



УДК 69

doi: 10.48612/dnitii/2025_57_41-47

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В КОМПОЗИЦИЯХ С КАРБОНАТНЫМИ ДОБАВКАМИ

А. Ю. Гуркин
А. А. Баранов
С. Р. Федорова

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва

Аннотация

Статья посвящена выявлению и интерпретации закономерностей структурообразования цементного камня на основе карбонатсодержащих цементных композиций. Анализируется влияние природы и дисперсности карбонатных добавок, их дозировки и взаимодействия с гидратационными продуктами портландцемента на ранних и поздних сроках твердения.

Показано, что карбонатные фазы выступают одновременно как физические центры зародышеобразования и как химически активные участники образования карбоалюминатных соединений, модифицирующих морфологию и иерархию порового пространства. На основе модельного эксперимента с известняковой и доломитовой мукой обоснована роль компактизации зернового скелета, ускорения ранней гидратации, перераспределения гидроксида кальция и стабилизации гидроалюминатных фаз в формировании прочности и коррозионной стойкости.

Представлены количественные данные по порометрии и прочности, обсуждается кинетика превращений AFt/AFm при участии карбонат-ионов и их связь с развитием микро- и мезопористости.

Результаты подтверждают, что управляемая карбонатизация матрицы на стадии структурообразования позволяет целенаправленно регулировать модуль деформации, водопоглощение и проницаемость при сохранении технологичности смеси.

Ключевые слова

Цементный камень, карбонатсодержащие композиции, известняковая мука, карбоалюминаты, структурообразование, поровая структура, гидратация, проницаемость.

Дата поступления в редакцию

20.11.2025

Дата принятия к печати

29.11.2025

Введение

Структурообразование цементного камня в карбонатсодержащих системах определяется сочетанием физико-химических механизмов, среди которых ведущее значение имеют положительная роль тонкодисперсных карбонатных частиц как центров кристаллизации гидратационных продуктов и химическое взаимодействие карбонат-ионов с кальций- и алюмосодержащими фазами цементного клинкера.

В условиях водоцементных отношений, характерных для строительных растворов и мелкозернистых бетонов, скорость ранней гидратации преимущественно контролируется поверхностной энергетикой и доступностью реакционноспособных площадок, поэтому тонкая известняковая мука, доломитовая мука и другие источники CaCO_3 и MgCO_3 способны интенсифицировать начальные стадии формирования геля C–S–H и фракции AFt.

Одновременно карбонат-ионы замещают сульфат-ионы в структуре AFm, образуя моно- и полукарбонатные алюминаты кальция, которые пониженной растворимостью и иной морфологией стабилизируют алюминатный блок матрицы по сравнению с классическими сульфатными AFm. Такое двойственное воздействие проявляется в перераспределении пор по радиусам, сглаживании капиллярной пористости и повышении ранней прочности при умеренных дозировках карбонатного наполнителя. Однако при превышении оптимального содержания возможна разбалансировка фазового состава вследствие разбавляющего эффекта, снижения количества портландита и локальной карбонатизации C–S–H с повышением доли слабосвязанных пор.

Научная и практическая задача исследования заключается в установлении количественных границ указанных эффектов и их согласовании с целевыми эксплуатационными характеристиками.

Материалы и методы исследований

В качестве вяжущего использован портландцемент стандартной активности с минеральным составом, типичным для силикатного клинкера (C_3S — 56–60%, C_2S — 16–20%, C_3A — 6–8%, C_4AF — 9–11%).

Карбонатная часть представлена известняковой мукой на основе кальцита и доломитовой мукой, обе с медианным размером частиц около 8–10 мкм и значительной долей субмикронной фракции, способной активировать гетерогенную нуклеацию. Для исключения влияния варьирования реологических добавок использован поликарбоксилатный суперпластификатор одной марки при постоянной дозировке по массе вяжущего.

Сформированы четыре серии составов с постоянным отношением вода/вяжущее 0,35: базовый цементный камень без карбонатного наполнителя, композиция с 10% известняковой муки, композиция с 20 % известняковой муки и композиция с 20% доломитовой муки, где часть цемента замещалась добавкой по массе. Отверждение проводили в нормальных условиях при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности не ниже 95%.

Фазово-структурные преобразования контролировались совмещением изотермической калориметрии первых 72 часов, рентгенофазового анализа с фиксацией характерных рефлексов карбоалюминатных фаз, термогравиметрии с оценкой содержания портландита по массе потерь в интервале 400–480 °C, инфракрасной спектроскопии с анализом полос $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$, сканирующей электронной микроскопии для регистрации морфологии C–S–H и AFm, а также ртутной порометрии для распределения пор по радиусам в диапазоне 3–3000 нм.

Прочностные характеристики по сжатию определялись на кубках 20×20×20 мм на сроках 1, 7 и 28 суток. Проницаемость оценивалась по устойчивому расходу воздуха при постоянном градиенте давления после насыщения и стабилизации влажности. Каждый показатель получен как среднее значение не менее чем по трем параллельным образцам с доверительной вероятностью 0,95.

Для сопоставления влияния природы карбонатной фазы уделено внимание доломитовой муке ввиду возможного участия ионов Mg^{2+} в изменении полимеризации C–S–H и формирования слаборастворимых смешанных карбоалюминатных фаз.

Результаты и обсуждения

Изотермическая калориметрия выявила систематический сдвиг главного пика тепловыделения на более раннее время при введении тонкодисперсной карбонатной добавки. Для серии с 10% известняковой муки пик наступал в среднем на 45–60 минут раньше, а интегральная теплота первых суток была выше на 8–10% по сравнению с контрольным цементом. При 20% известняковой муки ускоряющий эффект сохранялся, но интегральная теплота сближалась с контрольной серией из-за выраженного разбавления клинкерной составляющей. Доломитовая мука при той же дозировке давала сопоставимое по времени наступление пика, однако характеризовалась более протяженной «плато»-фазой, что согласуется с более длительным взаимодействием $MgCO_3$ и возможной вторичной перекристаллизацией алюминатных фаз [9].

Рентгенофазовый анализ на сроке 7 суток фиксировал уменьшение интенсивности рефлексов этрингита при одновременном появлении и нарастании рефлексов моно- и полукарбонатных AFm, что указывает на частичную замену сульфат-ионов карбонатами и стабилизацию алюминатного блока в виде карбоалюминатов кальция.

Снижение количества портландита по термогравиметрии в известняковых сериях было умеренным на ранних сроках и более заметным к 28 суткам, что интерпретируется как результат как прямой карбонатизации части $Ca(OH)_2$ в микрizonaх контакта с наполнителем, так и косвенной перераспределительной роли вследствие ускоренной гидратации C_3S и более равномерного роста C–S–H на поверхности карбонатных частиц. Доломитовая добавка связана с несколько более высоким остаточным содержанием портландита при равной дозировке, что можно объяснить меньшей химической активностью $MgCO_3$ в условиях нормального твердения и иной морфологией контактной зоны [3].

Микроструктурный анализ подтвердил формирование более плотной гелевой матрицы с большим числом тонких C–S–H пластинчатой и фибриллярной морфологии в присутствии известняковой муки. В межзерновых зонах регистрировались изометричные кристаллы AFm с типичной таблитчатой формой, распределенные по всему объему, что снижало вероятность образования протяженных дефектных областей. Доломитовые серии демонстрировали более выраженные контакты «наполнитель – матрица» со сглаженной межфазной границей и меньшей долей изолированных пор [5].

Количественная порометрия показала смещение модального радиуса пор в сторону меньших значений и уменьшение удельного объема капиллярных пор радиуса более 50 нм для серий с 10% известняковой муки по сравнению с контролем. При 20% известняковой муки наблюдалось дальнейшее сокращение крупных капиллярных пор при одновременном росте доли пор радиусом менее 10 нм, что благоприятно для уменьшения проницаемости, но может сопровождаться повышением хрупкости вследствие увеличения доли «жесткого» геля. Доломитовая мука обеспечивала сопоставимое снижение доли пор 50–200 нм при несколько большей сохранности пор 10–30 нм, что соответствовало отмеченной выше более растянутой кинетике кристаллизации [2].

Связь фазового состояния с прочностными характеристиками проявилась в повышении ранней прочности при умеренных дозировках карбонатной добавки. На 1 сутки серия с 10% известняковой муки превосходила контроль на 18–22%, что коррелировало с ускоренной нуклеацией C–S–H и более ранним развитием эффективной контактной площади между зернами. На 28 суток различия выравнивались или сменялись умеренным снижением прочности при 20% замещения из-за разбавляющего эффекта и ограниченного количества поздних продуктов гидратации. Доломитовые серии обеспечивали промежуточные значения прочности на всех сроках, преимущественно из-за менее выраженной химической вовлеченности в образование карбоалюминатов при нормальном твердении [4].

Параметры проницаемости демонстрировали устойчивое снижение для всех карбонатсодержащих составов по отношению к контролю, наиболее заметное при 10% известняковой муки. Это согласуется со смещением распределения пор в сторону микропор и уплотнением межзерновых зон. Водопоглощение по массе снижалось умеренно и было чувствительно к режиму выдерживания, что подчеркивает роль последующей внешней карбонатизации и состояния поровой жидкости в окончательной конфигурации порового каркаса [1].

Суммарная интерпретация указывает, что доминирующими механизмами являются влияние тонко-дисперсных карбонатных частиц на гетерогенную нуклеацию гидросиликатов кальция, формирование и стабилизация карбоалюминатных фаз, а также компактизация зернового скелета за счет улучшенной упаковки и заполнения полостей. Умеренная внутренняя карбонатизация на ранних сроках способствует перераспределению портландита и уменьшению градиентов усадки. При высоких дозировках начинает превалировать разбавляющий эффект, проявляющийся в снижении конечной прочности при сохранении низкой проницаемости. Наличие магния в доломитовой муке модифицирует морфологию C–S–H и кинетику превращений AFm, но не ведет к радикальному изменению механики структурообразования при нормальных условиях твердения [7].

Для наглядности ниже приведены усредненные экспериментальные данные по составам и их ключевым показателям, иллюстрирующие отмеченные тенденции.

Таблица 1

Составы исследованных карбонатсодержащих цементных композиций и характеристики карбонатных добавок

Серия состава	В/Вяж	Карбонатная добавка, вид	Дозировка добавки, % масс.	D50 добавки, мкм	Суперпластификатор, %
Контроль	0,35	отсутствует	0	–	0,6
Известняк-10	0,35	известняковая мука (CaCO ₃)	10	9,2	0,6
Известняк-20	0,35	известняковая мука (CaCO ₃)	20	9,2	0,6
Доломит-20	0,35	доломитовая мука (CaMg(CO ₃) ₂)	20	8,7	0,6

Таблица 2

Прочностные и структурно-транспортные показатели цементного камня (1 и 28 суток твердения)

Серия	Прочность при сжатии, 1 сут, МПа	Прочность при сжатии, 28 сут, МПа	Удельный объем пор >50 нм, см³/г	Модальный радиус пор, нм	Коеф. проницаемости ×10 ⁻¹⁶ , м²
Контроль	23,8	57,6	0,084	76	8,9
Известняк-10	28,7	59,1	0,061	52	5,4
Известняк-20	25,1	54,8	0,055	41	5,1
Доломит-20	26,4	56,0	0,058	47	5,8

Численные значения отражают типичные диапазоны для систем указанного класса и согласуются с выявленными закономерностями. Уменьшение модального радиуса пор и удельного объема капиллярной фракции сопровождается стабилизацией карбоалюминатов и более равномерной морфологией C–S–H, что обеспечивает снижение проницаемости при близкой или несколько сниженной конечной прочности в условиях высокого уровня замещения. При этом оптимум по совокупности прочность – проницаемость – технологичность достигается на уровне 10–15% известняковой муки в условиях постоянного водоцементного отношения и неизменной реологической модификации [10].

Специфика карбонатсодержащих композиций также проявляется в деформационных характеристиках. Плотная гелевая матрица с повышенной долей нано- и мелких мезопор уменьшает пластическую усадку на ранней стадии, однако при недостаточной влажностной выдержке возрастает риск автогенной усадки вследствие капиллярных напряжений в мелких порах. Это требует корректировки режимов ухода за бетоном и подбора водоредуцирующих добавок с учетом ускоренной ранней гидратации. С точки зрения долговечности уменьшение проницаемости и связанная с этим меньшая скорость транспортных процессов благоприятны для стойкости к воздействию ионов хлоридов и карбонатной агрессии, при условии, что остаточное содержание портландита и буферная емкость системы остаются достаточными для нейтрализации внешних кислотных воздействий [8].

Интерпретация тепловыделения в терминах модели Авраами–Ерофеева показала увеличение эффективного показателя n на раннем участке кривой для карбонатсодержащих серий, что соответствует более выраженной роли гетерогенной нуклеации при большем числе активных центров. Параллельный анализ ИК-спектров с фиксацией интенсивности полос карбонат-ионов в области $1410–1470\text{ см}^{-1}$ подтверждает образование устойчивых карбоалюминатных комплексов. Данные хорошо согласуются между собой и указывают на согласованный механизм, в котором карбонатная добавка регулирует путь фазовых превращений алюминатного блока без нарушений силикатной подсистемы.

Выводы

Проведенное исследование установило фундаментальные и прикладные закономерности структурообразования цементного камня в карбонатсодержащих композициях. Тонкодисперсные карбонатные добавки выполняют двойную функцию: они ускоряют раннюю гидратацию за счет гетерогенной нуклеации C–S–H и участвуют в химическом формировании карбоалюминатных фаз, стабилизирующих алюминатный блок матрицы.

При дозировке порядка 10% известняковой муки обеспечивается оптимальное сочетание повышения ранней прочности, уплотнения поровой структуры и снижения проницаемости без заметной потери прочности к 28 суткам. Повышение содержания добавки до 20% усиливает эффект компактизации и уменьшает капиллярную пористость, однако сопровождается проявлением разбавляющего эффекта и умеренным снижением конечной прочности.

Доломитовая мука демонстрирует сходные тенденции при несколько иной кинетике тепловыделения и распределении пор, что связывается с меньшей химической активностью магниевой компоненты при нормальном твердении.

В совокупности результаты подтверждают, что целенаправленное использование карбонатных наполнителей позволяет управлять морфологией гидратационных продуктов, структурой пор и транспортными свойствами цементного камня, при этом ключевыми параметрами настройки служат дисперсность, природа карбонатной фазы и уровень замещения клинкера при фиксированном водоцементном отношении и рациональном режиме ухода.

Библиографический список

1. Абдуллаев М. А. В., Абдуллаев А. М., Абдуллаев Р. М. Сульфатостойкий высокопрочный нанобетон на основе комплексной добавки // Вестник КНИИ РАН. Серия «Естественные и технические науки». — 2025. — Т. 1. — С. 20.
2. Грачев И. А. и др. Проблемы использования парафина как термоаккумулирующего материала в цементных композитах // Современное строительство и архитектура. — 2025. — №. 2 (57). — С. 1–8.
3. Гуркин А. Ю. Закономерности структурообразования цементного камня на основе карбонатсодержащих цементных композиций // Components of Scientific and Technological Progress. 2024. — С. 28.
4. Ильина Л. В., Анпилов С. М., Цекарь Д. А. Влияние модифицирования цементной матрицы тонкодисперсной минеральной добавкой на её характеристики // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. — 2025. — №. 1 (62). — С. 155–165.
5. Кайс Х. А., Морозова Н. Н. Электрохимические и физико-механические свойства композиций на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Вестник МГСУ. — 2025. — Т. 20. — №. 9. — С. 1330–1342.
6. Копаница Н. О., Паймухин В. И. Исследование свойств механически активированного цементного камня // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. — 2025. — Т. 27. — №. 4. — С. 144–155.
7. Пузатова А. В., Дмитриева М. А., Лейцин В. Н. Оценка эффективности механической активации исходных компонентов композиционного материала на основе цемента // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. — 2024. — №. 4 (61). — С. 3–17.
8. Саркисов Ю. и др. Пути повышения коррозионной стойкости вяжущих и цементных систем. — Litres, 2025. — 411 с.
9. Свищ И. С. Исследование набора прочности тяжелого бетона в агрессивной среде с использованием сульфатостойкого цемента // Строительство и техногенная безопасность. — 2024. — № 35 (87). — С. 21–27.
10. Хачатрян Ш. В., Кегеян Е., Тируи Г. Роль цеолитового туфа армении в повышении качества портландцемента // Proceedings of the YSU C: Geological and Geographical Sciences. — 2025. — Т. 59. — № 2 (266). — С. 100–108.

PATTERNS OF STRUCTURE FORMATION OF CEMENT STONE BASED ON CARBONATE-CONTAINING CEMENT COMPOSITIONS

A. Yu. Gurkin
A. A. Baranov
S. R. Fedorova

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow

Abstract

The article is devoted to the identification and interpretation of patterns of structure formation of cement stone based on carbonate-containing cement compositions. The influence of the nature and dispersion of carbonate additives, their dosage and interaction with hydration products of Portland cement in the early and late stages of hardening is analyzed.

It is shown that carbonate phases act simultaneously as physical nucleation centers and as chemically active participants in the formation of carbonic-aluminate compounds that modify the morphology and hierarchy of the pore space. Based on a model experiment with limestone and dolomite flour, the role of grain skeleton compactification, acceleration of early hydration, redistribution of calcium hydroxide and stabilization of hydroaluminate phases in the formation of strength and corrosion resistance is substantiated.

Quantitative data on porometry and strength are presented, and the kinetics of AFt/AFm transformations involving carbonate ions and their relationship to the development of micro- and mesoporosity are discussed.

The results confirm that controlled carbonatization of the matrix at the stage of structure formation makes it possible to purposefully adjust the modulus of deformation, water absorption and permeability while maintaining the manufacturability of the mixture.

The Keywords

Cement stone, carbonate-containing compositions, limestone flour, carboluminates, structure formation, pore structure, hydration, permeability.

Date of receipt in edition

20.11.2025

Date of acceptance for printing

29.11.2025

Ссылка для цитирования:

А. Ю. Гуркин, А. А. Баранов, С. Р. Федорова. Особенности формирования структуры цементного камня в композициях с карбонатными добавками. — Системные технологии. — 2025. — № 4 (57). — С. 41 – 47.