

3. Ахвердов, И.Н. Механизм разрушения пористых материалов при насыщении их солями / И.Н. Ахвердов, И.В. Станиславская. – Минск : ДАН БССР, 1967. – Т. 11, № 4. – С. 320-323.
4. Иванов, Ф.М. Защита железобетонных транспортных сооружений от коррозии / Ф.М. Иванов. – М. : Транспорт, 1968. – 175 с.
5. Пуган, А.А. Оценка кристаллизационных давлений в пористых средах методом фотоупругости / А.А. Пуган, А.А. Барташевич // В кн. Методы исследований стойкости строительных материалов и конструкций. – Минск : Выш. шк., 1969. – С. 60-69.
6. Алексеев, С.Н., Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.
7. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
8. Шалимо, М.А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии / М.А. Шалимо. – Минск : Выш. шк., 1986. – 200 с.
9. Гузеев, Е.А. Расчет железобетонных конструкций с учетом кинетики коррозии бетона третьего вида / Е.А. Гузеев, Н.В. Савицкий // Сб. научн. трудов НИИЖБа. ; под общ. ред. С.Н. Алексеева. – М. : НИИЖБ Госстроя СССР, 1988. – С. 16-20.
10. Батяновский, Э.И. Влияние технологических факторов на проницаемость вибропрессованного бетона / Э.И. Батяновский, А.И. Бондарович, П.В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2006. – № 3 (6). – С.18-25.
11. Берг, О.Я. Высокопрочный бетон / О.Я. Берг, Е.Н. Щербаков, Г.Н. Писанко. – М. : Стройиздат, 1971. – 208 с.

УДК 666.972

Э.И. БАТЯНОВСКИЙ, Н.С. ГУРИНЕНКО, И.А. КОРТЯНОВИЧ, Д.А. МИХНЕВИЧ

## ТЕОРЕТИКО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОБАВОК – УСКОРИТЕЛЕЙ ТВЕРДЕНИЯ БЕТОНА

В статье рассмотрены возможные «механизмы» действия добавок-ускорителей твердения бетона. Приведены практические данные использования сульфата натрия в технологии бетона, показывающие эффективность его использования при реализации энергосберегающих технологий в производстве ЖБИ.

Вопросами использования различных добавок в целом и ускорителей твердения в частности и их влияния на структурообразование цементного бетона посвящено множество исследований и накоплено достаточно теоретических представлений о процессах, происходящих при взаимодействии клинкерных минералов с водой и веществом добавки, но, к сожалению, эта проблема, ввиду ее чрезвычайной сложности не решена окончательно и по ряду вопросов имеются разногласия.

Основным критерием эффективности добавок – ускорителей твердения в соответствии с СТБ 1112 является повышение прочности бетона на 20% и более в возрасте 1 суток нормального твердения и на 30% и более в возрасте 2 суток при температуре плюс  $(5 \pm 2)$  °С. Нормативный документ, который бы классифицировал добавки-ускорители твердения по «механизму» их действия в твердеющем цементе отсутствует. Наиболее широко в странах СНГ известна классификация, предложенная Ратиновым – Розенбергом [1, 2], согласно которой добавки разделяются на четыре класса:

1-й – добавки, изменяющие растворимость минеральных вяжущих материалов и не вступающие с ними в химические реакции;

2-й – добавки, реагирующие с вяжущими с образованием труднорастворимых или малодиссоциированных комплексных соединений;

3-й – добавки – готовые центры кристаллизации («затравки»);

4-й – органические поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные к адсорбции на поверхности твердой фазы.

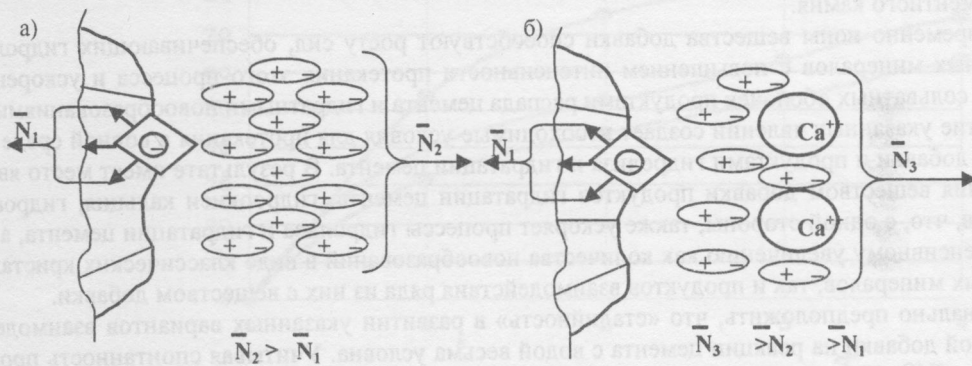
В отношении природы эффективности добавок 1, 2 и 3 классов, проявляющейся в повышении темпа роста прочности цементного бетона, существуют различные гипотезы.

Ряд исследователей [3, 4] считают, что основной эффект добавок-ускорителей основан на явлении «*пептизации*» цементных флоккул. Вследствие различных причин (наличие разноименных зарядов на поверхности частиц тонко измельченного цемента, разной дисперсности частиц, сорбции ими паров воды из воздуха, слеживания) мелкие частицы объединяются в агрегаты (флокулы). Самопроизвольная дезагрегация цементных флоккул под воздействием молекул воды развивается благодаря возникновению отталкивающих (расклинивающий эффект) усилий тонких пленок жидкости при смачивании поверхности контактирующих частиц вяжущего. В результате в устье таких «трещин» формируются пленки жидкости, переходящие в монослой из ориентированных молекул воды, возникает усилие взаимного отталкивания одноименно заряженных поверхностей ее пленок («эффект Ребиндера») [5, 6].

Присутствие в воде затворения ионов ряда химических веществ, являющимися ускорителями твердения бетона, значительно повышает усилие отталкивания одноименно заряженных пленок жидкости, адсорбированной поверхностью зерен цемента, составляющих флокулу, что проявляется в интенсивности развития процесса их распада, т.е. «пептизации» и, как следствие, сопровождается вовлечением в реакцию с водой дополнительной поверхности вяжущего, интенсивнее развиваются процессы гидратации, и в единице объема реагирующей системы «цемент-вода» возникает большее количество новообразований, чем в бетоне без добавки. Эти явления, а также вызываемое ими перераспределение воды, способствуют утоньшению сольватных оболочек, ускоренному заполнению их продуктами гидратации и, в результате, формируется более однородная и плотная коагуляционная структура цементного теста (геля), а на этом фоне – и кристаллогидратная структура цементного камня. Повышается темп роста прочности бетона, его плотность и прочность в проектном возрасте.

Вероятен «механизм» физико-химического действия добавок за счет роста «ионной» силы раствора в их присутствии. Так, в водной среде добавки-ускорители твердения образуют истинные растворы, распадаясь на составляющие ионы (например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}^{++} + \text{SO}_4^{-}$ ). Обладая значительным энергетическим, и, соответственно, адсорбционным потенциалом ионы вещества добавки способны энергично проникать с молекулами воды в адсорбционные слои жидкости, в зону ее контакта с поверхностью вяжущего. Вследствие значительно большего, чем у молекул воды, собственного энергетического поля их присутствие приводит к росту сил, обеспечивающих растворение (гидратацию) ионов клинкерных минералов и интенсифицирует этот процесс, что может быть наглядно интерпретировано изменениями в схеме взаимодействия цемента с водой, как растворителем в виде рисунка 1.

В свою очередь, повышение темпа растворения клинкерных минералов цемента в присутствии добавок будет способствовать ускоренному протеканию всех дальнейших процессов, приводящих к формированию коагуляционной структуры цементного теста (геля), т.е. к ускорению схватывания, формирования и упрочнения кристаллогидратной структуры, т.е. к ускорению твердения.



а) активный центр – вода; б) активный центр – раствор добавки  
Рисунок 1 – Схема взаимодействия на границе твердой фазы

Еще один вариант «механизма» ускорения твердения цемента связывают с развитием химических реакций в водной среде в присутствии вещества добавки, сопровождающихся образованием новых соединений.

Например, известны представления об эффекте ускорения за счет взаимодействия вещества добавок с наиболее быстро формирующимися новообразованиями в виде гидрата окиси кальция и кристаллов гидросульфатоалюмината кальция [5, 7 – 10]. В бетоне без добавок их образование приводит к некоторой стабилизации реагирующей системы цемент-вода, за счет формирования гелеобразной «пленки» у поверхности вяжущего. Введение электролитов, способных взаимодействовать с гидросульфатоалюминатом, препятствует ее образованию и уплотнению, чем обеспечивает ускоренное протекание гидратационного процесса. Связывание же  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  веществом добавки понижает щелочность жидкости и катализирует процесс гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  цемента [11].

Так же добавки – электролиты способны взаимодействовать с гидратными новообразованиями кальция и алюмоферритов, в результате которого образуются вторичные и двойные соли, уплотняющие коагуляционную структуру цементного теста (геля), а в конечном итоге – цементного камня. При этом возможно развитие процессов, как в виде реакций присоединения, так и в виде обменных.

Все больший интерес проявляется к механизму воздействия на гидратирующийся и твердеющий цемент «добавок-затравок», представляющих собой тонкодисперсную твердую фазу, являющуюся подложкой, инициирующей ускорение образования новых фаз в цементном геле, т.е. снижающих энергетический порог начала образования кристаллогидратов. В результате вокруг готовых (привнесенных в виде добавки) центров кристаллизации с меньшими потерями энергии в системе цемент – вода формируются микрокристаллы силикатов, что способствует ускоренному росту прочности бетона. Эффект применения данного типа добавок (например, микрокремнезема) основывается на том, что образование и формирование новых фаз из водного раствора является энергетически невыгодным (затратным) процессом [1,2]. Его развитие может быть инициировано введением го-



товых «центров» кристаллизации, обладающих средством по отношению к реагирующему с водой вяжущему веществу. Кроме этого эффекта аморфный кремнезем, реагируя с гидроксидом кальция образуя прочные водостойкие гидросиликаты, что в итоге уплотняет и упрочняет структуру цементного камня.

Вышеизложенные представления о механизмах действия ускорителей твердения широко освещены в научной литературе, причем каждый автор отстаивает свою точку зрения и считает ее единственно верной. Будь то ускорение за счет эффекта «пептизации» либо связывание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с эффектом ускорения растворения  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , или – реакции с алюминатами и ферритами с образованием сложных солей – соединений при повышении плотности, прочности и стойкости к воздействиям структуры цементного камня или других отдельно взятых вариантов физико-химического воздействия вещества добавки-ускорителя на кинетику взаимодействия твердеющего цемента с водой представляются нам не продуктивными.

На наш взгляд более рациональны представления о влиянии добавок-ускорителей твердения как о комплексном процессе, в котором сочетается множество форм воздействия, включая все приведенные ранее эффекты: пептизацию, повышение растворимости клинкерных минералов, уплотнение за счет образования новых фаз в совокупности. При этом превалирующий эффект связан со свойствами химического вещества конкретной добавки, что по существу показано в работах Ратинова - Розенберг [1, 2].

Общая схема действия добавок-ускорителей твердения связана со временем развития реакций в системе «цемент – вода» и может характеризоваться определенными стадиями.

Поскольку такие добавки являются электролитами, то в водной среде они образуют истинные растворы, распадаясь на составляющие ионы. На начальной стадии процесса ионы вещества добавки, обладающие значительным энергетическим потенциалом, способны проникать с молекулами воды в адсорбционные слои жидкости, в зону ее контакта с поверхностью вяжущего. Вследствие значительно большего, чем у молекул воды собственного энергетического поля, присутствие таких ионов приводит к росту сил, обеспечивающих проявление эффекта «пептизации» цементных флокул с «обводнением» дополнительных реакционноспособных поверхностей вяжущего и следствиями в виде перераспределения воды в системе, количества новообразований, плотности и прочности цементного камня.

Одновременно ионы вещества добавки способствуют росту сил, обеспечивающих гидролиз и гидратацию клинкерных минералов с повышением интенсивности протекания этого процесса и ускорением процесса «заполнения» сольватных оболочек продуктами распада цемента и гидратными новообразованиями.

Развитие указанных явлений создает необходимые условия для протекания в водной среде реакций между веществом добавки и продуктами гидролиза и гидратации цемента. В результате имеет место явление частичного связывания веществом добавки продуктов гидратации цемента: гидроокиси кальция, гидроалюминатов и гидроферритов, что, с одной стороны, также ускоряет процессы гидролиза и гидратации цемента, а с другой способствует интенсивному увеличению как количества новообразований в виде классических кристаллогидратных фаз клинкерных минералов, так и продуктов взаимодействия ряда из них с веществом добавки.

Рационально предположить, что «стадийность» в развитии указанных вариантов взаимодействия вещества химической добавки на реакции цемента с водой весьма условна. Учитывая спонтанность процессов гидролиза – гидратации цемента очевидно одновременное проявление всех отмеченных аспектов взаимодействия добавки на их развитие во времени.

Вместе с тем можно допустить, что эффективность явлений «пептизации» цементных флокул и повышения растворимости клинкерных минералов в наибольшей мере будет относиться к начальному периоду твердения цемента (бетона), так как они «подготавливают» условия для развития реакций с образованием новых фаз.

Данные теоретические представления об эффективности действия ускорителей твердения можно подтвердить результатами исследований, которые выполнялись на кафедре «ТБиСМ» БНТУ начиная с 1995г.

Эффективность использования ускорителей подтверждается приведенными зависимостями (рисунок 2 – 5).

Анализируя приведенные зависимости (рисунок 2, 3) можно резюмировать, что использование СН при беспрогревной технологии производства ЖБИ дает возможность обеспечения достижения 50 % прочности от проектной до 24 ч для  $t \sim 18...22^\circ\text{C}$ ; до 36...48 ч для  $t \sim 12...15^\circ\text{C}$ ; увеличивается до 48...72 ч для  $t \sim 5...8^\circ\text{C}$ . За этот период бетон набирает прочность, достаточную для бездефектной распалубки бетонных и железобетонных (без предварительного напряжения арматуры) изделий.

Передаточную прочность в 70 % и более от проектной для преднапряженных ЖБИ для указанных значений температуры среды твердения и бетона (начальной), он приобретает соответственно за время выдержки 36...48 ч; 3...3,5 сут. и 4...5 сут. (для  $t \sim 5...8^\circ\text{C}$ ).

Использование малоэнергоемкой технологии (с подводом тепла) (рисунок 4, 5) обеспечивает достижение прочности бетона в 50...60 % от проектной через 8...10 ч и более 70 % за 12...14 ч термостатического твердения в тепловом агрегате при начальном разогреве бетона до 30...50 °С.

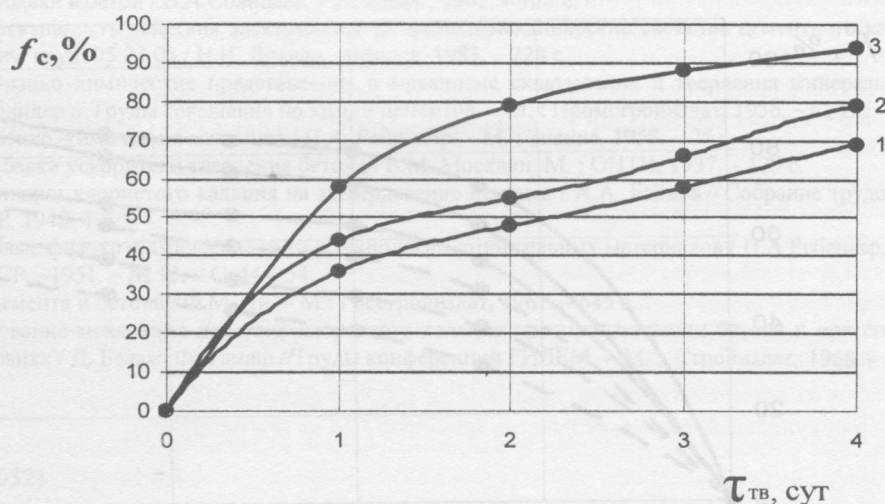


Рисунок 2 – Кинетика роста прочности бетона класса С16/20 (жесткая смесь) на цементе М400, 1 группы эффективно-сти с добавкой 1 % СН; 1, 2, 3 для температуры среды:  $t_{нв} = 5...8; 12...15$  и  $18...22^{\circ}\text{C}$ , соответственно

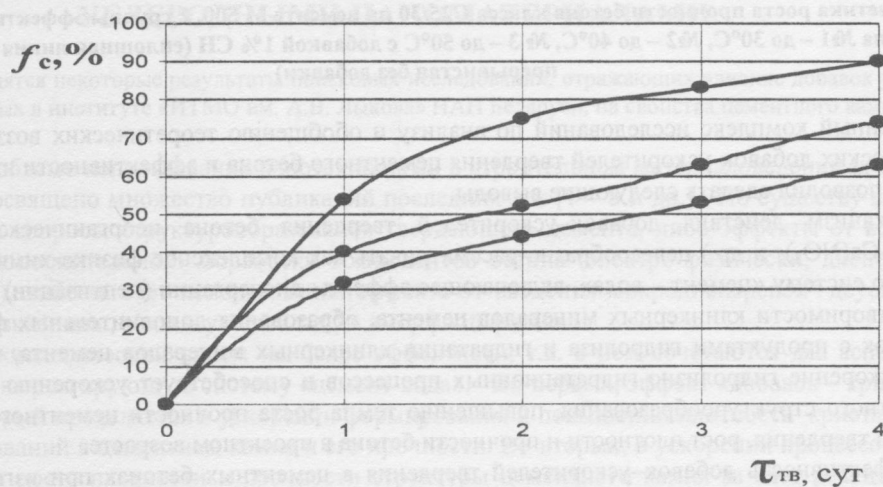


Рисунок 3 – Кинетика роста прочности бетона класса С16/20 (пластичная смесь) на цементе М400, 1 группы эффек-тивности с добавкой 1 % СН; 1, 2, 3 для температуры среды:  $t_{нв} = 5...8; 12...15$  и  $18...22^{\circ}\text{C}$ , соответственно

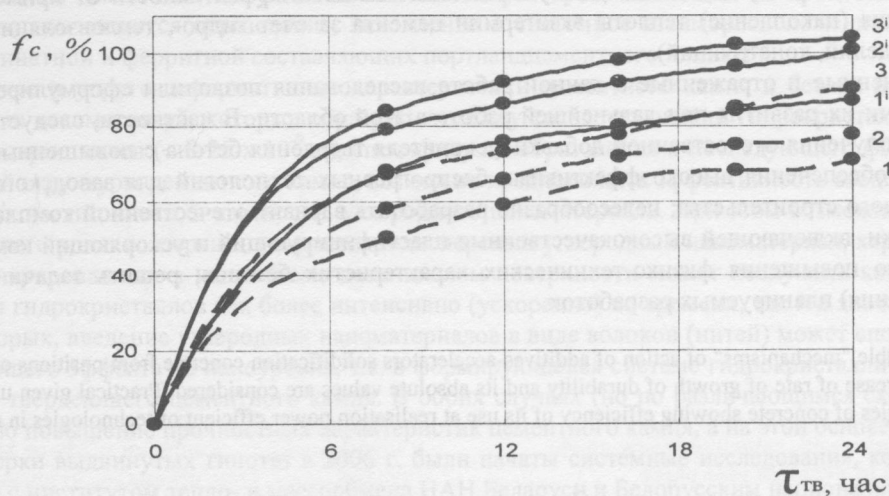


Рисунок 4 – Кинетика роста прочности бетона класса С25/30 на цементе М 500, 1 группы эффективности цемента при разогреве бетона №1 – до  $30^{\circ}\text{C}$ , №2 – до  $40^{\circ}\text{C}$ , №3 – до  $50^{\circ}\text{C}$  с добавкой 1% СН (сплошная линия с добавкой 1% СН, прерывистая без добавки), 2 группы эффективности цемента при разогреве бетона



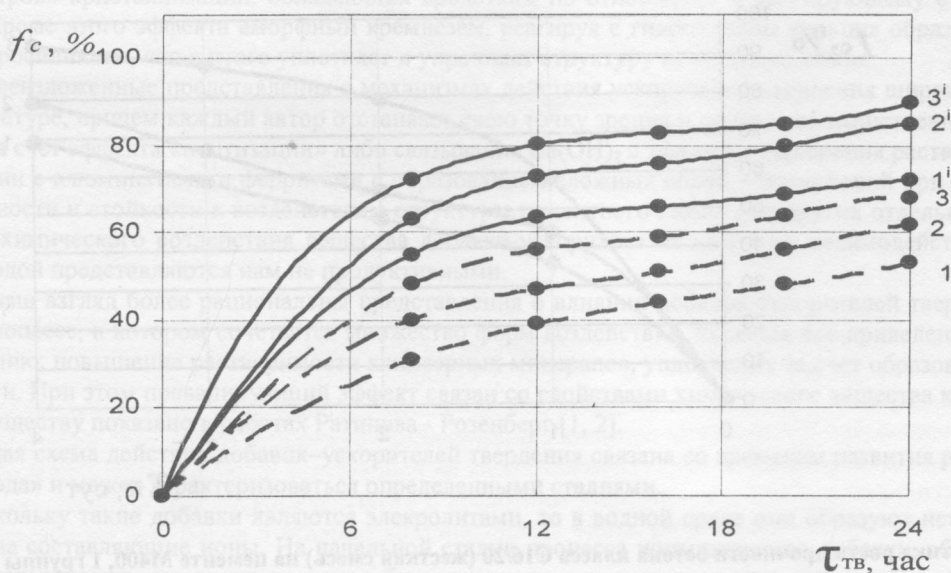


Рисунок 5 — Кинетика роста прочности бетона класса C25/30 на цементе М 500, 2 группы эффективности цемента при разогреве бетона №1 — до 30°C, №2 — до 40°C, №3 — до 50°C с добавкой 1% СН (сплошная линия с добавкой 1% СН, прерывистая без добавки)

Проведенный комплекс исследований по анализу и обобщению теоретических воззрений на механизм действия химических добавок-ускорителей твердения цементного бетона и эффективности их применения в технологии бетона позволил сделать следующие выводы.

1. Механизм действия добавок-ускорителей твердения бетона неорганического происхождения ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и др.) целесообразно рассматривать как комплексное физико-химическое воздействие на реагирующую систему «цемент — вода», включающее эффекты диспергации (пептизации) цементных флокул, повышения растворимости клинкерных минералов цемента, образования дополнительных фаз за счет реакций вещества добавок с продуктами гидролиза и гидратации клинкерных минералов цемента, что в совокупности обеспечивает ускорение гидролизно-гидратационных процессов и способствует ускорению коагуляционного и кристаллогидратного структурообразования, повышению темпа роста прочности цементного камня и бетона в начальные сроки твердения, рост плотности и прочности бетона в проектном возрасте.

2. Эффективность добавок-ускорителей твердения в цементных бетонах при изготовлении сборных бетонных и железобетонных изделий и возведении (устройстве) монолитных конструкций основывается на проявляемых ими эффектах, обеспечивающих ускоренный темп роста прочности бетона (как при температуре до 25...30°C, т.е. без подвода тепла, так и при разогреве до 40...50°C), а так же на эффекте экзотермии цемента. Установлено, что обязательным условием для получения максимальной эффективности от применения добавок является аккумуляция (накопление) теплоты экзотермии цемента за счет гидро-, теплоизоляции объема твердеющего бетона (изделий, конструкций).

3. Выполненные и отраженные в данной работе исследования позволили сформулировать основные направления и задачи их развития при дальнейшей работе в этой области. В частности, следует исследовать и решить проблему получения отечественной добавки-ускорителя твердения бетона с повышенным ускоряющим эффектом с целью обеспечения высокоэффективных беспрогретных технологий для заводского изготовления изделий и монолитного строительства; целесообразно разработать вариант отечественной комплексной высокоэффективной добавки, включающей высококачественные пластифицирующий и ускоряющий компоненты с дополнительной целью повышения физико-технических характеристик бетонов; решить задачи практического применения (внедрения) планируемых разработок.

In article possible "mechanisms" of action of additives-accelerators solidification concrete from positions of the complex approach to effects of increase of rate of growth of durability and its absolute values are considered. Practical given uses of sulphate of sodium in the technologies of concrete showing efficiency of its use at realisation power efficient of technologies in manufacture RCP are cited.

#### Список литературы

1. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. — М. : Стройиздат, 1969. — 200 с.
2. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. — М. : Стройиздат, 1989. — 188 с.

3. Солнцева, В.А. Добавки в бетон / В.А Солнцева. – Лениздат, 1965. – 108 с.
4. Довнар, Н.И. Эффективность действия электролитов на физико-механические свойства цементного камня и бетона: дис. ... канд. технич. наук: 05.23.05 / Н.И. Довнар. – Минск, 1983. – 228 с.
5. Ребиндер, П.А. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ / П.А. Ребиндер // Труды совещания по химии цементов. – М. : Промстройиздат, 1956. – С. 125 – 137.
6. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер. – М. : Знание, 1958. – 75 с.
7. Москвин, В.М. Добавки ускорители твердения бетона / В.М. Москвин. М. : ОНТИ, 1937. – 129 с.
8. Байков, А.А. О влиянии хлористого кальция на затвердевание цемента / А.А. Байков // Собрание трудов. – М.: Издательство АН СССР, 1948. Т.5.
9. Ребендер, П.А. Новые физико-химические пути в технологии строительных материалов / П.А Ребендер, Г.И. Логинов // Вестник АН СССР. –1951. – № 10. – С. 44 – 54.
10. Ли, Ф.М. Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли. – М.: Госстройиздат, 1961. – 645 с.
11. Белаж, Д. Исследование механизма действия хлористого кальция при пропаривании бетона и при его твердении в естественных условиях / Д. Белаж, Ф. Тамаш // Труды конференции РИЛЕМ. – М. : Стройиздат, 1968. – С. 23–26.

УДК 621.762; 691.002(032)

Э.И. БАТЯНОВСКИЙ, П.В.РЯБЧИКОВ, А.Н. СЛИЖЕВСКИЙ, Ю.Д. САМУЙЛОВ

## СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

В статье приводятся некоторые результаты поисковых исследований, отражающих влияние добавок углеродных наноматериалов, полученных в институте «ИТМО им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси, на свойства цементного камня.

**Введение.** Проблеме использования нанотехнологий в строительном материаловедении и, в частности, в технологии бетона, посвящено множество публикаций последних лет [1 – 8 и др.]. По существу в них рассматриваются либо общие вопросы структурообразования твердеющего цемента, либо эффекты от воздействия на этот процесс путем дополнительной обработки компонентов бетона (электро-физически, диспергированием, химико-активационно), либо за счет использования эффекта от введения микродисперсной двуокиси кремния (микрокремнезем, метакаолины, золы – уноса и т.д.) в аморфной форме.

Последний технологический прием наиболее эффективен, т.к. в нем сочетаются два аспекта дополнительного воздействия на реагирующую систему «цемент-вода». Во-первых, эффект «добавок – кристаллических затравок» [9, 10], который проявляется в ускорении формирования и повышении плотности кристаллогидратной структуры новообразований в цементном камне и его прочности. Во-вторых, в ускорении процессов гидролиза и гидратации цемента и росте плотности и прочности структуры цементного камня за счет реакции аморфного кремнезема с гидроокисью кальция, образующейся при гидратации алита и белита.

Следует отметить, что воздействие кремнеземо-содержащих добавок проявляется в форме «объемного» эффекта и обеспечивается при их дозировке 10-30% от массы цемента [11, 12].

Для бетонов на цементном вяжущем из множества факторов, влияющих на процессы становления их свойств, определяющим является образование, накопление и системное взаиморасположение гидрокристаллов силикатной, алюминатной и ферритной составляющих портландцементного клинкера.

Прочностные и упруго-деформативные характеристики цементного камня и бетона предопределяются уровнем энергии их взаимосвязей, которые образуются между соседствующими гидрокристаллами. Учитывая наноразмеры гидрокристаллов ( $\sim 8-25 \times 10^{-9}$  м), специфику их образования и последующего формирования гидрокристаллической структуры цементного камня, возможно предположить эффективность введения в такую систему твердофазных частиц иного, в частности, углеродного наноматериала. При этом возможно проявление эффективности двоякого рода: во-первых, ультрамикродисперсный углеродный наноматериал, характеризующийся огромным, концентрированным в нанобъеме потенциалом поверхности может послужить катализатором процесса образования гидрокристаллов как более интенсивно (ускоренно) во времени, так и в значительно большем количестве; во-вторых, введение углеродных наноматериалов в виде волокон (нитей) может способствовать проявлению армирующего эффекта на наноуровне, т.е. в формирующейся системе гидрокристаллических новообразований в объеме твердеющего цементного камня. В обоих случаях (но по различающимся схемам проявления эффекта) возможно повышение прочностных характеристик цементного камня, а на этой основе – бетона.

Для проверки выдвинутых гипотез в 2006 г. были начаты системные исследования, которые осуществляются совместно с институтом тепло- и массообмена НАН Беларуси и Белорусским национальным техническим университетом на базе кафедры «Технология бетона и строительные материалы» и ее научно-исследовательской лаборатории.