

# СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-3-8-18

Трофимов Б.Я., Шулдяков К.В., \*Махмудов А.М.  
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)  
\*E-mail: azamsho.89@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БЕТОНА МИКРОСТРУКТУРЫ ГИДРАТНЫХ ФАЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

**Аннотация.** Одной из основных проблем современного бетоноведения считается низкая долговечность железобетонных конструкций и сооружений, особенно эксплуатируемых в суровых климатических условиях и насыщенных морской или минерализованной водой. Существующие нормативы ориентируют проектировщиков и строителей на повышение плотности бетона с увеличением степени агрессивного воздействия, а также при циклическом замораживании бетона конструкций, принятом как основной показатель долговечности, обязательным является воздуховлечение. Проблемой является не только обеспечение высокой морозостойкости бетона, но и способ её контроля, который осуществляется, как правило, достаточно длительное время. Разрушение бетона при циклическом замораживании происходит не только вследствие образования льда в порах бетона, но и в результате температурных напряжений в бетоне со льдом, а также вследствие вымывания портландита и старения цементного геля – основного структурного элемента цементного камня. Значит, долговечность бетона можно обеспечить, сохранив тонкодисперсную структуру цементного камня, предотвращая кристаллизацию геля вследствие внешних воздействий или повышения его основности. Показано, что только водоредуцирование и пуццоланизация, обеспечивающая остаточное содержание портландита в портландцементном камне бетона 2–5 % по массе, обеспечивают достижение повышенной долговечности бетонных, железобетонных конструкций и сооружений. Предлагается способ оценки стабильности гидратных фаз и соотношение между долговечностью и морозостойкостью бетона.

**Ключевые слова:** структура цементного камня, пуццоланизация, среда эксплуатации, морозостойкость и долговечность бетона.

**Введение.** Долговечность бетонных, железобетонных конструкций и сооружений зависит от качества бетона и условий среды эксплуатации. В северных регионах наиболее агрессивные условия возникают при действии минерализованной воды и циклического замораживания. На побережье Баренцева моря за полярным кругом температура воздуха зимой может опускаться ниже минус 20 °С, тогда как температура воды благодаря атлантическому течению не падает ниже +3 °С. Таким образом, в зоне приливов и отливов, а также в зоне переменного уровня воды создаются условия для многократного циклического замораживания строительных конструкций, насыщенных минерализованной морской водой. В Урало-Сибирской континентальной зоне суровые условия эксплуатации дорожных, мостовых и других подобных конструкций вызваны действием противогололёдных препаратов и зимних температур до минус 40–50 °С.

По нормативным документам ГОСТ 31384-2017, ГОСТ 26633-2015, EN-197 действующие среды эксплуатации в суровых условиях для бетона конструкций транспортных и гидротехнических сооружений должны быть приняты:

- XD-3 действие хлоридов, кроме морской воды,

- XS-3 действие морской воды в зоне переменного уровня,

- XF-4 переменное замораживание и оттаивание при сильном насыщении растворами солей-антиобледенителей или морской водой.

При этих средах эксплуатации нормативы вводят следующие ограничения по составу и свойствам бетона (табл. 1).

По ГОСТ 26633-2015, ГОСТ 31384-2017, ГОСТ Р 55224-2012 для дорожных покрытий и железобетонных конструкций транспортных сооружений рекомендуется В/Ц не более 0,45, воздуховлечение 5–7 %, должны применяться цементы ЦЕМ I, ЦЕМ II/A-III с нормируемыми ограничениями по минералогическому составу клинкера:  $C_3A \leq 7 \%$ ,  $C_3A+C_4AF \leq 24 \%$ ,  $C_3S \leq 55 \%$ . Для бетона гидротехнических сооружений в наружной зоне и зоне переменного уровня воды рекомендуются сульфатостойкие цементы: ЦЕМ I СС, ЦЕМ II/A-III СС, ЦЕМ II/B-III СС а также ЦЕМ I и ЦЕМ II/A-III с добавкой доменного граншлака до 15 % и нормируемыми ограничениями по минералогическому составу клинкера:  $C_3A \leq 7 \%$ ,  $C_3S \leq 60 \%$ .

Таким образом, для различных сред эксплуатации с увеличением индекса агрессивности обеспечение долговечности бетона достигается

повышением плотности снижением В/Ц и увеличением класса прочности бетона, а также расхода цемента, применением ограниченного количества типов цемента и нормированием их минералогического состава. Помимо этого, к факторам

долговечности бетона следует также отнести все технологические особенности изготовления бетонных и железобетонных конструкций.

Таблица 1

### Рекомендации по составу и свойствам бетонов в зависимости от сред эксплуатации

| Среда эксплуатации             | XD-3                            | XS-3                            | XF-4                          |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| В/Ц, не более                  | 0,45                            | 0,45                            | 0,45                          |
| Класс В, не менее              | 45                              | 45                              | 35                            |
| Расход цемента, не менее, кг   | 340                             | 320                             | 340                           |
| Воздухововлечение, %, не менее |                                 |                                 | 4                             |
| Рекомендуемый вид цемента      | ЦЕМ I, ЦЕМII/A-III,<br>ЦЕМIII/A | ЦЕМ I, ЦЕМII/A-III,<br>ЦЕМIII/A | ЦЕМ I, ЦЕМ IСС,<br>ЦЕМII/A-МК |

Основным параметром долговечности железобетонных конструкций считается морозостойкость бетона, в ГОСТ 33174-2017 приводятся следующие требования по морозостойкости бетона, насыщенного минерализованной водой, для конструкций, работающих в условиях знакопеременных температур:

- при температуре эксплуатации ниже  $-40^{\circ}\text{C}$  применяется бетон марки F<sub>2450</sub>,
- при температуре эксплуатации ниже  $-20$  до  $-40^{\circ}\text{C}$  применяется бетон марки F<sub>2300</sub>,
- при температуре эксплуатации ниже  $-5$  до  $-20^{\circ}\text{C}$  применяется бетон марки F<sub>2200</sub>,
- при температуре эксплуатации  $-5$  и выше применяется бетон марки F<sub>2100</sub>.

В 1986 году были сформулированы требования к высокофункциональным бетонам (High Performance Concrete, HPC), прогнозируемый срок службы железобетонных конструкций из таких бетонов около 500 лет, при этом должны выполняться требования по 11 параметрам качества и проницаемости бетона. Труды по химии цемента и бетона [1–3] показывают, что наиболее прочным и плотным компонентом цементного камня и бетона выступает цементный гидросиликатный гель, который благодаря высоким адгезионным свойствам склеивает все продукты гидратации, наполнители, заполнители и арматуру в единый композит.

В основном влияние на прочность бетона оказывает В/Ц фактор который определяет уровень макропористости и критерии долговечности. Для создания плотной слабоакристаллизованной структуры гидратных фаз, обеспечивающих максимальную плотность и прочность бетона, необходимо вводить пуццолановую добавку. Наиболее широко принимаемой пуццолановой добавкой является микрокремнезем кото-

рый повышает водопотребность вяжущего, поэтому вводят микрокремнезем вместе с суперпластификаторами.

Распространенная пуццолановая добавка – зола тепловых электростанций, как зола уноса, как и отвальная. Утилизация золы ТЭС для повышения плотности и прочности бетона позволяет снизить водопотребность смеси и направлено формировать структуру гидратных фаз. Причем в отличие от микрокремнезема зола долгое время влияет на структуру продуктов гидратации.

Профессор Г.И. Горчаков с коллегами [4] одним из первых обратил внимание на зависимость морозостойкости бетона при одинаковых параметрах пористости от структурных особенностей гидратных фаз цементного камня (рис. 1). Максимально допустимая капиллярная пористость бетона необходимой морозостойкости зависит от типа используемого цемента. Морозостойкость бетонов при тепловлажностной обработке значительно снижается. Обычно для обеспечения морозостойкости бетона учитывается только поровое пространство, и меньше внимания уделяется структуре затвердевшего цементного камня [5–7].

Несмотря на многочисленные исследования структура и химический состав С-S-H фазы остаются дискуссионными вследствие коллоидного строения и вариативности состава, зависящего в основном от концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в поровой жидкости. Морфология этой фазы изменяется как от степени гидратации цемента, так и от продолжительности и условий твердения. Различаются 4 морфологические формы С-S-H фазы: волокнистая, сетчатая, в виде изометрических частиц и сферические конгломераты, относящиеся к внутреннему С-S-H и идентифицируемые под электронным микроскопом как плотный гель [1]. Отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  может меняться от 0,7 до 2,3 и повышается с увеличением концентрации алюминия, серы, железа, которые заменяют

кремний в структуре С-S-H, магний может частично заменить кальций. Отношение  $H_2O/CaO$  зависит от влажности цементного камня и меняется от 2,3–2,5 в водонасыщенном состоянии до 0,8–0,9 в высушенном при 110 °С состоянии.

Предполагается [9], что быстрое появление С-S-H фазы при гидратации алита в портландцементе является следствием адсорбции гидратированных катионов кальция на безводные анион-

ные участки. Сольватированные катионы используются, чтобы сбалансировать отрицательный заряд анионных участков, что вызывает значительное структурное расстройство и слабо кристаллическую природу С-S-H. Первоначально сформированный С-S-H является метастабильной формой по отношению к фазе с более длинными силикатными цепями, к которой он стремится, выделяя воду и  $Ca(OH)_2$ .

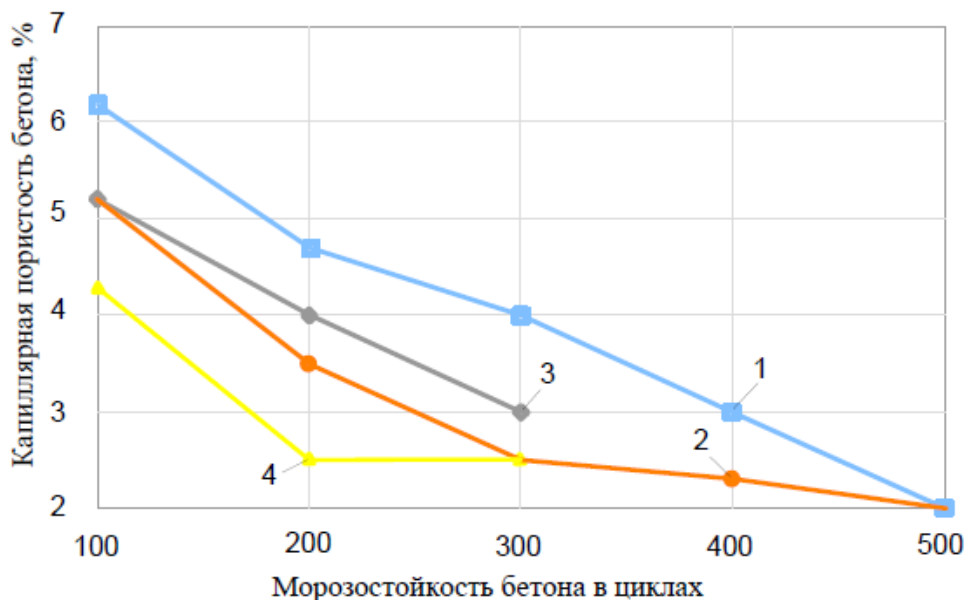


Рис. 1. Капиллярная пористость тяжелого бетона различной морозостойкости 1, 2 – на сульфатостойком портландцементе; 3, 4 – на быстротвердеющем портландцементе; 1, 3 – воздушно-влажное твердение, 2, 4 – тепловлажностная обработка [8]

Было доказано, что минеральные добавки с потенциальной реакционной способностью к пуццоланам улучшают характеристики композитных вяжущих и бетона. Пуццолановая активность определяется как способность природных материалов или побочных продуктов производить компоненты, обладающие связывающими свойствами, в результате их реакции с гидроксидом кальция (СН) в присутствии влаги. Пуццолановые материалы обычно могут объединяться с гидратированным гидроксидом кальция  $Ca(OH)_2$ , образуя гидратированный силикат кальция (С-S-H), который отвечает за прочность гидратированных цементных паст.

Применение добавки микрокремнезёма для высокопрочных бетонов показало [10] сокращение доли мало влияющего на прочность портландита в структуре цементного камня при увеличении количества С-S-H фазы. Отмечается также улучшение зоны контакта цементного камня с заполнителем за счёт уплотнения продуктов гидратации. В [11, 12] отмечается, что микрокремнезём способствует повышению степени гидратации портландцемента. Введение вместо части

портландцемента минеральных добавок, особенно микрокремнезёма, привело к росту гелевой пористости, в то время, как часть средних капиллярных пор уменьшилась. Это привело и к получению наибольшей прочности при изгибе (до 18 МПа после 365 суток твердения) [13]. Понижение температуры до +5...-10 °С препятствует развитию гидратации цемента и снижает пуццолановую активность микрокремнезёма. Повышение температуры твердения цементного камня с добавкой микрокремнезёма уменьшает капиллярную пористость и повышает долю гелевых пор размером 4,5–50 нм в затвердевшем цементном камне.

Широко применяемые на практике суперпластификаторы (СП) являются поверхностно активными веществами. По [14] адсорбция нафталиновых суперпластификаторов однослойная, а поликарбоксилатные эфиры демонстрируют многослойную адсорбцию. При введении нафталиновых СП обнаруживается, что текучесть цементного теста и тормозящее воздействие на гидратацию прямо пропорциональны площади цементных зёрен, покрытой этим пластификатором. Достижение полного покрытия

при максимальной дозировке нафталинового СП приводит к наибольшей текучести цементного теста и вызывает максимальный эффект замедления. Поликарбоксилатный СП обеспечивает пропорциональность между степенью охвата площади частиц цемента и текучестью смеси. Вторичный слой не способствует повышению текучести. Замедление гидратации цемента с добавкой поликарбоксилатного СП вызвано комплексобразованием  $\text{COO}^-$  с  $\text{Ca}^{2+}$ . Введение суперпластификаторов показало [15], что поликарбоксилатные полимеры привиты либо на поверхности, либо частично внедрены в межслойные полости C-S-H, их введение также увеличивает расстояние между слоями C-S-H.

Совместное введение микрокремнезёма и поликарбоксилатного суперпластификатора в смеси с низкими В/Т оказывает влияние на размеры анионов кремнезёма, вызывая их полимеризацию. При этом степень взаимодействия микрокремнезёма с портландитом сокращается, то есть в смесях с низкими В/Т интенсивность реакции пуццоланизации уменьшается [16]. Отмечается также более интенсивная гидратация белита [17].

Гелеобразная структура цементного камня, состоящая преимущественно из C-S-H (I), интенсивно стареет при естественном твердении, при пропаривании, и особенно при циклическом замораживании, что выражается в повышении размеров частиц гидратных фаз и снижении гелевой пористости [18].

**Цель исследования** – выявить структурные характеристики гидратных фаз, присутствующих в цементном камне, и их влияние на морозостойкость бетона, являющуюся одним из основных параметров долговечности бетона.

#### Задачи.

1. Оценить температурные деформации бетона при циклическом замораживании и оттаивании.
2. Определить возможные причины изменения характера деформирования образцов бетона при циклическом замораживании.
3. Представить механизм старения цементного геля при различных условиях испытания.
4. Предложить переход от морозостойкости к долговечности бетона железобетонных конструкций, эксплуатируемых в различных климатических условиях.

**Материалы и методы.** На кафедре "Строительные материалы и изделия" Южно-уральского государственного университета проведены исследования влияния циклического замораживания на стабильность структуры гидратных фаз цементного камня испытанием образцов  $4 \times 4 \times 16$  см песчаного бетона воздушно-влажностного твердения состава 1:2 при В/Ц 0,4; 0,5; 0,7. Образцы изготавливались с использованием цемента ЦЕМ I активностью 49 МПа лабораторного помола до удельной поверхности  $310 \text{ м}^2/\text{кг}$  из клинкера завода Коркино Лафарж с добавлением 5 % двуводного гипса по массе.

Таблица 2

Химический состав клинкера

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | FeO  | CaO <sub>св</sub> | ппп  |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------|-------------------|------|
| 21,04            | 5,81                           | 4,74                           | 65,81 | 1,94 | 0,31            | 0,04 | 0,34              | 0,25 |

Расчетный минералогический состав клинкера:

$\text{C}_3\text{S}$  – 57 %,  $\text{C}_2\text{S}$  – 20 %,  $\text{C}_3\text{A}$  – 8 %,  $\text{C}_4\text{AF}$  – 15 %.

Песок применялся природный кварцевый Бобровского карьера с модулем крупности 2,43, содержащий около 2 % отмучиваемых примесей.

Образцы твердели в камере нормального твердения 28 суток при температуре  $20 \pm 0,5$  °C и относительной влажности не менее 95 %. Измерение деформаций мелкозернистого бетона производилось на кварцевом dilatометре, средняя квадратичная погрешность измерения относительных деформаций равнялась  $2,57 \cdot 10^{-7}$ , коэффициент вариации – 0,33 %. Холодильная машина с программным управлением обеспечивала скорость охлаждения камеры 2,5...3 град/мин и точность поддержания температуры.

Температурные деформации образцов мелкозернистого бетона измерялись после 4 суточного насыщения водой в процессе циклического замораживания после 1, 10, 20, 50, 100 циклов замораживания.

Марку морозостойкости F 2 определяли по ГОСТ 10060-2012 3-м ускоренным методом. Кубические образцы бетона с ребрами 10 см подвергали циклам замораживания-оттаивания при  $-50 \pm 2$  °C и  $20 \pm 2$  °C соответственно в 5 % растворе NaCl. Марку морозостойкости определяют по количеству циклов, при которых отсутствуют признаки разрушения или снижения прочности на сжатие по сравнению с контрольными образцами.

**Результаты и дискуссия.** Результаты измерения деформаций приведены на рис. 2, из которых следует, что после первого и десятого циклов замораживания образцы со всеми исходными В/Ц при температуре  $-1 \dots -3$  °C показывают более

интенсивное, чем температурное, сокращение размеров. Это может быть вызвано криогенной контракцией вследствие увеличения плотности адсорбированной влаги или усадкой геля при обезвоживании под влиянием миграции воды. Увеличение числа циклических замораживаний приводит к постепенному уменьшению деформаций

сжатия на стадии льдообразования, что, вероятно, отражает тенденцию цементного геля к кристаллизации с увеличением размера пор, появлением и возрастанием деформаций Е расширения. После 20 циклов испытания образцов (при В/Ц 0,7) или 100 циклов (при В/Ц 0,4 и 0,5) появляются деформации расширения, вызванные фазовым переходом воды в лёд.

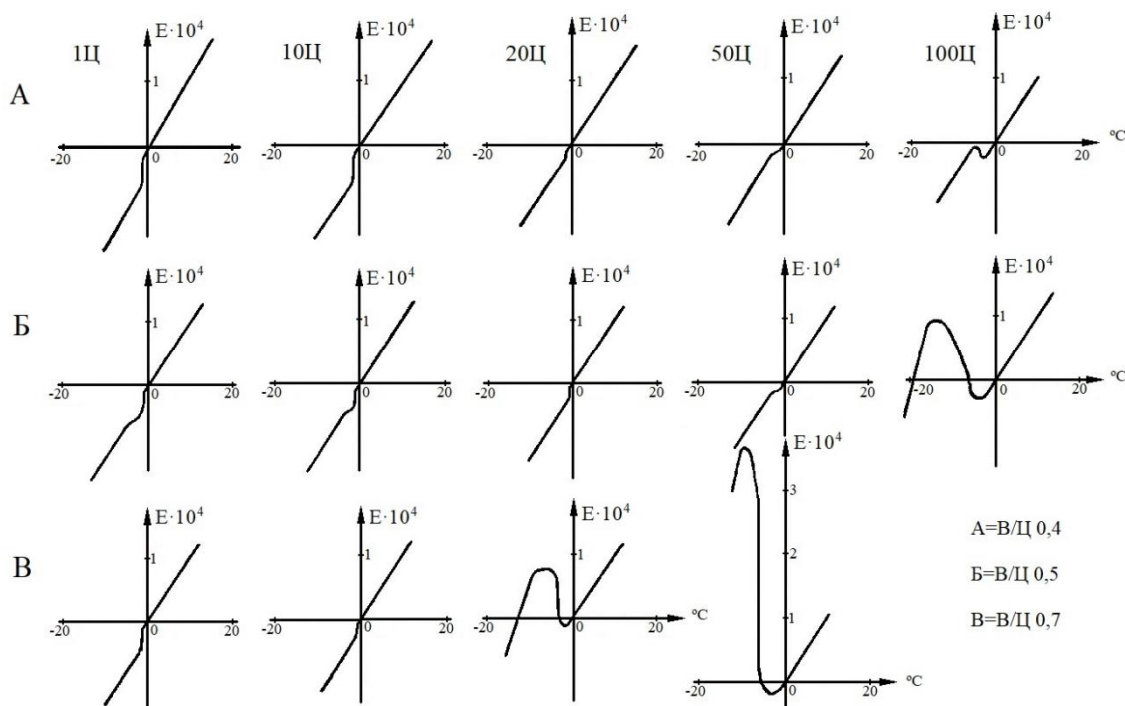


Рис. 2. Деформации образцов песчаного бетона в процессе замораживания после различного числа циклов

Таким образом, цементный гель полностью переродился при циклическом замораживании, и для обеспечения высокой морозостойкости бетона необходимо не только высокое содержание гелевидной структурной составляющей, но и обеспечение её сохранности в условиях циклического воздействия. Увеличение объёма пластической структурной составляющей в композитном материале уменьшает концентрацию напряжений и повышает трещиностойкость бетона.

В связи с переходом геля и микрокапилляров в разряд макропор, с увеличением числа циклов замораживания и оттаивания, размеры пор цементного камня увеличиваются. Если размер пор в цементном камне после первого цикла был не более 2 нм, то после 50 или 100 циклов замораживания и оттаивания наличие льда фиксировалось при температуре  $-4^{\circ}\text{C}$ , что зависит от В/Ц [19, 20]. Таким образом, дилатометрические измерения позволяют оценить скорость протекания процесса старения цементного геля при циклическом замораживании, начало льдообразования фиксирует момент исчерпания долговечности бетона, выраженный в циклах замораживания и оттаивания.

Циклическое замораживание уменьшает содержание гидроксида кальция и потери при прокаливании в цементном камне при всех условиях предварительного твердения. Наиболее интенсивно вымывается гидроксид кальция из пропаренного портландцементного камня вследствие его повышенной пористости.

По ГОСТ 31384 долговечность бетона оценивается по морозостойкости и диффузионной проницаемости. Для высокофункциональных бетонов с низкими В/Ц характерно отсутствие микро- и макрокапилляров, а разрушении их при циклическом замораживании происходит вследствие перекристаллизации первоначальных гидратных фаз. Следовательно, обеспечение морозостойкости бетона железобетонных конструкций связано не только с характеристиками пористости – размерами и объёмом пор, соотношением открытой и замкнутой пористости, но и с поведением цементного геля, а также с протеканием коррозии выщелачивания.

Для выявления механизма старения цементного геля нами [18] проводились исследования микроструктуры продуктов гидратации суспен-

зии  $\beta\text{C}_2\text{S}$  методами спектрального, рентгеновского, термического анализ под влиянием различных воздействий:

- При температуре  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  суспензия гидратирует с образованием C-S-H (1) и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Увеличение содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с выше 1 % по массе вызывает повышение основности первоначальных гидросиликатов и увеличение их закристаллизованности. Этот процесс преобразования гелеобразных гидросиликатных фаз А.В. Волженский назвал старением цементного геля кото-

рые проходит с изменением удельной поверхностью гидратных фаз при увеличении концентрации портландита (рис. 3).

- При циклическом замораживании до  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе с оттаиванием в воде ускоряется накопление портландита суспензии  $\beta\text{C}_2\text{S}$  который стимулирует изменение первичных гидратов.

- Замораживание при  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  наибольшей мере способствует увеличению скорости перекристаллизации первоначальных гидратных фаз.

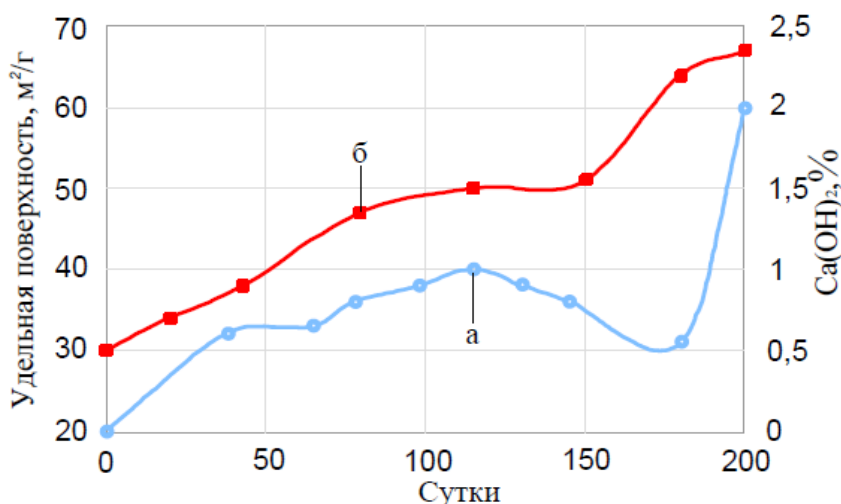


Рис. 3. Изменение количества свободной извести при длительном выдерживании суспензии  $\beta\text{2CaOSiO}_2$  в комнатных условиях, а) – содержание свободного гидроксида кальция, б) – изменение удельной поверхности

Для ускоренного определения долговечности бетона наиболее приемлемым является третий метод испытания морозостойкости бетона (ГОСТ 10060-2012), который обеспечивает наиболее интенсивное воздействие на бетон. Это вызвано тем, что испытываемые образцы насыщаются 5 % раствором поваренной соли, а также

замораживают и оттаивают, погруженными в этот раствор в кювете. Под действием криогенной контракции поддерживается высокий уровень насыщения образцов бетона, а наличие растворенной соли приводит к льдообразованию в широком диапазоне отрицательных температур, что видно из рис. 4.

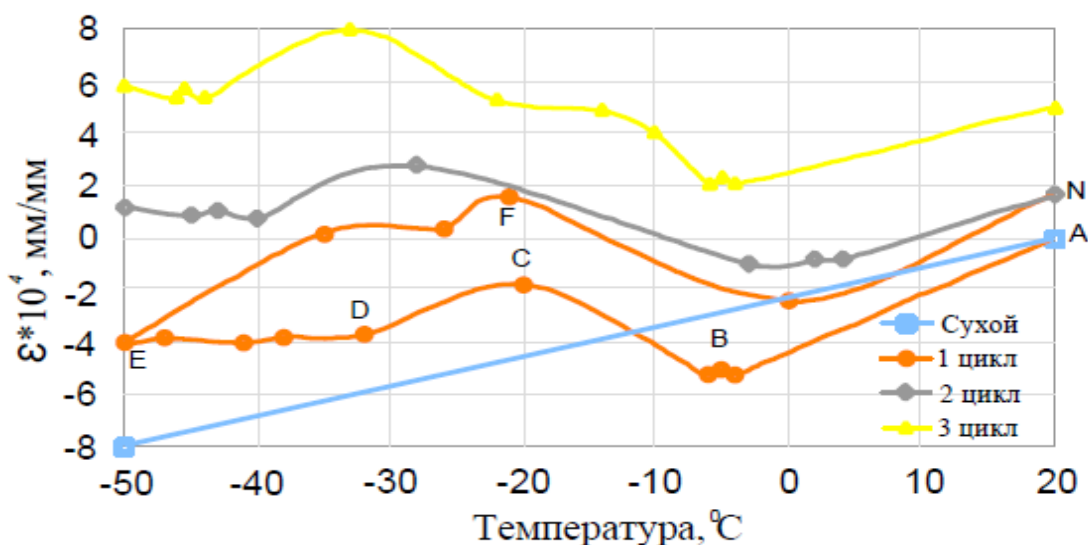


Рис. 4. Относительные деформации образца бетона, насыщенного и замораживаемого в 5 % растворе хлорида натрия

В растворе хлорида натрия первое замораживание образцов бетона приводит к небольшой деформации образцов (точка В) при температуре  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Понижение температура до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  вызывает расширение образца до точки С вследствие льдообразования макрокапилляров. Большая протяжённость этого участка, вероятно, вызвана образованием пресного льда с увеличением концентрации соли в незамёрзшем растворе, из которого вымерзает часть воды при более низкой температуре и так до температуры криогидратной точки, при которой образуется лёд и кристаллогидраты поваренной соли. С увеличением числа циклических замораживаний этот участок увеличивается, что объясняется увеличением размеров микрокапилляров [8, 21].

На участке CD размер льда в порах бетона уменьшается из-за более высокого значения ко-

эффициента сжатия льда. На участке DE в микрокапиллярах образуется лёд. При нагревании от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходят интенсивные деформации расширения образца бетона с последующим таянием части льда в микро- и макрокапиллярах.

С увеличением числа циклических замораживаний первоначальный процесс сглаживается. Это вероятно, вызвано тем, что размеры макро- и микрокапилляров приобретают непрерывную величину, в результате чего при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  на третьем цикле происходит образование льда с расширением образца до  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем образец уменьшает деформации до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  вследствие температурного деформирования льда и от  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  величина деформации практически неизменна.

Таблица 3

**Предложения по требованиям к долговечности бетона конструкций, работающих в условиях знакопеременных температур**

| Условия работы железобетонных конструкций  | Расчётная зимняя температура наружного воздуха, $^{\circ}\text{C}$ | Количество циклов по 3 методу ГОСТ 10060-2012 |     |     | Долговечность, год/цикл |
|--|--|---|-----|-----|-------------------------|
|  |  | для жбк степени ответственности по ГОСТ 27751 |     |     |                         |
|  |  | 1   | II  | III |                         |
| 1. Переменное замораживание и оттаивание<br>а) в водонасыщенном состоянии при действии морской и минерализованной воды (приливная зона, действие соленых брызг, волн и т.п.) | Ниже $-40$   | 200   | 150 | 100 | 1                       |
|  | Ниже $-20$ до $-40$ вкл  | 150   | 100 | 75  | 2                       |
|  | Ниже $-5$ до $-20$ вкл   | 100   | 75  | 50  | 3                       |
|  | $-5$ и выше  | 10  | 8   | 6   | 20                      |
| б) в водонасыщенном состоянии (например жбк, расположенные в сезоннооттаивающем слое грунта в районах вечной мерзлоты)   | Ниже $-40$   | 50  | 30  | 15  | 5                       |
|  | Ниже $-20$ до $-40$ вкл  | 30  | 15  | 8   | 10                      |
|  | Ниже $-5$ до $-20$ вкл   | 15  | 8   | 6   | 20                      |
|  | $-5$ и выше  | 8   | 5   | 4   | 40                      |
| в) в условиях эпизодического водонасыщения (например, надземные конструкции постоянно подвергающиеся атмосферным воздействиям)   | Ниже $-40$   | 15  | 8   | 6   | 20                      |
|  | Ниже $-20$ до $-40$ вкл  | 10  | 7   | 5   | 25                      |
|  | Ниже $-5$ до $-20$ вкл   | 7   | 5   | 3   | 30                      |
|  | $-5$ и выше  | 5   | 3   | 2   | 40                      |
| г) в условиях воздушно-влажного состояния при отсутствии водонасыщения (например жбк подвергающиеся воздействию окружающего воздуха под крышей)                              | Ниже $-40$   | 10  | 8   | 6   | 20                      |
|  | Ниже $-20$ до $-40$ вкл  | 8   | 6   | 5   | 25                      |
|  | Ниже $-5$ до $-20$ вкл   | 6   | 4   | 3   | 30                      |
|  | $-5$ и выше  | 4   | 3   | 2   | 40                      |
| 2. возможно эпизодическое воздействие температуры $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (например жбк в грунте или под водой)   | Ниже $-40$   | 10  | 8   | 6   | 20                      |
|  | Ниже $-20$ до $-40$ вкл  | 8   | 6   | 5   | 25                      |
|  | Ниже $-5$ до $-20$ вкл   | 6   | 4   | 3   | 30                      |
|  | $-5$ и выше  | 4   | 3   | 2   | 40                      |

По ГОСТ 31384 основными факторами долговечности является морозостойкость и диффузионная проницаемость, которые напрямую зависят от содержания цементного геля.

**Выводы.**

1. Для железобетонных конструкций, работающих в условиях знакопеременных температур, степень агрессивности среды определяется

зимней температурой воздуха, степенью насыщения и уровнем минерализации жидкой фазы, насыщающей бетон.

2. Отечественные и зарубежные нормативные документы регламентируют мероприятия по повышению стойкости бетона, направленные на увеличение плотности при ограниченном количестве допускаемых разновидностей цемента в условиях эксплуатации XD-3, XS-3 и XF-4.

3. Основной характеристикой долговечности бетонных и железобетонных конструкций чаще всего является морозостойкость бетона, которая даже при ускоренных испытаниях требует значительное время.

4. Важным показателем долговечности бетона является стабильность цементного геля при циклических воздействиях. Количество циклов замораживания и оттаивания, при котором происходит огрубление структуры гидратных фаз цементного камня, может служить критерием долговечности бетона.

5. Механизм старения цементного геля связан с повышением его основности вследствие поглощения извести первоначально образовавшимися гидросиликатами кальция. Этот процесс протекает при комнатных условиях, ускоряется при циклическом замораживании и особенно при низкотемпературном  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  испытании.

6. Пуццоланизация и водоредуцирование уменьшают содержание свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до 2–5 % по массе, повышается содержание пластичного компонента в бетоне, снижается уровень концентрации напряжений, что повышает долговечность бетона.

7. Наиболее ускоренным методом оценки долговечности бетона является испытание морозостойкости при температуре замораживания образцов  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Испытываемые образцы насыщаются 5 % раствором поваренной соли, а также замораживают и оттаивают, погруженными в этот раствор в кювете.

8. Связь долговечности и морозостойкости бетона оценивается по степени насыщения жидкой фазой, ее минерализации и температуре замораживания.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry. Springer Science+Business Media, 2014. 700p
2. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: МИКХиС, 2007. 304 с.
3. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Минеральные вяжущие вещества.

Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. Часть 1. Справ. Под ред. П.Г. Комохова. СПб: НПО "Профессионал", 2007. 135 с.

4. Горчаков Г.И., Орендлихер Л.П., Савин В.И. Состав, структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1970. 144 с.

5. Fagerlund G. Frost Destruction of Concrete – A Study of the Validity of Different Mechanisms. Nordic Concrete Research. 2018. № 58. Pp. 35–54, doi:<http://dx.doi.org/10.2478/ncr-2018-0003>.

6. An M., Wang Y., Yu Z. Damage mechanisms of ultra-high-performance concrete under freeze-thaw cycling in salt solution considering the effect of rehydration. Construction and Building Materials. 2019. № 198. Pp. 546–552, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.175>.

7. Pauers T.C. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. Proc ACJ. 1945. № 41. Pp. 245–272.

8. Трофимов Б.Я. Основы повышения морозостойкости тяжелого бетона. Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2015. №40. С. 58–75.

9. Gartner E., Maruyama I., Chen J. A new model of C-S-H phase formed during the hydration of Portland Cement. Cement and Concrete Research. 2017. № 97. Pp. 95–106.

10. Штарк И. Гидратация цемента и микроструктура бетона. Цемент и его применение. 2011. №2. С.90–94.

11. Jun Liu, Yau Li, Peng Ouyang, Yuonguan Yang. Hydration of the silica-fume - Portland cement binary system at lower temperature. Construction and Building Materials. 2015. № 93. Pp. 919–925.

12. Zhung Z., Zhung B, Yan P. Hydration and microstructures of concrete containing raw or densified silica fume at different curing temperatures. Construction and Building Materials. 2016. № 121. Pp. 483–490.

13. Kusiellova E., Zemlicka M., Bartonickova E., Palou M.T. The correlation between porosity and mechanical properties of multicomponent systems consisting of Portland cement-slag-silica fume-metakaolin. Construction and Building Materials. 2017. № 135. Pp. 306–314.

14. Jun Liu, Yau Li, Peng Ouyang, Yuonguan Yang. Hydration of the silica-fume - Portland cement binary system at lower temperature. Construction and Building Materials. 2015. № 93. Pp. 919–925.

15. Sun J., Shi Hu, Xu Z., Li W., Shen X. Effects of sintetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration. Construction and Building Materials. 2017. № 140. Pp. 282–292.

16. Durecovic A., Tkalcic-Ciboci B. Cement past of low water to solid ratio: An investigation of the polymerization of silicate anions in the presence



of a superplasticizer and silica fume. *Construction and Building Materials*. 2017. № 135. Pp. 306–314.

17. Courtial M., Noirfontain M-N., Dunstetter F., Signes-Frehei M., Mounanga P., Cherkaori K., Khelidj A. Effect of polycarboxylate and crushed quarts in UHPC: Microstructural investigation. *Construction and Building Materials*. 2013. №44. Pp. 699–705.

18. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Шулдяков К.В. Структурообразование гидратных фаз цемента при циклическом замораживании. *Строительство и экология: теория, практика, инновации. Сб. докладов 1 международной конференции. Челябинск, изд. "ПИРС" 2015. С. 168–175.*

*Информация об авторах*

**Трофимов Борис Яковлевич**, доктор технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы и изделия». E-mail: tbya@mail.ru. Южно-Уральский государственный университет (НИУ). Россия, 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76.

**Шулдяков Кирилл Владимирович**, старший преподаватель кафедры «Строительные материалы и изделия». E-mail: kirill-shuld@ya.ru. Южно-Уральский государственный университет (НИУ). Россия, 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76.

**Махмудов Азамджон Махмудович**, аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия». E-mail: azamsho.89@mail.ru. Южно-Уральский государственный университет (НИУ). Россия, 454080 Челябинск, проспект Ленина, 76.

*Поступила 23.12.2020 г.*

© Трофимов Б.Я., Шулдяков К.В., Махмудов А.М., 2021

***Trofimov B.Ya., Shuldyakov K.V., \*Makhmudov A.M.***

*South Ural State University (NRU)*

*\*E-mail: azamsho.89@mail.ru*

## INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE OF HYDRATE PHASES OF CEMENT STONE ON CONCRETE DURABILITY

**Abstract.** *One of the main problems in modern concrete science is the low durability of reinforced concrete structures and constructions, especially those located in harsh climatic conditions and saturated with marine or mineralized water. Existing standards guide designers and builders to increase the density of concrete with increasing degree of aggressive impact, as well as through cyclical freezing of concrete structures, which taken as the main indicator of durability, air entrainment is mandatory. The problem is not only the provision of high frost resistance of concrete, but also finding a method of controlling it, which takes a long time. The destruction of concrete during cyclical freezing occurs due to the formation of ice in the pores of concrete and as a result of temperature stresses in concrete with ice, as well as the washing out of portlandite and aging of the cement gel – the main structural element of hardened cement paste. This means that the durability of the concrete can be ensured by maintaining the finely dispersed structure of the hardened cement paste, preventing crystallization of the gel from external influences or increasing its basicity. It is shown that only water reduction and pozzolanization, which provides residual portlandite content in Portland cement concrete stone 2–5 % by weight ensure the achievement of increased durability of concrete, reinforced concrete structures and constructions. A method is proposed to assess the stability of hydrate phases as well as the relationship between the durability and frost resistance of concrete.*

**Keywords:** *structure of cement stone, pozzolanization, operating environment, frost resistance and durability of concrete.*

### REFERENCES

1. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry*. Springer Science+Business Media, 2014. 700 p.

2. Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. *Microscopy of cement production material [Mikroskopiya*

materialov cementnogo proizvodstva]. Moscow: MIKHiS, 2007. 304 p.

3. Krivorodov Yu.R., Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. Mineral binders [Mineral'nye vyazhushchie veshchestva]. Cements, concretes, building solutions and dry mixes. Part 1. Help. Edited by P.G. Komokhov. Saint Petersburg: NPO "Professional", 2007. 135 p.

4. Gorchakov G.I., Orentlikher L.P., Savin V.I. Composition, structure and properties of cement concretes [Sostav, struktura i svojstva cementnyh betonov]. Moscow: Stroyizdat, 1970. 144 p.

5. Fagerlund G. Frost Destruction of Concrete – A Study of the Validity of Different Mechanisms. Nordic Concrete Research. 2018. No. 58. Pp. 35–54, doi:http://dx.doi.org/10.2478/ncr-2018-0003.

6. An M., Wang Y., Yu Z. Damage mechanisms of ultra-high-performance concrete under freeze–thaw cycling in salt solution considering the effect of rehydration. Construction and Building Materials. 2019. No. 198. Pp. 546–552, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.175.

7. Pauers T.C. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. Proc ACJ. 1945. No. 41. Pp. 245–272.

8. Gartner E., Maruyama I., Chen J. A new model of C-S-H phase formed during the hydration of Portland Cement. Cement and Concrete Research. 2017. No. 97. Pp. 95–106.

9. Shtark I. Cement hydration and concrete microstructure [Gidratatsiya cementa i mikrostruktura betona]. Cement and its application. 2011. No. 2. Pp. 90–94.

10. Jun Liu, Yau Li, Peng Ouyang, Yuonguan Yang. Hydration of the silica-fume - Portland cement binary system at lower temperature. Construction and Building Materials. 2015. No. 93. Pp. 919–925.

11. Zhung Z., Zhung B., Yan P. Hydration and microstructures of concrete containing raw or densified silica fume at different curing temperatures. Construction and Building Materials. 2016. No. 121. Pp. 483–490.

12. Kusielova E., Zemlicka M., Bartonickova E., Palou M.T. The correlation between porosity and mechanical properties of multicomponent systems consisting of Portland cement-slag-silica fume-metakaolin. Construction and Building Materials. 2017. No. 135. Pp. 306–314.

13. Jun Liu, Yau Li, Peng Ouyang, Yuonguan Yang. Hydration of the silica-fume - Portland cement binary system at lower temperature. Construction and Building Materials. 2015. No. 93. Pp. 919–925.

14. Sun J., Shi Hu, Xu Z., Li W., Shen X. Effects of sintetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration. Construction and Building Materials. 2017. No. 140. Pp. 282–292.

15. Durecovic A., Tkalcić-Ciboci B. Cement past of low water to solid ratio: An investigation of the polimerization of silicate anions in the presence of a superplasticizer and silica fume. Construction and Building Materials. 2017. No. 135. Pp. 306–314.

16. Courtial M., Noirfontain M-N, Dunstetter F., Signes-Frehei M., Mounanga P., Cherkaoui K., Khelidj A. Effect of polycarboxylate and crushed quarts in UHPC: Microstructural investigation. Construction and Building Materials. 2013. No. 44. Pp. 699–705.

17. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Shuldyakov K.V. Structure formation of cement hydrate phases during cyclic freezing [Strukturoobrazovanie gidratnyh faz cementa pri ciklicheskom zamorazhivanii]. Construction and ecology: theory, practice, innovations. Sat. reports of the 1st international conference - Chelyabinsk, ed. "PIRS" 2015. Pp. 168–175.

18. Bakaev V.A., Kiselev V.F., Krasilnikov K.G. Lowering the melting temperature of water in the capillaries of a porous body [Ponizhenie temperatury plavleniya vody v kapillyarah poristogo tela]. DAN SSSR. 1959. Vol. 125. No. 4. Pp. 831–835.

19. Rio A. Approximation to the macromolecular description of the hydration process of tricalcium silicate [Priblizhenie k makromolekulyarnomu opisaniyu processa gidratatsii tryokhal'cievogo silikata]. Sixth Int. Congress on Chemistry of Cement, Vol. 2. book 1. M.: Stroyizdat. 1976. Pp. 145–157.

20. Trofimov B.Ya., Kramar L.Ya. Deformations and resistance of concrete during cyclic freezing [Deformatsii i stojkost' betona pri ciklicheskom zamorazhivkanii]. Construction materials. 2014. No. 8. Pp. 46–51.

21. Trofimov B.Ya. Fundamentals of increasing frost resistance of heavy concrete [Osnovy povysheniya morozostojkosti tyazhelogo betona]. Alitinform: Cement. Concrete. Dry mixes. 2015. No. 40. Pp. 58–75.

#### Information about the authors

**Trofimov, Boris Y.** DSc, Professor. E-mail: tbya@mail.ru. South Ural State University (NRU). Russia, 454080, Chelyabinsk, Lenin Avenue, 76.

**Shuldyakov, Kirill V.** Senior Lecturer. E-mail: kirill-shuld@ya.ru. South Ural State University (NRU). Russia, 454080, Chelyabinsk, Lenin Avenue, 76.

---

**Mahmudov, Azamjon M.** Postgraduate student. E-mail: azamsho.89@mail.ru. South Ural State University (NRU). Russia, 454080, Chelyabinsk, Lenin Avenue, 76.

---

*Received 23.12.2020*

**Для цитирования:**

Трофимов Б.Я., Шулдяков К.В., Махмудов А.М. Влияние на долговечность бетона микроструктуры гидратных фаз цементного камня // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 3. С. 8–18. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-3-8-18

**For citation:**

Trofimov B.Ya., Shuldyakov K.V., Makhmudov A.M. Influence of microstructure of hydrate phases of cement stone on concrete durability. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No. 3. Pp. 8–18. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-3-8-18