

УДК 691.54.666.94

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-3-178-194

В.К. КОЗЛОВА¹, В.А. ЛОТОВ³, Ю.С. САРКИСОВ²,
В.В. ЛОГВИНЕНКО¹, И.А. РАХМАНОВА², Е.В. БОЖОК¹,

¹Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ПРОЦЕССЫ КАРБОНИЗАЦИОННОЙ УСАДКИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Актуальность исследования обусловлена наличием проблемы долговечности сооружений из различных строительных материалов и необходимостью изучения механизма воздействия углекислого газа воздуха на строительные материалы с целью уменьшения его агрессивного и разрушающего воздействия.

Цель исследования – выяснить причины разрушения строительных материалов при их карбонизации и предложить способы уменьшения этого воздействия.

Объектом исследования является силикатный кирпич, цементный камень и бетон.

В результате исследования выявлены причины разрушения ограждающих стеновых конструкций из силикатного кирпича, установлены природа и механизм воздействия углекислоты на продукты гидратации в силикатном кирпиче и цементный камень в бетоне. Установлено, что при карбонизационном воздействии на продукты гидратации происходит их переход в более плотное состояние, сопровождающийся сокращением объёма и возникновением усадочных деформаций, иногда приводящих к нарушению сплошности структуры материала и даже к разрушению. На примере системы «цемент – вода» показано, что более наглядные и достоверные результаты исследований усадочных процессов можно получить при использовании характеристик объёмного фазового состава системы, позволяющих контролировать изменение параметров перестройки структуры от начального до конечного состояний системы, т. е. от цементного теста до цементного камня при различных сроках твердения. Показано, что степень заполнения исходного порового пространства продуктами гидратации достигает к 28 сут твердения одинаковой величины в пределах 67–70 %, а пористость цементного камня в конечном состоянии при начальном содержании твёрдой фазы $K_{т1} = 0,5$ составляет 16,5 %, при $K_{т1} = 0,55$ – 13,5 %, при $K_{т1} = 0,6$ – 12,8 %, при $K_{т1} = 0,65$ – 11,2 %, при $K_{т1} = 0,7$ – 9,0 %. Из этого следует, что усадочные процессы более интенсивно будут протекать в цементном тесте с начальной пористостью более 40–50 %. Снизить негативное действие усадочных процессов можно путём введения в состав цемента или известково-песчаного вяжущего добавок карбонатных пород – известняка или доломита.

Ключевые слова: цемент, известковое вяжущее; усадка; углекислотная коррозия; карбонизация; объёмный фазовый состав; гидратация; твердение; пористость; степень перестройки структуры; степень заполнения порового пространства; физико-химические процессы.

Для цитирования: Козлова В.К., Лотов В.А., Саркисов Ю.С., Логвиненко В.В., Рахманова И.А., Божок Е.В. Процессы карбонизационной усадки строительных материалов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 3. С. 178–194.

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-3-178-194

V.K. KOZLOVA¹, V.A. LOTOV³, Yu.S. SARKISOV²,
V.V. LOGVINENKO¹, I.A. RAKHMANOVA², E.V. BOZHOK¹,

¹Polzunov Altai State Technical University,

²Tomsk State University of Architecture and Building,

³National Research Tomsk Polytechnic University

PROCESSES OF CARBONIZING SHRINKAGE OF CONSTRUCTION MATERIALS

Relevance: This paper studies the durability of structures made of various building materials and the effect of carbon dioxide on building materials with a view to reduce its aggressive and destructive effects. **Purpose:** The aim of the paper is to identify and eliminate the causes of the building material destruction during their carbonization. **Materials/Methods:** Silicate brick, cement stone and concrete. **Research findings:** Research is carried out into the destruction of wall structures made of calcium silicate brick and carbon dioxide corrosion of hydration products in calcium silicate brick and cement brick in concrete. It is found that carbonization in hydration products results in their transfer to a denser state which is accompanied by the reduction in the volume of shrinking deformations which cause sometimes the breach and fracture of material. When considering the water/cement system, it is shown that more credible and visible results on shrinkage processes can be obtained through parameters of its volume phase composition which allow controlling the parameters of the structure rearrangement from the initial to final states of the system, i.e. from cement paste to cement brick hardened at different time intervals. It is shown that after 28 days of hardening, the degree of filling the initial pore space with hydration products reaches 67%, while the porosity of cement brick in the final state is 16.5% at the initial composition of the solid phase $Fs_1 = 0.5$; 13.5% at $Fs_1 = 0.55$; 12.8% at $Fs_1 = 0.6$; 11.2% at $Fs_1 = 0.65$ and 0.7-9.0% at $Fs_1 = 0.7$. It follows that shrinkage processes intensify in cement paste with the initial porosity over 40-50%. It is possible to reduce the negative effect from shrinkage processes via the addition of carbonate-containing mineral additives such as lime rock or dolomite to the cement or lime and sand composition.

Keywords: cement; lime binder; shrinkage; carbon dioxide corrosion; carbonization; volumetric phase composition; hydration; hardening; porosity; degree of structural rearrangement; pore space filling; physicochemical processes.

For citation: Kozlova V.K., Lotov V.A., Sarkisov Yu.S., Logvinenko V.V., Rakhmanova I.A., Bozhok E.V. Protsesty karbonizatsionnoi usadki stroitel'nykh materialov [Processes of carbonizing shrinkage of construction materials]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2019. V. 21. No. 3. Pp. 178–194.

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-3-178-194

Введение

Проблема сохранения в течение длительного времени жилых зданий и других сооружений из силикатного кирпича и бетона играет важную роль в обеспечении безопасных условий существования человека. Быстрое, непредсказуемое разрушение этих зданий связано с большими экономическими потерями и социальными проблемами. Поэтому знание причин, вызывающих эти разрушения, является основой для решения вышеприведённой проблемы.

Строительные конструкции из различных строительных материалов должны обладать не только механической прочностью и устойчивостью под действием механических нагрузок, но и высокой долговечностью при агрессивном действии внешних химических и физических факторов.

В процессе твердения и дальнейшей службы строительных материалов, изготовленных с применением минеральных вяжущих веществ, происходят физико-химические процессы, сопровождающиеся изменением объёма системы, что приводит к её усадке. Основной причиной усадочных явлений является контракция и химическая коррозия материала, возникающая при воздействии различных химических веществ. Основными видами химической коррозии являются коррозия выщелачивания, кислотная коррозия, сульфатная и магниезиальная коррозия.

Углекислотная коррозия является разновидностью кислотной, в то же время она представляет собой самый распространённый вид химической коррозии и сопутствует всем остальным видам физической и химической коррозии. Практически ни один тип коррозии не протекает в чистом виде, на самом деле имеет место совместное действие нескольких видов коррозии на материалы строительных объектов, эксплуатация которых протекает в воздушной атмосфере, в водной среде и в грунте. В чистом виде может протекать только углекислотная коррозия. Возникающие при коррозии усадочные деформации могут привести к образованию трещин и других дефектов в структуре строительных материалов и, следовательно, к сокращению сроков службы этих материалов [1–7].

Общая величина усадочных деформаций строительных материалов складывается из влажностной и карбонизационной усадки, являющейся результатом углекислотной коррозии. Как правило, при характеристике материалов приводятся показатели общей усадки, без разделения на влажностную и карбонизационную составляющие. Причины и масштабы влажностной усадки строительных материалов достаточно хорошо изучены, её уменьшение достигается, в основном, за счёт снижения влажности материалов. Природа карбонизационной усадки остаётся невыясненной до настоящего времени, практически отсутствуют методы её определения и способы нейтрализации её разрушающего воздействия [8–13]. В связи с этим актуальным является определение усадки строительного материала именно при его карбонизации. Усадка строительного материала при карбонизации является длительным процессом и может заканчиваться через 15–17 лет эксплуатации при обычных концентрациях и парциальном давлении CO_2 в воздухе. В экспериментальных данных по определению усадки при карбонизации материала необходимо вычленивать влажностное набухание материала и далее определять только усадку при карбонизации. Выделение карбонизационной усадки необходимо осуществлять, используя свойство необратимости карбонизационной усадки и обратимости влажностной усадки. Выяснение природы карбонизационной усадки проведено нами на примере силикатного кирпича и цементного камня в составе бетона.

Силикатный кирпич в России является вторым по распространённости после керамического кирпича стеновым материалом, доля которого в общем объёме стеновых материалов составляет около 30 %. Усадка кирпича не должна превышать 0,25–0,35 мм/м. В литературных источниках отсутствуют сведения об определении усадочных деформаций силикатного кирпича в процессе его службы в ограждающих конструкциях, хотя в работе [14] показано, что при обследовании разрушения 6-этажного здания из силикатного кирпича основной

объём очагов разрушения находится в местах контактов поверхности кирпича и затвердевшего кладочного раствора. Большинство усадочных трещин сконцентрировано по границе между кирпичом и раствором.

Продукты взаимодействия кварцевого песка и извести в автоклавных условиях представляют собой совокупность различных типов полукристаллических гидросиликатов кальция, имеющих промежуточный состав между гелем $(0,8-1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1-2,5)H_2O$ и тоберморитом – 1,1 нм и характеризующихся слоистой структурой [15, 16]. Эти гидросиликаты кальция могут активно взаимодействовать с углекислым газом воздуха. Масштабы углекислотной коррозии силикатного кирпича в ограждающих конструкциях современных строительных объектов заслуживают особого внимания, т. к. углекислотная коррозия сопровождается карбонизационной усадкой силикатного кирпича и цементного камня в составе кладочного раствора, что может в значительной степени ослабить контакт между ними.

Экспериментальная часть

С целью выявления влияния углекислотной коррозии на свойства силикатного кирпича проведена его принудительная карбонизация углекислым газом при давлении 0,4 МПа в лабораторном карбонизаторе. Образцы-цилиндры диаметром 50 мм и высотой, равной диаметру, изготавливались из известково-песчаной смеси, содержащей 8 % оксида кальция. Для определения предела прочности при изгибе и величины карбонизационной усадки изготавливались образцы-балочки размером 4×4×16 см. Технология изготовления образцов полностью соответствовала технологии изготовления силикатного кирпича. Степень карбонизации рассчитывалась по количеству углекислого газа, связанного в процессе принудительной карбонизации. У карбонизированных образцов определялись средняя плотность, объёмное водопоглощение, пределы прочности при сжатии и изгибе, коэффициент размягчения. Свойства силикатного кирпича в зависимости от степени карбонизации приведены в табл. 1. Все показатели свойств представляют собой среднюю величину по 5 образцам.

Таблица 1

Свойства силикатного кирпича в зависимости от степени карбонизации

Степень карбонизации, %	Средняя плотность, г/см ³	Объёмное водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Коэффициент размягчения
0	1,785	18,10	22,62	4,54	0,57
20,8	1,803	17,52	23,83	5,12	0,61
39,4	1,815	16,64	25,44	6,10	0,65
66,0	1,823	15,85	24,15	5,65	0,69
90,0	1,830	15,20	21,53	5,05	0,73

Из представленных результатов следует, что с повышением степени карбонизации силикатного кирпича наблюдается небольшое увеличение его

плотности, снижается водопоглощение и увеличивается коэффициент размягчения. Под действием углекислого газа силикатный кирпич становится более водостойким. В начальный период карбонизации отмечается небольшое повышение прочности при сжатии и изгибе. При степени карбонизации выше 60 % отмечается снижение прочностных показателей кирпича.

Кроме показателей, характеризующих изменение свойств силикатного кирпича в процессе карбонизации в течение 40 ч, была определена величина его усадочных деформаций. Особенно активно усадочные деформации развиваются в начальный период карбонизации. После 8 ч принудительной карбонизации усадка силикатных образцов составила 2,75 мм/м, после 16 ч – 3,3 мм/м. При степени карбонизации, равной 90 % (через 40 ч), карбонизационная усадка составила 3,76 мм/м. Следует отметить, что при степени карбонизации до 40 % повышенная карбонизационная усадка не оказывает отрицательного влияния на прочностные свойства силикатного кирпича, хотя к этому времени его размер (250 мм) уменьшается на 0,8 мм. В кирпичной кладке такое уменьшение размеров силикатного кирпича приведёт к увеличению расстояния между кирпичами и ослаблению прочности в контактной зоне между кирпичом и кладочным раствором. Одним из возможных путей снижения негативного влияния усадочных деформаций может быть введение в состав исходной известково-песчаной смеси различных минеральных добавок. В работе [11] было показано, что карбонатсодержащие минеральные добавки, такие как известняк и доломит, позволяют значительно повысить стойкость к углекислотной коррозии строительных материалов, изготовленных с использованием цементов и смешанных вяжущих веществ. Наибольший эффект обеспечивает использование добавки доломита.

Для изготовления образцов силикатного кирпича с минеральными добавками использовался кварцевый песок Власихинского месторождения Алтайского края с модулем крупности, равным 1,31, и содержанием глинистых частиц 2,5 %. В качестве вяжущего применялась быстрогасящаяся кальциевая известь первого сорта, а в качестве минеральной добавки – доломит Таензинского месторождения Кемеровской области. Добавка доломита в количестве 15 % вводилась в мельницу, где осуществлялся совместный помол извести, доломита и части песка для изготовления известково-песчаного вяжущего совместно с добавкой. Из приготовленного вяжущего и остальной части песка изготавливалась сырьевая смесь. После смешивания ее с водой и выдерживания в течение 4 ч для завершения процессов гашения извести из полученной сырьевой смеси методом прессования формовался силикатный кирпич. После автоклавной обработки такой кирпич отличался от контрольного состава № 1 повышенным пределом прочности при сжатии (25,4 МПа против 14,2 МПа) и повышенной водостойкостью (коэффициент размягчения равен 0,84 против 0,59). С целью определения влияния минеральной добавки на стойкость продуктов автоклавного синтеза против углекислотной коррозии проводилась принудительная карбонизация образцов с определением степени карбонизации. Результаты определения степени карбонизации силикатного кирпича различного состава приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние добавки доломита на степень карбонизации силикатного кирпича

Состав сырьевой смеси	Изменение степени карбонизации образцов во времени, %						
	4 ч	8 ч	12 ч	16 ч	20 ч	24 ч	60 ч
Известь 8 % + песок 92 %	41	48	50	52	53	54	56
Известь 8 % + + песок 77 % + доломит 15 %	22	27	30	32	33	34	36

Введение добавки доломита в сырьевую смесь обеспечивает значительное повышение стойкости кирпича против углекислотной коррозии, что может способствовать в первую очередь снижению усадочных деформаций, а также уменьшению высолообразования. Карбонатсодержащие добавки в автоклавных условиях взаимодействуют с гидросиликатами кальция с образованием тех же продуктов реакций, которые могут протекать при коррозионном воздействии углекислого газа в период службы силикатных материалов.

Определение усадочных деформаций силикатного кирпича в процессе принудительной карбонизации в течение 40 ч показало, что карбонизационная усадка силикатного кирпича, изготовленного с добавкой доломита, составила 1,8 мм/м, что в два раза меньше, чем у силикатного кирпича контрольного состава.

Воздействие угольной кислоты на цементный камень и бетоны

Главными факторами, влияющими на степень углекислотного воздействия на цементный камень, являются относительная влажность, температура окружающей среды, состав продуктов гидратации вяжущего в бетоне и пористость последнего. Так, в районах с холодным климатом с внутренней стороны стен отапливаемых зданий карбонизация протекает в 2,5 раза интенсивнее, чем на открытом воздухе. Одной из причин интенсификации процессов карбонизации в районах с холодным климатом является значительное увеличение растворимости углекислого газа в воде при низких температурах, следствием этого является увеличение концентрации угольной кислоты.

При взаимодействии цемента с водой в результате протекающих реакций гидратации образуется 30–35 % гидроксида кальция (портландита), который вместе с этtringитом ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) формирует первичный кристаллический каркас цементного камня. Свободное поровое пространство этого каркаса постепенно заполняется более тонкодисперсными продуктами гидратации – гидросиликатами, гидроалюминатами и гидроферритами кальция, и эти две составные части обеспечивают формирование прочной структуры цементного камня.

Высокой стойкостью против углекислотной коррозии должны обладать продукты твердения тампонажных бетонных и растворных смесей, используемых для обустройства обсадных колонн, работающих в пластовых водах, содержащих большое количество растворенного углекислого газа. В пластовых условиях достигается высокое давление, поэтому в водах растворено

большое количество углекислого газа, поскольку с увеличением давления возрастает его растворимость [8–10]. Коррозионную стойкость тампонажного материала можно повысить введением в его состав тонкомолотых добавок карбонатных пород. В этом случае уже во время твердения цементного камня образуются карбонатсодержащие гидратные фазы, устойчивые против углекислотной коррозии.

Продукты гидратации, представленные гидросиликатами кальция, в процессе углекислотного воздействия дважды претерпевают перестройку структуры, сначала при взаимодействии гидросиликата кальция с углекислотой, затем перестройку в самих образовавшихся гидросиликатах кальция с переходом в более стабильную форму.

Исследованиями [11] показано, что все соединения цементного камня нестабильны по отношению к углекислоте. Следовательно, все продукты гидратации портландцемента в тяжелых бетонах, строительных растворах, газобетонах, а также продукты взаимодействия известково-песчаных смесей способны реагировать с углекислотой с образованием новых фаз. При взаимодействии свободного гидроксида кальция с углекислотой образуется карбонат кальция CaCO_3 , а при избытке CO_2 – водорастворимый гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, который в виде водного раствора способен вымываться из цементного камня, тем самым оказывая на него корродирующее воздействие. При значительном количестве свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составе затвердевшей цементирующей связки возможно образование гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – минерала деферрита. Наряду со свободным гидроксидом кальция с углекислотой реагируют продукты гидратации алюминатных фаз клинкера с образованием гидрокарбоалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Процесс гидратации минералов-силикатов, продолжающийся и в условиях службы бетонов, в целом может быть представлен в виде нескольких этапов, которые зависят от условий гидратации, наличия добавок в составе вяжущего и последующего влияния окружающей среды. Многие химические вещества, введенные в виде добавок, способны взаимодействовать со всеми видами кальциевых солей кремниевых кислот, образуя двойные соли. Соединения такого типа играют значительную роль при формировании фазового состава продуктов гидратации клинкерных минералов.

Для определения скорости и степени карбонизации продуктов гидратации портландцементов различных предприятий также использовался метод принудительной карбонизации гидратированных проб цемента при давлении углекислого газа 0,4 МПа. Определение выполнено для 4 проб цементного камня, полученных при твердении в нормальных условиях в течение 28 сут цементного теста, изготовленного из бездобавочных портландцементов на основе клинкеров четырех цементных заводов: Ангарского, Голухинского, Искитимского и Топкинского. Добавка гипса во всех цементах составила 5 %. Модульные характеристики и расчётный минеральный состав клинкеров приведены в табл. 3.

Кинетика процессов карбонизации гидратированных цемента показана на рис. 1, на котором представлено изменение количества углекислого газа, связанного в процессе карбонизации продуктами гидратации одного грамма

клинкера. Степень карбонизации цементного камня определялась как отношение количества углекислого газа, связанного в процессе карбонизации, к тому количеству CO_2 , которое теоретически может быть связано при полном превращении в CaCO_3 всего способного карбонизироваться гидроксида кальция в составе цементного камня. На начальном этапе процесс карбонизации протекает очень активно, и уже в первые 2,5 ч количество связанного CO_2 составляет от 80 до 150 мг на один грамм клинкера. За 144 ч (6 сут) связывается от 200 до 550 мг $\text{CO}_2/\text{г}$ клинкера. При этом степень карбонизации цементного камня составляет от 55 до 75 %. После карбонизации во всех пробах отсутствует свободный гидроксид кальция.

Таблица 3

Состав клинкеров различных цементных предприятий

№ п/п	Предприятие	n	p	КН	Минеральный состав*, %				
					C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$\text{CaO}_{\text{своб}}$
1	Ангарский	2,24	1,39	0,87	48,5	23,0	8,0	12,0	0,46
2	Голухинский	2,21	1,25	0,90	57,4	18,0	7,0	13,0	0,50
3	Искитимский	2,05	1,20	0,91	59,3	16,0	7,3	14,2	0,15
4	Топкинский	2,25	1,33	0,92	61,2	14,5	7,4	12,3	0,52

* C_3S – $(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$, C_2S – $(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$, C_3A – $(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$, C_4AF – $(4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$; n – силикатный модуль; p – глинозёмистый модуль; КН – коэффициент насыщения.

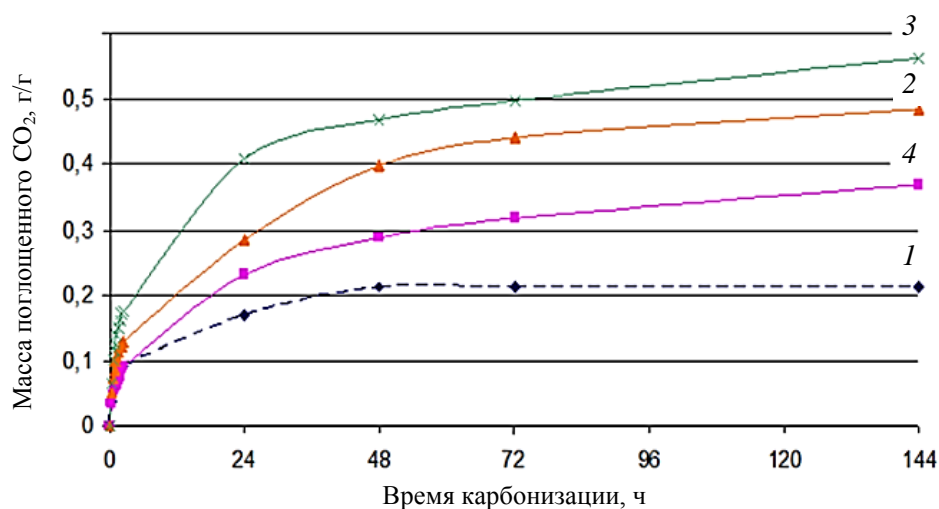


Рис. 1. Кинетика карбонизации гидратированного в нормальных условиях в течение 28 сут цементного камня, изготовленного из цементов заводов: 1 – Ангарский; 2 – Голухинский; 3 – Искитимский; 4 – Топкинский

Анализ данных рис. 1 и табл. 3 показывает, что в большей степени подвергается карбонизации продукты гидратации цемента № 3. Объяснить это можно повышенным, по сравнению с другими цементами, суммарным содержанием минералов-алюминатов ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF} = 21,5\%$). Наименее подверже-

ны карбонизации продукты гидратации цемента № 1, который содержит наименьшее количество минерала $C_3S = 48,5\%$ при общем содержании в нём минералов-силикатов $71,5\%$, в то время как в других цементах они содержатся в пределах $75,3-75,7\%$. Из этого следует, что при гидратации цементов, содержащих повышенное количество минералов-силикатов, образуется большее количество гидроксида кальция, который наиболее активно взаимодействует с CO_2 с образованием более плотного карбоната кальция, что приводит к появлению дополнительного объёма усадочных пор.

Опыт хранения подготовленных растертых проб цементного камня в течение месяца без защиты от воздействия CO_2 воздуха показал, что при этом достигается степень карбонизации $17-20\%$, следовательно, в цементном камне уже через месяц около 20% оксида кальция находится в карбонатсодержащих фазах.

В большинстве литературных источников в качестве продуктов карбонизации гидратированных вяжущих веществ называется только карбонат кальция [19, 22].

Все вышесказанное свидетельствует о необходимости разработки целого комплекса мер, способных повышать коррозионную стойкость бетонов, изготавливаемых с использованием портландцементов. К таким мерам может быть отнесено применение комплексных модифицирующих добавок, способных повышать стойкость бетона к наиболее распространенным видам коррозии. Такие добавки могут использоваться либо как составная часть коррозионно-стойких композиционных портландцементов, изготавливаемых на основе клинкера рядового минералогического состава, либо вводиться в состав бетонных смесей.

Наибольшую опасность для строительных материалов, изготовленных на основе цемента, представляет совместное действие сульфатной и углекислотной коррозий. Это объясняет возможность образования в таких условиях гидрокарбосульфосиликата кальция $CaH_2SiO_4 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ – минерала таумасита с плотностью $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$. Опубликовано значительное количество работ, в которых приводятся данные об образовании таумасита в бетонных изделиях, подвергшихся действию влаги и низких температур [5, 20, 21]. Однако таумаситообразование в различных видах бетонов и растворов имеет место значительно чаще, в том числе и при службе бетонов в естественных климатических условиях. Его образование может иметь место при действии углекислого газа воздуха на бетоны, изготовленные на основе портландцемента, содержащего добавку двуводного гипса, введенную в качестве замедлителя схватывания. Определение количества гипса и этtringита в составе затвердевшего цемента показало, что в этих фазах находится менее половины всего SO_3 , содержащегося в цементе [15, 16]. Остальная его часть находится в составе гидросиликатной фазы. Кроме того, было установлено, что гидросиликаты кальция, даже в затвердевшем состоянии, могут связывать значительное количество сульфатов. Такие продукты гидратации цемента могут служить базой для таумаситообразования при действии на них углекислого газа из воздушной среды. Появление скоплений таумасита наблюдалось авторами [23, 24] в железобетонных пропаренных плитах, хранившихся

в осенне-зимний период на закрытом неотапливаемом складе готовой продукции завода в течение 4–6 месяцев.

С целью предупреждения таумаситообразования в бетонных конструкциях, изготавливаемых на основе портландцемента, необходимо рассматривать вопрос замены добавки гипса, вводимой в портландцемент в качестве замедлителя схватывания, на другие виды замедлителей.

Использование объёмных фазовых характеристик при контроле за формированием структуры цементного камня

При самопроизвольном протекании процессов гидратации и твердения цемента происходит трансформация коагуляционной структуры цементного теста в высокоорганизованную структуру цементного камня. В исходном состоянии система «цемент – вода» состоит из трёх фаз – твёрдой, жидкой и газообразной, причём жидкая и газообразная фазы образуют поровое пространство, которое непрерывно заполняется гелевидными продуктами гидратации. При выяснении причин контракционной усадки необходимо использовать объёмные характеристики фазового состава системы «цемент – вода». Так, образцы цементного теста, изготовленные при водоцементном отношении $V/C = 0,3$, имеют абсолютную влажность, равную 30 %, а относительная влажность равна 23 %. Следовательно, на основе этих данных мы можем себе представить, что система в массовом выражении содержит 77 % цемента и 23 % воды. Если выразить состав цементного теста в объёмных процентах, то объёмное содержание цемента составляет 50 %, воды – 44,7 %, газовой фазы – 5,3 %. Последнее даёт нам более наглядное представление о фазовом составе системы «цемент – вода» [19, 25].

При исследовании изменения фазового состава использовался цемент марки М 400 Д20 Топкинского цементного завода (Кемеровская обл.). Образцы размером $25 \times 25 \times 25$ мм изготавливались методом двухстороннего прессования при критических давлениях (водонасыщенное состояние) предварительно увлажнённого цемента. После извлечения образцов из пресс-формы определялась их плотность во влажном состоянии. Твердение образцов проводили в воздушно-влажных условиях при температуре 22 °С. Плотность слоя сухого цемента в образце ρ_T рассчитывалась по формуле

$$\rho_T = \rho_{ВЛ} / (1 + W),$$

где W – абсолютная влажность образца, или водоцементное отношение (V/C), отн. ед.

Объёмное содержание фаз в исходных образцах определялось по формулам:

$$K_{T1} = \rho_T / \rho_{и}; \quad K_{ж1} = W \cdot \rho_T / \rho_{ж}; \quad K_{г1} = 1 - (K_{T1} + K_{ж1}),$$

где K_{T1} , $K_{ж1}$, $K_{г1}$ – объёмное содержание твёрдой, жидкой и газовой фаз, отн. ед.; $\rho_{и}$ – истинная плотность цемента, $\rho_{и} = 3010 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{ж}$ – плотность воды, $\rho_{ж} = 1000 \text{ кг/м}^3$.

Фазовый состав образцов в исходном состоянии представлен в табл. 4, а изменение фазового состава после 28 сут твердения и характеристики процесса перестройки структуры представлены в табл. 5.

Таблица 4

Фазовый состав исходных образцов

В/Ц, отн. ед.	$\rho_{вл}$, кг/м ³	$\rho_{т}$, кг/м ³	$K_{Т1}$, отн. ед.	$K_{Ж1}$, отн. ед.	$K_{Г1}$, отн. ед.
0,300	1937	1490	0,50	0,447	0,053
0,269	2080	1639	0,55	0,440	0,010
0,221	2183	1788	0,60	0,395	0,005
0,181	2287	1937	0,65	0,35	–
0,144	2386	2086	0,70	0,30	–

Таблица 5

Характеристики перестройки структуры образцов

$K_{Т1}$, отн. ед.	$K_{Т2}$, отн. ед.	n	α_n , отн. ед.	α_r , отн. ед.	N , отн. ед.	$R_{сж}$, МПа
0,50	0,835	5,06	0,802	0,670	0,67	15,9
0,55	0,865	5,24	0,809	0,573	0,70	28,6
0,60	0,872	4,54	0,779	0,453	0,68	41,4
0,65	0,888	4,27	0,765	0,366	0,68	54,1
0,70	0,910	4,33	0,769	0,300	0,70	66,8

Примечание. $K_{Т2}$ – объёмная доля твёрдой фазы в конечном состоянии (28 сут); n – интенсивность перестройки структуры, $n = K_{Т2}/(1 - K_{Т2}) : K_{Т1}/(1 - K_{Т1})$; α_n – степень перестройки структуры, $\alpha_n = (n - 1)/n$; α_r – степень гидратации цемента, $\alpha_r = (K_{Т2} - K_{Т1})/(K_{Т1})$; N – степень заполнения свободного порового пространства, $N = (K_{Т2} - K_{Т1})/(1 - K_{Т1})$.

Свободное поровое пространство, образованное жидкой и газовой фазами, при взаимодействии цемента с водой заполняется первичными коллоидными продуктами гидратации с плотностью 1,5–1,6 г/см³ [18] до полного связывания воды затворения и перевода её в адсорбированное состояние. Это заполнение происходит с момента контакта цемента с водой и продолжается до конца первого индукционного периода, до достижения стеснённого состояния и появления внутреннего избыточного давления в системе. Можно также сказать, что система достигает порога перколяции, при котором для дальнейшего протекания процессов в системе «цемент – вода» должны произойти физико-химические процессы геометрической трансформации всего массива коллоидных частиц в кристаллическое состояние. Этот процесс начинается с перекристаллизации аморфного гидроксида кальция Са(ОН)₂ с плотностью $\rho = 2,08$ г/см³ в кристаллический портландит с плотностью $\rho = 2,23$ –2,24 г/см³. Одновременно происходит образование и кристаллизация этtringита с плотностью $\rho = 1,78$ г/см³ и тоберморита ($\rho = 2,42$ г/см³) [17]. Процесс кристаллизации сопровождается выделением тепла в течение 23–24 ч [26]. В процессе перехода аморфных продуктов в более плотное, кристаллическое состояние в системе вновь появляется свободный объём и свободная вода, которая начинает взаимодействовать с негидратированной частью частиц цемента с образованием новой порции гидратированных продуктов, заполняющих образовавшееся свободное поровое пространство. Этот процесс, сопровождающийся

поглощением тепла, заканчивается во втором индукционном периоде примерно через 48 ч, затем образовавшиеся коллоидные продукты гидратации вновь переходят при перекристаллизации в более плотное состояние. Такие циклы диспергирования частиц цемента, накопления первичных продуктов в коллоидном состоянии, их перекристаллизации с появлением свободного порового пространства и свободной воды, вновь продолжения диспергирования негидратированной части зёрен цемента, перекристаллизации образовавшихся коллоидных продуктов повторяются с определённой периодичностью с затухающей интенсивностью на всей протяжённости протекания процессов гидратации, твердения и формирования физической структуры цементного камня. Прочность цементного камня (табл. 5) находится в линейной зависимости от объёмной концентрации твёрдой фазы в исходном состоянии, её можно определить по формуле $R_{сж} = (aK_{т1} - b)$ МПа, где a и b – коэффициенты; для образцов в 28-суточном возрасте они равны: $a = 254,8$; $b = 111,5$.

На основе вышеизложенного можно утверждать, что основной причиной усадки цементного теста при его превращении в цементный камень является периодичность развития процессов образования первичных коллоидных и даже нанодисперсных первичных продуктов гидратации и перекристаллизации их в кристаллическое, более плотное состояние. Величина контракционной усадки в системе «цемент – вода» предопределяется соотношением цемента и воды в исходной системе. Чем больше система будет содержать воды, тем более полно будут протекать процессы гидратации цемента и интенсивнее происходить перестройка структуры (табл. 5). Анализ данных этой таблицы показывает, что с повышением объёмной концентрации твёрдой фазы и снижением количества жидкой фазы в образцах исходного состояния интенсивность перестройки структуры через 28 сут уменьшается по причине образования более плотной структуры. Это сказывается на величине степени гидратации цемента и при $K_{т1} = 0,7$, $\alpha_r = 0,3$ (30 %). Характерно, что при различной величине исходного порового пространства $\Pi_1 = (1 - K_{т1})$ степень его заполнения через 28 сут твердения оказывается практически одинаковой – $N = 0,67-0,70$, однако если определить долю заполненного исходного порового пространства при этих значениях величины N , то оказывается, что при $\Pi_1 = (1 - K_{т1}) = 0,5$ заполняется $\Pi_1 \cdot N = 0,5 \cdot 0,67 = 0,335$ (33,5 %), при $\Pi_1 = 0,45$ заполняется 31,5 % исходного порового пространства, при $\Pi_1 = 0,40$ – 27,2 %, при $\Pi_1 = 0,35$ – 23,8 %, при $\Pi_1 = 0,3$ – 21,0 %. Если вычесть из начального объёма пор долю пор, заполненных продуктами гидратации, то полученная величина будет равной объёму пор в конечном состоянии: $\Pi_1 - (\Pi_1 \cdot N) = (1 - K_{т2}) = \Pi_2$. На основе этих данных можно сделать вывод, что поровое пространство цементного камня к 28 сут заполняется на 67–70 % независимо от его исходной величины в цементном тесте. Таким образом, основной причиной контракционного сокращения объёма является наличие незаполненного продуктами гидратации исходного порового пространства при значениях $\Pi_1 > 0,4-0,5$ в цементном камне после 28 сут твердения. При значениях $\Pi_1 < 0,4$ усадка образцов не наблюдается. Частично контракционную усадку можно снизить введением в цемент добавок доломита, который участвует в реакциях гидратации на ранней стадии и способствует более полному заполнению свободного порового пространства. В этом случае при

взаимодействии доломита с аморфным гидроксидом кальция в составе цементного теста протекает обменная реакция по схеме $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CaCO}_3$, при которой образуются практически нерастворимые гидроксид магния и два моля карбоната кальция в тонкодисперсном состоянии. Их образование в массиве сначала цементного теста, а затем цементного камня способствует более полному заполнению свободного порового пространства за счёт коагуляции микропор.

В работе [11] также показано, что карбонатные добавки кальция и магния активно участвуют в процессах гидратации цемента. Уменьшение объёма твердеющей системы в значительной степени распределяется по всему цементному камню в виде пор и капилляров. Цементный камень, полученный при гидратации цемента с карбонатной добавкой (10 %), связывает меньшее количество углекислоты в процессе карбонизации и характеризуется пониженной карбонизационной усадкой. Уменьшение объёма при гидратации цемента с добавкой происходит более активно на начальных стадиях твердения, когда система сохраняет определенную подвижность. Со временем скорость реакции гидратации цемента снижается, а угольная кислота активно взаимодействует с гидратными фазами. На поверхности частиц цемента протекают совмещенные процессы продолжающейся гидратации и карбонизации возникших новообразований. Таким образом, можно считать, что карбонизационная усадка имеет химическую природу, является разновидностью контракционной усадки. Так же как и контракционная усадка, карбонизационная усадка является необратимой. Если причиной контракционной усадки является протекание периодических физико-химических процессов трансформации первичных коллоидных продуктов гидратации в более плотное состояние, то природой карбонизационной усадки является химическое взаимодействие продуктов гидратации с углекислотой. При протекании реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ происходит превращение порландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с плотностью $\rho = 2,23\text{--}2,24 \text{ г/см}^3$ в карбонат кальция с плотностью $\rho = 2,71\text{--}2,82 \text{ г/см}^3$, в результате чего плотность материала увеличивается на 21,5–25,9 %, что сопровождается уменьшением объёма твёрдой фазы и усадкой. При действии избыточного количества агрессивной углекислоты протекает реакция образования растворимого гидрокарбоната кальция $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, который принимает участие в карбонизации гидросиликатов и гидроалюминатов кальция и образовании гидросиликоалюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1\text{--}3)\text{CaSiO}_3 \cdot (12\text{--}31)\text{H}_2\text{O}$ и гидрокарбоалюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1\text{--}3)\text{CaCO}_3 \cdot (12\text{--}31)\text{H}_2\text{O}$. Определение полной величины карбонизационной усадки строительных материалов, изготавливаемых на основе минеральных вяжущих веществ, показало, что она значительно превышает влажностную усадку и приводит к возрастанию общей величины усадочных деформаций строительных материалов в процессе их службы. Для цементного камня с усадкой при высыхании, равной 0,25 мм/м, карбонизационная усадка составляет 2,3 мм/м, для автоклавного газобетона с усадкой при высыхании, равной 0,75 мм/м, карбонизационная усадка составляет 2,8 мм/м. Для силикатного кирпича с усадкой при высыхании, равной 0,4 мм/м, карбонизационная усадка составляет 3,2 мм/м. В различных условиях службы строительных объектов процесс карбонизации завершается через 12–17 лет.

Заключение

На основе проведённых исследований причин контракционной и карбонизационной усадки на примере силикатного кирпича и цементного камня установлено, что основной причиной контракционной усадки является уменьшение плотности продуктов взаимодействия твёрдой и жидкой фаз в процессе гидратации и увеличение объёма этих продуктов. Причиной карбонизационной усадки является превращение гидроксида в карбонат кальция в затвердевших продуктах гидратации. На примере цементного камня показано, что более достоверные и наглядные результаты можно получить при использовании объёмного фазового состава исследуемых материалов. Протекание физико-химических процессов при углекислотной коррозии цементного камня и бетона сопровождается химическим взаимодействием CO_2 с первичными продуктами гидратации – портландитом, этtringитом, гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, приводящим к образованию продуктов с более высокой плотностью, к уменьшению объёма твёрдой фазы и усадке. Поэтому необходимо учитывать негативное действие коррозионных процессов, протекающих под действием углекислого газа в воздушной среде, тем более что содержание его в атмосфере постоянно увеличивается. Можно утверждать, что карбонизационная усадка имеет химическую природу, являясь разновидностью контракционной усадки. На примере цементного камня и силикатного кирпича показано, что карбонизационная усадка превышает влажностную усадку.

Особенность углекислотной коррозии состоит в том, что ее трудно предотвратить, поэтому необходимо создать такие условия при получении и службе материалов, при которых углекислотная коррозия в большей степени протекает в начальные периоды твердения, пока структура получаемого материала сохраняет некоторую подвижность. К мерам, способным повысить стойкость строительных материалов к углекислотной коррозии в процессе их службы, может быть отнесено использование комплексных модифицирующих добавок. Такие добавки, например доломит и известняк, можно использовать как составную часть коррозионно-стойких композиционных портландцементов, изготавливаемых на основе клинкеров рядового минералогического состава, либо вводить в состав бетонных смесей с целью повышения коррозионной стойкости бетонов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М. : Стройиздат, 1980. 536 с.
2. Rao N.V., Meena T. A review on carbonation cement carbon dioxide // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 263. I. 3. № 032011.
3. Yin S.-H., Yang Y.-F., Zhang T.-S. Guo G.-F., Yu F. Effekt of carbonic acid water on the degradation of Portland cement paste: Corrosion process and kinetics // Construction and Building Materials. 2015. V. 91. P. 39-46.
4. Savija B., Lukovic M. Carbonation of cement paste: Understanding, challeges, and opportunities // Construction and Building Materials. 2016. V. 117. P. 285–301.
5. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2003. 168 с.
6. Gilmutdinov T.Z., Fedorov P.A., Latypov V.M., Lutsyk E.V., Latypova T.V. Carbonation of concrete taking into account the cracks in the protective concrete layer // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. V. 12. I. 15. P. 4406–4413.

7. Gu T., Guo X., Li Z., Cheng X., Fan X., Korayem A. Duan W.H. Coupled effect of CO₂ attack and tensile stress on well cement under CO₂ storage conditions // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 130. P. 92–102.
8. Булатов А.И., Данюшевский В.С. Тампонажные материалы. М. : Недра, 1987. 280 с.
9. Alsaiani H.A., Aramco S., Sayed M., Reddy B.R., Metouri S., Al-Taie I. The importance of stability of cement sheaths: Interaction between cement, acid, carbon steel and formation and treatment fluids // *Society of Petroleum Engineers. SPE Abu-Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. 2017. V. 2017.
10. Elgalhud A.A., Dhir R.K., Ghataora G.S. Carbonation resistance of concrete: Limestone addition effect // *Magazine of Concrete Research*. 2017. V. 69. I. 2. P. 84–106.
11. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. М. : Стройиздат, 1968. 186 с.
12. Gawel R., Todorovic J., Liebscher A., Wiese B., Opedal N. Study of Materials Retrieved from CO₂ Monitoring Well // *Conference Paper. Energy Procedia*. 2017. V. 114. P. 5799–5815.
13. Olsen R., Leirvik K.N., Kvamme B., Kuznetsova N. // *Journal of Physical Chemistry*. 2016. V. 120. I. 51. P. 29264–29271.
14. Вольф А.В., Божок Е.В., Козлова В.К. О необходимости повышения требований к показателям, характеризующим долговечность силикатного кирпича // *Стройсиб 2016 : сб. научных трудов*. Новосибирск, 2016. С. 37–41.
15. Тейлор Х. Химия цемента. М. : Мир, 1996. 560 с.
16. Beck J., Feng R., Hall D.M., Buyuksagis A., Ziomek-Moroz M., Lvov S.N. Effects of H₂S and CO₂ on cement/casing interface corrosion integrity for cold climate oil and gas well applications // *ECS Transactions*. 2016. V. 72. I. 17. P. 107–122.
17. Фекличев В.Г. Диагностические спектры минералов. М. : Недра, 1977. 228 с.
18. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф. Свойства дисперсных продуктов гидратации цемента // *Шестой Международный конгресс по химии цемента*. М. : Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 1. С. 90–94.
19. Patel V.N., Shah N. Durability study of binary blendet high performance concrete // *Indian Concrete Journal*. 2016. V. 90. I. 10. P. 24–31.
20. Козлова В.К., Карпова Ю.В. О составе продуктов гидротермального синтеза и их устойчивости при действии углекислого газа // *Резервы производства строительных материалов : материалы Международной научно-технической конференции*. Ч. 1. Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 1997. С. 37.
21. Невиль А.М. Свойства бетона. М. : Изд-во литературы по строительству, 1972. 343 с.
22. Aguirre-Guerrero A.M., Mejia-De-Gutierrez R., Montes-Correia M.J.R. Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 121. P. 704–716.
23. Саркисов Ю.С., Козлова В.К., Божок Е.В., Малова Е.Ю., Маноха А.М. Влияние карбонатных добавок на усадочные деформации цементного камня // *Техника и технология силикатов*. 2004. Т. 25. № 1. С. 7–11.
24. Pan H., Yang Z., Xu F. Studi on concrete structures durability considering the interaction of multi-factors // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 118. P. 256–261.
25. Лотов В.А. Изменение фазового состава системы цемент-вода при гидратации и твердении // *Известия Томского политехнического университета*. 2012. Т. 321. № 3. С. 42–45.
26. Лотов В.А. О взаимодействии частиц цемента с водой или вариант механизма процессов гидратации и твердения цемента // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329. № 1. С. 99–110.

REFERENCES

1. Moskvina V.M., Ivanov F.M., Alekseev S.N., Guzeev Ye.A. Korroziya betona i zhelezobetona, metody ikh zashchity [Concrete and reinforced concrete corrosion and protection methods]. Moscow: Stroyizdat, 1980. 536 p. (rus)
2. Rao N.V., Meena T. A review on carbonation cement carbon dioxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. V. 263. No. 3. P. 032011.

3. Yin S.-H., Yang Y.-F., Zhang T.-S. Guo G.-F., Yu F. Effect of carbonic acid water on the degradation of Portland cement paste: Corrosion process and kinetics. *Construction and Building Materials*. 2015. V. 91. Pp. 39–46.
4. Šavija B., Luković M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*. 2016. V. 117. Pp. 285–301.
5. Fedosov S.V., Bazanov S.M. Sulfatnaya korrozija betona [Sulfate corrosion of concrete]. Moscow: ASV, 2003. 168 p. (rus)
6. Gilmutdinov T.Z., Fedorov P.A., Latypov V.M., Lutsyk E.V., Latypova T.V. Carbonation of concrete taking into account the cracks in the protective concrete layer. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2017. V. 12. No. 15. Pp. 4406–4413.
7. Gu T., Guo X., Li Z., Cheng X., Fan X., Korayem A., Duan W.H. Coupled effect of CO₂ attack and tensile stress on well cement under CO₂ storage conditions. *Construction and Building Materials*. 2017. V. 130. Pp. 92–102.
8. Bulatov A.I., Danyushevskiy V.S. Tamponazhnyye materialy [Plugging materials]. Moscow: Nedra, 1987. 280 p. (rus)
9. Alsaiani H.A., Aramco S., Sayed M., Reddy B.R., Metouri S., Al-Taie I. The importance of the stability of cement sheaths: Interaction between cement, acid, carbon steel and formation and treatment fluids. *Society of Petroleum Engineers. SPE Abu-Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. 2017. V. 2017.
10. Elgalhud A.A., Dhir R.K., Ghataora G.S. Carbonation resistance of concrete: Limestone addition effect. *Magazine of Concrete Research*. 2017. V. 69. No. 2. Pp. 84–106.
11. Babushkin V.I. Fiziko-khimicheskiye protsessy korrozii betona i zhelezobetona [Physico-chemical processes of concrete and reinforced concrete corrosion]. Moscow: Stroyizdat, 1968. 186 p. (rus)
12. Gawel R., Todorovic J. Liebscher A., Wiese B., Opedal N. Study of materials retrieved from CO₂ monitoring well. *Conference Paper. Energy Procedia*. 2017. V. 114. Pp. 5799–5815.
13. Olsen R., Leirvik K.N., Kvamme B., Kuznetsova N. *Journal of Physical Chemistry*. 2016. V. 120. No. 5. Pp. 29264–29271.
14. Volf A.V., Bozhok Ye.V., Kozlova V.K. O neobkhodimosti povysheniya trebovaniy k pokazatelyam, kharakterizuyushchim dolgovechnost silikatnogo kirpicha [Improving the requirements for durability parameters of calcium silicate brick]. Stroysib 2016: Sbornik nauchnykh trudov [Collected Papers Stroysib 2016]. Novosibirsk, 2016. Pp. 37–41. (rus)
15. Taylor H.F.W. Khimiya tsementa [Cement chemistry]. Moscow: Mir, 1996. 560 p. (transl. from Engl.)
16. Beck J., Feng R., Hall D.M., Buyuksagis A., Ziomek-Moroz M., Lvov S.N. Effects of H₂S and CO₂ on cement/casing interface corrosion integrity for cold climate oil and gas well applications. *ECS Transactions*. 2016. V. 72. No. 17. Pp. 107–122.
17. Feklichev V.G. Diagnosticheskiye spektry mineralov [Diagnostic spectra of minerals]. Moscow: Nedra, 1977. 228 p.
18. Glukhovskii V.D., Runova R.F. Svoistva dispersnykh produktov gidratatsii tsementa [Properties of dispersed cement hydration products]. Shestoi mezhdunarodnyi kongress po khimii tsementa (*Proc. Int. Congr. on Cement Chemistry*). Moscow: Stroiizdat, 1976. V. 2. Book 1. Pp. 90–94. (rus)
19. Patel V.N., Shah N. Durability study of binary blended high performance concrete. *Indian Concrete Journal*. 2016. V. 90. No. 10. Pp. 24–31.
20. Kozlova V.K., Karpova Yu.V. O sostave produktov gidrotermalnogo sinteza i ikh ustoychivosti pri deystvii uglekislogo gaza [Hydrothermal synthesis products and their stability under CO₂ effect]. Rezervy proizvodstva stroitelnykh materialov: Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (*Proceedings of international scientific conference 'Construction Materials Production Reserves'*). Barnaul, 1997. P. 37. (rus)
21. Neville A.M. Svoistva betona [Properties of concrete]. Moscow: Publishing house of literature on construction, 1972. 343 p. (transl. from Engl.)
22. Aguirre-Guerrero A.M., Mejia-De-Gutierrez R., Montes-Correia M.J.R. Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments. *Construction and Building Materials*. 2016. V. 121. Pp. 704–716.

23. *Sarkisov Yu.S., Kozlova V.K., Bozhok Ye.V., Malova Ye.Yu., Manokha A.M.* Vliyaniye karbonatnykh dobavok na usadochnyye deformatsii tsementnogo kamnya [Carbonate additives and shrinkage deformations in cement brick]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2004. V. 25. No. 1. Pp. 7–11. (rus)
24. *Pan H., Yang Z., Xu F.* Study on concrete structures durability considering the interaction of multi-factors. *Construction and Building Materials*. 2016. V. 118. Pp. 256–261.
25. *Lotov V.A.* Izmeneniye fazovogo sostava sistemy tsement-voda pri gidratatsii i tverdenii [Phase composition of cement/water system at hydration and hardening]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2012. V. 321. No. 3. Pp. 42–45. (rus)
26. *Lotov V.A.* O vzaimodeystvii chastits tsementa s vodoy ili variant mekhanizma protsessov gidratatsii i tverdeniya tsementa [Interaction of cement particles with water or cement hydration hardening mechanisms]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2018. V. 329. No. 1. Pp. 99–110. (rus).

Сведения об авторах

Козлова Валентина Кузминична, докт. техн. наук, профессор, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, kozlova36@mail.ru

Лотов Василий Агафонович, докт. техн. наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, valotov@tpu.ru

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

Логвиненко Владимир Васильевич, канд. техн. наук, доцент, Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, logvinvv@mail.ru

Рахманова Ирина Анатольевна, ст. преподаватель, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, ir9039508837@yandex.ru

Божок Евгения Витальевна, аспирант, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, kozlova36@mail.ru

Authors Details

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

Vasilii A. Lotov, DSc, Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Ave., 634050, Tomsk, Russia, valotov@tpu.ru

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

Vladimir V. Logvinenko, PhD, A/Professor, Polzunov Altai State Technical University, 46, Lenin Ave., 656038, Barnaul, Russia, logvinvv@mail.ru

Irina A. Rakhmanova, Senior Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, ir9039508837@yandex.ru

Evgeniya V. Bozhok, Research Assistant, Polzunov Altai State Technical University, 46, Lenin Ave., 656038, Barnaul, Russia, kozlova36@mail.ru