record/29449/files/Houst_CS_1997.pdf (accessed December 4, 2015).
5. Kucharczyková B., Danjk P., Kocáb D., Misák P. Experimental analysis on shrinkage and swelling in ordinary concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2011. 11 p.
6. Babitskii B., Vasil'ev A.A. Grafoanaliticheskii metod prognozirovaniya karboni-zatsii betona [Graphic-analytical method for forecasting carbonization of concrete]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta transporta: nauka i transport*. 2006. No. 1–2. Pp. 82–88. (rus)
7. Gil'mutdinov T.Z., Fedorov P.A., Latypov P.M. Rezul'taty issledovaniya po usko-rennoi karbonizatsii betona i tsementnogo kamnya vo vlazhnykh usloviyakh ekspluatatsii [Studies on accelerated carbonation of concrete and cement stone in wet conditions]. *Izvestiya, KGSU*. 2016. No. 1. Pp 155–162. (rus)
8. Warda Ashraf. Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. *Construction and Building Materials*. September, 2016. Available: www.researchgate.net/publication/303600209_Carbonation_of_cement-based_materials_Challenges_and_opportunities?enrichId=rgreq-995db362585b5532b3d11f0691ebd296-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzMwMzYwMDIwOTtBUzo1NDg2NzcxMjk4NTM5NTJAMTUwNzgyNjcwNjcxNg%3D%3D&el=1_x_3&_esc=publicationCoverPdf
9. Sarkisov Yu.S., Kozlova V.K., Bozhok E.V., Malova E.Yu., Manokha A.N. Vliyanie karbonatnykh dobavok na usadochnye deformatsii tsementnogo kamnya [Influence of carbonate additives on shrinkage deformation of cement stone]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. V. 25. No. 1. 2018. Pp. 7–11. (rus)
10. Il'evskii Yu.A., Matvievskii V.L., Kozlova V.K. Sposob opredeleniya ob'emnykh izmenenii sistemy tsement-voda-vozdukh [method to determine volumetric changes of cement-water-air system]. Author's Certificate N 372499, 1973. (rus)
11. Alksnis F.F. Tverdenie i destrukttsiya gipsotsementnykh kompozitsionnykh materialov [Hardening and destruction of gypsum-cement composite materials]. Lenongrad: Stroizdat. 1988. 220 p. (rus)
12. Bulatov A.I., Danyushevskii V.S. Tamponazhnye materialy [Plugging materials]. Nedra, 1987. 280 p. (rus)
13. Sorochkin M.A., Shchurov A.F., Safonov I.A. Sposob proizvodstva karbonizirovannykh izdelii [Method of producing carbonated products]. Author's Certificate N 376 338, 1973. (rus)
14. Kozlova V.K., Malova E.Yu., Likhosherstov A.A., Vol'f A.V. Puti povysheniya korrozionnoi stoikosti betona po otnosheniyu k sul'fatnoi i uglekislotoi karbonatnoi korrozii [Methods of improving corrosion resistance of concrete in relation to sulfate and carbonate carbon dioxide corrosion]. *Sbornik materialov Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii 'Aktual'nye problemy stroitel'stva ekologii i energosberezheniya' (Proc. All-Russ. Sci. Conf. 'Relevant Problems of Construction, Ecology and Energy-Saving')*. Tyumen', 2011, 27 p. (rus)

Сведения об авторах

Козлова Валентина Кузьминична, докт. техн. наук, профессор, Алтайский государственный технический университет, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, kozlova36@mail.ru

Божок Евгения Витальевна, аспирант, Алтайский государственный технический университет, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46

Логвиненко Владимир Васильевич, канд. техн. наук, доцент, Алтайский государственный технический университет, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, vv@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, sarkisov@tsuab.ru

Ильевский Юлий Александрович, канд. техн. наук, ст. научный сотрудник, Институт экологии, Израиль, г. Иерусалим.

Authors Details

Valentina K Kozlova, DSc, Professor, Department of Construction Materials, Polzunov Altai State Technical University, 46, Lenin Ave., 656038, Barnaul, Russia, kozlova36@mail.ru

Evgeniya V Bozhok, Research Assistant, Polzunov Altai State Technical University, 46, Lenin Ave., 656038, Barnaul, Russia

Vladimir V Logvinenko, PhD, A/Professor, Department of Systems Engineering, Heating Engineering and Hydraulics, Polzunov Altai State Technical University, 46, Lenin Ave., 656038, Barnaul, Russia, vv@mail.ru

Yurii S Sarkisov, DSc, Professor, Head of Chemistry Department, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, sarkisov@tsuab.ru

Yulii A Il'evskii, PhD, Senior Scientist, The Institute of Ecology, Jerusalem, Israel