

Заключение. Предвидя вопрос о спросе на подобные модели и целесообразности работы с ними, в первую очередь огорчим рядовых потребителей: применение гидратационных моделей едва ли может быть им полезным, поскольку информация о составе добавок и минералогии цемента обычно имеется только у их производителей и, как правило, с необходимой в данном случае точностью не афишируется. Однако для самих производителей, заинтересованных в реализации своего продукта без проблем и без возможных последующих претензий со стороны потребителя, такой подход к оптимизации системы "цемент – добавка" может быть весьма полезен. Особенно учитывая то, что многие крупные компании предпочитают делать упор на реализацию добавок для бетонов и растворов либо в виде готовых сухих смесей, либо как минимум в комплекте с цементом. Других способов гарантировать то, что добавка действительно "будет работать", на сегодняшний день пока не придумано.

Еще одной, не менее привлекательной областью применения имитационных моделей, можно назвать деятельность инновационных исследовательских лабораторий, нацеленных на поиск способов управления свойствами бетона в присутствии добавок и разработку новых материалов. В качестве примера можно привести некоторые результаты собственных исследований расширяющегося цемента в сочетании с добавками, изменяющими кинетику его твердения (ускорителей, замедлителей). Исследования позволили четко обозначить те пути оптимизации системы "цемент – добавка", которые для данных условий были наиболее приемлемы. А именно, было установлено, что при использовании добавок, изменяющих кинетику твердения расширяющегося цемента наиболее простым, доступным и эффективным способом управлять прочностными и деформативными характеристиками системы является корректировка сульфатоалюминатной части цемента, то есть замена модификации гипса или добавление необходимых компонентов сульфатоалюминатного комплекса (гипса или алюминатов в зависимости от механизма действия добавки).

Подобная информация является весьма ценной отправной точкой при планировании дальнейших экспериментальных исследова-

ний, которыми, что очень важно отметить, пренебрегать, разумеется, не стоит, но правильно к ним подготовиться – очень важно.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory [электронный ресурс]/Режим доступа: <http://ciks.cbt.nist.gov>. – Дата доступа 01.03.2009.
2. Bentz, D.P. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [1] 3-21 (1997).
3. Bernard, O. Multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials / O. Bernard, F.J. Ulm, E.A. Lemarchand // *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003. – pp. 1293 – 1309.
4. Maekawa, K. Multi-scale Modeling of Concrete Performance. Integrated Material and Structural Mechanics / K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi // *Journal of Advanced Concrete Technology* Vol. 1, No.2, July 2003.
5. Wittmann, F.H. Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften von Beton (1977), Dt. Ausschluß für Stahlbeton Heft 290
6. Тур, В.В. Обобщенная модель собственных деформаций расширяющейся цементной системы / В.В. Тур, Н.В. Филимонова // *Строительная наука и техника*. – Минск, 2006. – № 1 – С. 32–41.
7. Тур, В.В. Моделирование структуры и свойств расширяющихся цементных систем / В.В. Тур, Н.В. Филимонова // *Материалы XIV Международного научно-практического семинара «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь»*, Минск, 14–16 июня 2006 г.: в 2 ч. – Минск, 2006. – Ч. 2. – С. 83–89.
8. Филимонова, Н.В. Приложения к расчету базовых параметров обобщенной модели расширяющейся цементной системы / Н.В. Филимонова, В.В. Тур // *Вестник БрГТУ*. – 2006. – № 1: *Строительство и архитектура*. – С. 23–40.
9. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг – Москва: Стройиздат, 1989. – 188 с.

25.02.10

PHILIMINOVA N.V. Modeling of processes maturing cement of systems at the presence of the additives

The concept of forecasting of parameters of structure and properties cement of systems is offered at the presence of the additives on base hydration of model structure of formation cement of a stone.

691.87

.

Введение. В связи с ежегодным ростом в Республике Беларусь потребности в строительных изделиях и конструкциях, изготавливаемых на основе цементного вяжущего, а также сокращением запасов традиционных сырьевых и энергетических ресурсов остро стоит проблема снижения материалоемкости и энергоемкости производства. Решение этой проблемы возможно при создании технологий производства, обеспечивающих получение строительных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками при минимальных расходах материальных и энергетических средств.

Основной различных цементных систем и, в первую очередь, современных высокопрочных бетонов являются цементы, теория твердения которых была изложена в трудах Ле-Шателье, В. Михаэлиса, А.А. Байкова. Дальнейшему развитию этой теории, равно как и технологиям производства цемента, а также методам их эффективного использования были посвящены труды многих ученых, среди которых

особо следует отметить работы профессоров В.Н. Юнга, В.А. Кинга, В.Ф. Журавлева, академиков П.П. Будникова П.А. Ребиндера, профессоров Ю.М. Бутта, А.Е. Шейкина, С.Д. Окорокова и других.

Экспериментально-теоретические основы использования органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) были заложены П.А. Ребиндером, доказавшим еще в двадцатые годы прошлого столетия, что воздействие их в относительно малых количествах на кристаллы и другие мелкодисперсные частицы может сильно понижать их прочность («эффект Ребиндера»), что впоследствии успешно применялось им к теории структурообразования цементного камня. В частности, им было доказано, что адсорбционное покрытие добавкой технических мыл зарождающихся кристалликов цементного камня сильно замедляет их рост, что способствует образованию значительно более мелкокристаллической, а следовательно, высокодисперсной структуры в единице его объема путем адсорбционного понижения прочности

Уласевич Вячеслав Прокофьевич, кандидат технических наук, профессор кафедры строительных конструкций Брестского государственного технического университета.

Якубовская Ольга Александровна, аспирант кафедры строительных конструкций Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

твердых тел, приводящего к пептизации (диспергированию) цементных флоккул (агрегатов). А поэтому способствующего увеличению реакционной поверхности вяжущего при его гидратации. Было замечено также, что адсорбирующаяся на новообразованных кристалликах пленка замедляет процессы твердения цементного камня, влияя тем самым на сроки его схватывания.

Среди химических веществ было научно обосновано также использование большого количества неорганических добавок (различные соли и их смеси), как ускоряющих процессы твердения цемента, так и влияющих на сроки его схватывания.

Существенный вклад в развитие теории гидратации и твердения цементных систем внесли исследования, выполненные отечественными и зарубежными учеными во второй половине двадцатого столетия. Среди них – работы И.Н. Ахвердова, Б.А. Крылова, В.Г. Батракова, Н.П. Блещика, В.С. Рамачандрана, Б.В. Ратинова и др., совместными усилиями которых разработан механизм управления свойствами структур, образуемых в суспензиях тонко дисперсными частицами новообразований, путем воздействия на них малых количеств добавок ПАВ, способных адсорбироваться на поверхности частиц из воды затворения. На их основе путем смешивания с минеральными веществами, являющимися ускорителями твердения цементного камня, разработаны многочисленные комплексные добавки. На основе их исследований разработан также комплекс нормативных документов, позволяющий при разработке органических и неорганических добавок в бетон определять область применения, оценивать их эффективность, классифицировать по предъявляемым к ним требованиям и др.

Добавки-модификаторы процессов гидратации и твердения цементных систем. В настоящее время установлен широкий круг химических веществ, различающихся природой, строением, механизмом действия в цементных системах, способных выполнять функции регуляторов скорости гидратации и твердения цементного камня и бетона. В связи с этим существуют различные классификации химических добавок. С точки зрения механизма действия добавок на процессы твердения минеральных вяжущих веществ, известна классификация, предложенная В.Б. Ратиновым и Т.И. Розенбергом [5]. Представляет интерес также разделение всех добавок-модификаторов, адсорбирующихся из водной среды поверхностями цементных частиц, на три характерные группы [6].

Первую группу добавок составляют органические ПАВ гидрофильного типа, адсорбция которых приводит к образованию тонкого покрытия, усиливающего адсорбционную связь молекул воды с поверхностями частиц цемента. В результате такой гидрофильной адсорбции поверхность частиц постепенно покрывается прочно связанной водной пленкой определенной толщины (гидратной оболочкой), характеризующейся коллоидным строением. Частицы, покрытые такой защитной оболочкой, теряют способность сцепляться друг с другом под влиянием молекулярных сил, или коагулировать, так как коагуляционному их сцеплению препятствует адсорбционная водная оболочка. Образование такой оболочки замедляет гидратацию и гидролиз цемента, т. е. химические процессы, в результате которых минералы цементного клинкера переходят в новые соединения с водой – гидраты, постепенно выкристаллизовывающиеся из раствора по известной схеме академика А.А. Байкова. Торможение указанных процессов водной адсорбционной пленкой связано с сильно замедленной диффузией через нее молекул воды. Типичными представителями этой группы являются соли лигносульфоновых кислот – *лигносульфонаты*, содержащиеся в большом количестве в сульфитно-спиртовой барде, а также органические вещества с большим содержанием полярных групп в молекуле: гидроксикарбоновые кислоты и их соли, соли многоосновных кислот, например, адипиновой (бутилдикарбоновая кислота), углеводы и их производные, получаемые или как побочные и попутные продукты различных производств, или из таких продуктов: барда меласная последрождевая упаренная УПБ, ПДК (смесь адипиновой, глутаровой и янтарной кислот, отход производства адипиновой кислоты), ПДКО (смесь щелочных солей плава дикарбоновых кислот), полимерный фенол ПФП (полисопряженный фенол, получаемый окислением фенола переки-

сью водорода в присутствии катализатора) и др. Для добавок этой группы характерно так называемое «**адсорбционное модифицирование**», заключающееся в том, что в результате адсорбции добавки на зародышах новообразований замедляется их рост в цементном геле, тем самым, способствуя развитию большего числа центров кристаллизации. В результате создается мелкодисперсная, более плотная микроструктура цементного камня, обладающая повышенной прочностью и долговечностью.

Следует отдельно выделить суперпластифицирующие добавки, характеризующиеся линейной структурой, наличием радикалов большой молекулярной массы и высокой эффективностью, в отличие от пластифицирующих добавок, они обладают стабильностью состава и отсутствием различных побочных влияний на процессы гидратации и структурообразования. Выделяют несколько групп суперпластификаторов: сульфированные меламинаформальдегидные (НИЛ-10, суперпластификатор 10-03, Melment (Hoechst Chemie, ФРГ), Sikament (Sika, Швейцария) и др.); сульфированные нафталинформальдегидные (С-3, НКНС 40-03, СМ-1, СМ-2, Дофен ДФ, Mighty (Cao Soar, Япония) и др.); модифицированные (очищенные и практически не содержащие сахаров) лигносульфонаты (ЛСТМ, ХДСК-1, Plastiment BV 40 (Sika, Франция) и др.); добавки на основе поликарбосилатов (поликарбосилаты, эфиры поликарбосилата, сополимеры акриловые). Если для первых трех групп суперпластификаторов характерен эффект электростатического отталкивания частиц цемента и стабилизации, то для добавок на основе поликарбосилатов (гиперпластификаторов) взаимное отталкивание частиц цемента и стабилизация суспензии обеспечивается за счет преобладающего стерического эффекта.

Вторая группа добавок – органические ПАВ, оказывающие в процессе адсорбции на поверхности частиц цемента гидрофобизирующее действие. Гидрофобизация – процесс снижения смачивания поверхности частиц цемента водой в результате адсорбции, связан с наличием у молекул этой группы веществ полярной *карбоксильной группы*. Карбоксильная группа высших карбоновых кислот или их солей щелочных металлов (мыла) химически связывается с поверхностью частиц цемента, образуя на этой поверхности нерастворимое в воде кальциевое мыло. Углеводородные остатки молекулы мыла направлены при этом в окружающую среду, покрывая поверхность частицы своеобразной щетинкой или ворсом, препятствующим смачиванию ее водой. Типичными представителями этой группы добавок являются канифольевые или винсоловые мыла, а также другие технические мыла и мылообразные продукты, битумы, кремнийорганические жидкости (полиэтилгидросилоксан 136-41 (ГКЖ-94)) и их модификации, водорастворимые метил- и этилсиликонаты натрия (ГКЖ-10 и ГКЖ-11), древесный пек, неомыленная и омыленная нейтрализованная абиевоя смола (СНВ и СДО) и некоторые другие продукты химической переработки древесины, кубовые остатки высокомолекулярных жирных кислот с числом углеводородных атомов свыше 18, мылонафт, асидол и им подобные продукты нефтяной и химической промышленности и др.

Третья группа добавок – добавки-электролиты, оказывающие влияние на гидратацию, процессы структурообразования, ускорение процесса твердения. Адсорбционное действие неорганических электролитов ограничивается образованием двойного электрического слоя, в котором анионы адсорбируются на поверхности зерен цемента, а катионы составляют диффузный слой. Эффективность реагента возрастает, если образование двойного электрического слоя сопровождается молекулярной адсорбцией. Такие добавки были представлены ранее в основном неорганическими электролитами: углекислые соли (сода, поташ), сернокислые соли (сульфат натрия, натрий тиосульфат+натрий радонид, гипс), нитраты кальция и натрия, карбамид (мочевина), тринатрийфосфат, растворимое стекло, хлориды кальция и натрия и др.

Согласно теории электролитической диссоциации водные растворы электролитов диссоциируют (распадаются) на ионы – положительно заряженные (анионы) и отрицательно заряженные (катионы). Свойства электролитов могут проявлять неорганические и органические кислоты, щелочи и соли, растворимые в воде. Этому процессу подчинены и ПАВ. При этом истинно растворимые в воде, представ-

ляющие собой дифильные молекулы с короткими углеводородными радикалами и мицеллярные коллоиды, характеризуются длинным углеводородным радикалом. Поскольку ПАВ могут проявлять свойства как растворенных в воде неэлектролитов, так и электролитов, то следует различать молекулярную и ионную их адсорбцию. В химии доказано, что это справедливо и для высокомолекулярных органических веществ. Следовательно, в третью группу могут быть включены также и органические низкомолекулярные и высокомолекулярные электролиты и в первую очередь растворимые соли органических кислот. Наиболее известными органическими ускорителями являются триэтаноламин и формиат кальция, реже используют карбоновые, оксикарбоновые кислоты и их соли, а также их сочетания с другими органическими и неорганическими соединениями.

В настоящее время строительной индустрией предложен широкий круг химических добавок, различающийся природой, строением, механизмом действия на цементные системы. Большинство из них имеют достаточно высокую стоимость, вызванную стоимостью исходного сырья и химических веществ, требуемых на его переработку, а также стоимостью энергоресурсов при организации их производства. Отсюда – постоянный поиск дешевого исходного сырья, пригодного для производства добавок в требуемых объемах, являющегося отходом различных химических производств. Это в равной степени касается как органических ПАВ, так и неорганических ускорителей процессов твердения бетона.

Суспензия торфяных гуматов как химическая добавка в бетон. Возможность получения добавки в бетон на основе торфяных отходов и стоков торфобрикетных предприятий была высказана нами в [9] и обоснована наличием в них реакционно-способной части – гумусовых кислот (гуминовых кислот и фульвокислот), составляющей более 50% отдельных типов торфов [1, 3]. Реакционная способность гумусовых веществ определена наличием таких функциональных групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствием ароматических структур. По исследованиям И.Г. Перминовой [3], это обеспечивает способность гумусовым кислотам *вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, активно участвовать в сорбционных процессах, образовывать водородные связи*. Гумусовые кислоты способны также образовывать комплексы с металлами и различными классами органических соединений. Основные свойства гумусовых кислот, обусловленные наличием реакционно-способных функциональных групп, приведенных в [3], классифицированы и представлены нами в таблице 1.

Гумусовые кислоты способны вступать в реакцию со щелочами, являющимися сильными электролитами (NaOH и KOH), и их солями с образованием растворимых солей щелочных металлов (гуматов и фульватов), состоящих, главным образом, из органических анионов гуминовой кислоты и катионов щелочных металлов. Известно, что разбавленные растворы высокомолекулярных соединений – это гомогенные истинные растворы, которые при определенной концентрации подчиняются общим законам разбавленных растворов. К таким растворам относятся и соли щелочных металлов торфяных гумусовых кислот, так как средняя молекулярная масса их составля-

ет $40\,000 \pm 60\,000$ Да [3]. При выделении из водной суспензии гуминовых веществ торфяных гуматов и фульватов, в растворе находится также небольшое количество предельно-высокодисперсных частиц (*моносахариды, глюкоза*). Поскольку их седиментации препятствует броуновское движение, то полученная суспензия торфяных гуматов (STG) определенной концентрации седиментационно устойчива. Оставшиеся более крупные частицы торфа в виде нерастворимых в воде битуминоидов, а также гумуса, представляющего собой негидролизуемый и неэкстрагируемый остаток, выпадают в осадок, который, в случае необходимости, может быть подвергнут дальнейшей утилизации.

Были проведены экспериментальные исследования, которые показали, что растворы добавки STG-3 (масса сухих веществ – до 4,2%, плотность – до $1,019$ г/см³) в концентрациях 1:50 полностью растворяются самопроизвольно (без перемешивания) через 36 ч. выдерживания (рис. 1,а); при концентрации 1:75 – через 24 часа (рис. 1,б); при концентрации 1:100 – через 18 часов (рис. 1,в). При кратковременном перемешивании растворы всех концентраций мгновенно переходят в равномерно растворимое состояние (см. рис. 1).

Таблица 1. Химические свойства гумусовых кислот, обусловленные наличием определенных реакционно-способных функциональных групп

Структурная группа	Тип взаимодействия
-COOH карбоксильные	<ul style="list-style-type: none"> • ионный обмен; • комплексообразование
С_{ar}-OH фенольные	<ul style="list-style-type: none"> • комплексообразование (по отношению к тяжелым металлам); • у фенола выражены кислотные свойства; • ионный обмен
С_{alk}-OH спиртовые гидроксильные	<ul style="list-style-type: none"> • ионный обмен
> C=O карбонильные	<ul style="list-style-type: none"> • окислительно-восстановительные реакции
Хинонные и семихинонные	<ul style="list-style-type: none"> • восстановление ионов металлов и декарбоксилирование отдельных фрагментов гумусовых кислот; • участие в окислительно-восстановительных процессах
Азотосодержащие алифатические амины, аминокислоты (присутствуют группы – NH ₂ и – COOH)	<ul style="list-style-type: none"> • комплексообразование; • аминокислоты образуют соли с основаниями (за счет карбоксильной группы) и с кислотами (за счет аминогруппы)
С₆H₆ ароматические углеводороды	<ul style="list-style-type: none"> • донорно-акцепторные (замещение атомов водорода в бензольном ядре)
-CH_n алифатические фрагменты	<ul style="list-style-type: none"> • гидрофобные взаимодействия



Рис. 1. К состоянию растворов после введения в воду добавки STG-3

Таблица 2. Оптимальная дозировка добавки в зависимости от концентрации сухого вещества

Расход цемента, кг/м ³	Расход добавки (литр/м ³) при концентрации сухого вещества, %			
	1,7%	2,5%	2,8%	4,2%
300	1,235 – 2,647	0,84 – 1,80	0,750 – 1,607	0,500 – 1,071
350	1,441 – 3,088	1,98 – 2,10	0,875 – 1,875	0,583 – 1,250
400	1,647 – 3,529	1,12 – 2,40	1,000 – 2,143	0,667 – 1,429
450	1,853 – 3,971	1,26 – 2,70	1,125 – 2,411	0,750 – 1,607
500	2,059 – 4,412	1,40 – 3,00	1,250 – 2,679	0,833 – 1,786

Таким образом, образование истинных растворов (даже в отсутствие перемешивания) обеспечивает равномерное распределение ионов добавки в объеме жидкости затворения. Это определяет качественное модифицирование воды затворения, без образования агрегатов с аномальными свойствами, которые могли бы приводить к локальному действию добавки в цементной системе.

Технологическая схема получения STG из торфяных отходов и стоков торфобрикетного предприятия «Гатча-Осовское» ГПО «Белтопгаз» отработывалась в лабораторных условиях с экспериментальной проверкой механизма действия ее модификаций на образцах цементных растворов и бетонов, изготавливаемых в лабораторных условиях завода ЖБИ КУП «Брестжилстрой». По результатам испытаний разработаны технические условия, аттестованные РУП «Стройтехнорм» как добавка для бетонов STG-3 ТУ РБ 02071613.379-2004 (опытная партия), что позволило выполнить широкомасштабные экспериментально-теоретические исследования. Среди результатов исследований, посвященных оценке влияния добавки для бетонов STG-3 и ее модификаций на процессы гидратации, твердения цементных систем в нормальных условиях и в условиях ТВО представляют интерес следующие:

- Установлен и научно обоснован оптимальный интервал сухого вещества в добавке STG-3, который должен составлять (1,7÷4,2)%. Этот интервал обеспечивает ионное состояние основного вещества добавки – растворимых солей щелочных металлов гумусовых кислот (гуматов и фульватов). Такой вывод подтверждают и данные, приведенные в [1], о том, что при содержании сухого вещества свыше 5,5% завершается процесс формирования пространственных структурных каркасов в водных дисперсиях гумусовых кислот, когда образуются устойчивые коагуляционные структуры гуматов, обуславливающие уменьшение подвижности функциональных групп и, соответственно, снижение активности добавки (снижение ионной силы жидкой фазы).
- Добавка STG-3 относится к классу растворимых солей высокомолекулярных гумусовых кислот, которые в силу специфики своего строения и наличия большого количества реакционноспособных функциональных групп могут влиять на разные стадии сложного процесса гидратации, структурообразования и твердения цементных систем. Это влияние часто может осуществляться в противоположных направлениях. Так, по мнению Н.А. Орловой [2] под влиянием солей органических кислот в цементных системах протекают конкурирующие процессы: с одной стороны, интенсифицируется растворение цементных зерен (за счет действия активных кислотных групп); с другой, сорбция молекул добавки на границе раздела фаз определяет их замедляющий эффект. Процесс, который и будет определять основной эффект действия добавки, в этом случае будет зависеть от ее строения и дозировки, а следовательно, может быть регулируемым. Граничной дозировкой, определяющей переход от одного механизма действия органической добавки к другому, может служить критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), которая сложным образом связана со значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [5]. Функциональные группы добавки STG-3 обладают высокой активностью (см. таблицу 1), обуславливающей повышение растворимости исходного вяжущего за счет повышения ионной силы жидкой фазы, а также связывания ионов Ca²⁺ в труднорастворимые соли. Однако тот факт, что у макромолекулы имеется большое число функцио-

нальных групп, придает ей способность к закреплению (адсорбции) на поверхности дисперсной фазы. При этом в связи с низкими дозировками добавки, адсорбционный механизм ее действия реализуется на наиболее выгодных энергетически активных центрах и поверхности не перекрываются полностью макромолекулами или анионами ПАВ.

- Действие органических добавок-электролитов на твердение цементных систем (ввиду их низких оптимальных дозировок) полезно рассматривать с позиций модифицирования структуры и свойств воды. Такой взгляд обоснован тем, что при использовании таких добавок увеличиваются плотность, вязкость и смачивающая способность воды. Кроме того, Г.Н. Пшеничный указывает на то [4], что вода обладает чрезвычайной структурной чувствительностью к внешним воздействиям. Твердая фаза представляет собой искусственно созданную энергетически ненасыщенную поверхность, жидкая фаза – полярная жидкость из нацеленных диполей. Внесение заряженной частицы в кластер из молекул воды приводит к резкой перестройке ее структуры. Для характеристики действия ионов органической добавки-электролита на воду можно использовать понятия «отрицательной» и «положительной» гидратации ионов. При «отрицательной» гидратации вблизи иона возрастает подвижность молекул воды, они становятся более активными и реакционноспособными, чем в чистой воде. «Положительная» же гидратация иона способствует образованию мощных структурированных водных систем, снижению подвижности диполей и их реакционной активности. В этом случае будет замедляться процесс электрохимического взаимодействия компонентов, и, соответственно, структурообразования и твердения цементного камня. Вследствие этого, вода затворения представляет собой жидкую фазу в ионной форме, обладающую особыми свойствами, регулировать которые позволяет использование химических добавок-электролитов, к которым можно отнести и добавку STG-3.
- На свойства добавок ионогенных ПАВ оказывает влияние и вид катиона. Так, положительное влияние иона Na⁺ на процессы гидратации и твердения цемента обусловлено несколькими причинами. Ионы Na⁺ способны замещать ионы Ca²⁺ ввиду близости их ионных радиусов (для Na⁺ – 0,098 нм, для Ca²⁺ – 0,104 нм). Встраиваясь в кристаллическую решетку продуктов гидратации цемента, ионы Na⁺ способны воздействовать на кристаллическую структуру новообразований, увеличивая их прочность. Кроме того, ионы Na⁺ уплотняют структуру воды, способствуя тем самым интенсификации структурообразования [7].
- Следует отметить, что при условии обменных реакций между добавкой и цементными минералами, в результате которых образуются труднорастворимые соли кальция, концентрация аниона, участвующего в реакции, со временем убывает, в то время как концентрация катиона остается постоянной. В результате, благодаря росту pH, понижается растворимость гидроксида кальция и изменяется кинетика кристаллизации новых фаз.
- Исследования кинетики набора прочности цементно-песчаного раствора и бетона с добавкой STG-3 [11] совместно с результатами физико-химических [10] и электронномикроскопических исследований [12] указывают на то, что добавка ускоряет твердение цементных композиций в нормальных условиях, улучшает микроструктуру цементного камня, способствует повышению его физико-механических свойств. В этом многофункциональном

процессе следует учитывать как изменения полимолекулярной структуры, так и свойств воды затворения, модифицированной добавкой STG-3.

- Установлено, что ускоряющее действие добавки STG-3 будет проявляться при концентрациях, не превышающих критического коэффициента мицеллообразования (*ККМ*), что примерно соответствует концентрации добавки в жидкой фазе в области ее оптимальных дозировок (см. таблицу 2), рассчитанных, исходя из расхода сухого вещества в растворе добавки в количестве $0,007 \pm 0,015\%$ от массы цемента. В этом случае добавка проявляет свойства сильных электролитов и, соответственно, обеспечивает внесение в воду затворения дополнительных зарядов, достаточных, чтобы интенсифицировать процессы гидратации. При концентрациях, превышающих *ККМ*, в жидкой фазе будут образовываться мицеллы, которые удерживают диполи воды и снижают их активность. В этом случае следует ожидать некоторого замедляющего действия добавки.
- Экспериментально доказано, что бетон, модифицированный добавкой STG-3, обладает повышенными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре [8]. То, что соли органических кислот не вызывают коррозию стальной арматуры и даже используются в качестве ингибиторов коррозии стали подтверждает следующее: так же как и процесс замедления твердения цемента, защитные свойства добавки зависят от наличия плотной непроницаемой пленки на поверхности частиц цемента и арматуры. Анионы с высоким электрическим зарядом, обладающие значительными размерами и образующие нерастворимые соли Ca^{2+} и Fe^{3+} , замедляют не только твердение цемента, но и процесс коррозии арматуры. Таким образом, увеличение дозировки добавки STG-3 должно приводить к повышению ее защитных свойств по отношению к стальной арматуре. Это и подтверждено экспериментальными исследованиями, приведенными нами в [8].
- Испытания нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста с модификациями добавки STG-3 выполнялись согласно методике ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема» в Испытательном центре ОАО «Красносельскстройматериалы». Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты испытаний нормальной густоты и сроков схватывания

Маркировка образцов	Нормальная густота, %	Начало схватывания, ч. мин.	Конец схватывания, ч. мин.
ПЦ Д0	27,60	2 ³⁹	3 ²⁶
ПЦ Д0 с добавкой STG-3	27,50	2 ³⁰	3 ²⁵

- Отметим также, что в процессе пионерных испытаний цементных растворов и образцов кубов из тяжелого бетона, изготовленных с оптимальным количеством STG-3 и подвергнутых тепловлажностной обработке, наблюдался прирост прочности. Это свидетельствует о перспективности исследований по отработке режимов ТВО, а, следовательно, и применению добавки STG-3 при изготовлении железобетонных конструкций в условиях заводов ЖБИ.

Заключение. В статье показана возможность получить химическую добавку для бетонов STG-3 на основе утилизированных отходов торфа и торфяных стоков одного из торфобрикетных предприятий ГПО «Белтопгаз». Это особенно актуально в условиях дефицита сырьевых ресурсов и предстоящего увеличения добычи торфа для приготовления топливного брикета, предусмотренного государственной программой РБ «Торф» на 2008-2010 и до 2020 г.

На основе анализа выполненных широкомасштабных собственных исследований доказано, что по основному эффекту воздействия добавка для бетонов STG-3 проявляет свойства высокомолекуляр-

ных органических солей-электролитов, отнесенной по классификации академика П.А. Ребиндера к третьей группе добавок, оказывающих ускоряющее действие на гидратацию и процессы структурообразования цементного камня и бетона.

Поскольку добавка STG-3 обладает свойствами ПАВ гидрофильного типа, то доказан дополнительный ее эффект – улучшать реологические свойства бетонной смеси, а также оказывать диспергирующее действие на клинкерные минералы цемента благодаря проявлению так называемого «адсорбционного модифицирования», способствующего образованию мелкодисперсной и более плотной микроструктуры цементного камня. Этим объясняется полученная экспериментально повышенная прочность и морозостойкость бетона [11].

Доказан механизм придания бетону, модифицированному добавкой STG-3, повышенных защитных свойств по отношению к стальной арматуре при повышенных дозировках ($0,1 \pm 0,2\%$ от массы цемента в перерасчете на сухое вещество добавки). Обеспечить повышенные защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре особенно актуально при использовании в бетоне предварительно-напряженной арматуры.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лиштан, И.И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И.И. Лиштан, Н.Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник; АН БССР, Ин-т торфа, АН УССР, Ин-т коллоидной химии и химии воды. – Минск: Наука и техника, 1976. – 263 с.
2. Орлова, Н.А. Бетоны с регуляторами скорости твердения на основе солей органических кислот: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.01 / Н.А. Орлова. – М., 1991. – 259 с.
3. Перминова, И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / И.В. Перминова. – Москва, 2000. – 359 с.
4. Пшеничный, Г.Н. Гидратация клинкерного зерна – глубинный или поверхностный процесс? / Г.Н. Пшеничный // Технологии бетонов. – 2008. – №10. – С. 50–52.
5. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон. 2-е издание перераб. и доп. / В.Б. Ратинов, Г.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
6. Ребиндер, П.А. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ / П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова, Е.А. Амелина // VI Межд. конгресс по химии цемента. Т. 2, Ч. 1. – М., 1976. – С. 58–64.
7. Сахибгареев, Р.Р. Структура и свойства бетона с добавками анионных и не-ионогенных ПАВ: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.01 / Р.Р. Сахибгареев. – Уфа, 1989. – 170 с.
8. Уласевич, В.П. Защитные свойства бетонов, модифицированных добавкой STG-3, по отношению к стальной арматуре / В.П. Уласевич, О.А. Якубовская // Вестник БрГТУ. – 2009. – № 1(55): Строительство и архитектура. – С. 94–98.
9. Уласевич, В.П. К возможности получения модификаторов бетона из утилизированных гуминовых веществ / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич [и др.] // Вестник БрГТУ. – Брест, 2003. – № 1(19): Строительство и архитектура. – С. 61–63.
10. Уласевич, В.П. Оценка процесса структурообразования цементного камня с добавкой STG-3 физико-химическими методами / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич, О.А. Якубовская // Вестник БрГТУ. – 2008. – № 1(49): Строительство и архитектура. – С. 52–57.
11. Уласевич, В.П. Прогнозирование основных свойств бетонов, модифицированных добавкой суспензии торфяных гуминовых веществ / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич, О.А. Якубовская // Вестник ПГУ, серия Ф «Прикладные науки». Строительные материалы и технологии. – 2007. – № 12. – С. 58–62.
12. Уласевич, В.П. Электронно-микроскопические исследования структуры цементного камня, модифицированного добавкой STG-3 / В.П. Уласевич, О.А. Якубовская, З.Н. Уласевич // Вестник БрГТУ. – 2009. – № 1(55): Строительство и архитектура. – С. 90–94.

ULASEVICH V.P., JAKUBOVSKAJA O.A. On influencing suspension of peat humates on processes of a hydration and a hardening of cement systems

The action mechanism features of the admixture STG-3 on the basis of suspension of peat humates in cement systems are reviewed in the article. The accelerating effect of the admixture on processes of a hydration is connected with an increase of cement dissolubility, lead to the availability of active functional groups and the growth of ionic strength of a fluid phase. The plasticizing effect of the admixture is connected to its adsorptive properties. The admixture action mechanism causes increasing of strength and frost resistance of concrete, and also rising protective properties of concrete with the admixture towards reinforcement steel.

624.012.3:62017

Введение. Деформативность железобетонных конструкций при действии повторяющихся нагрузок является важнейшим показателем их эксплуатационной надежности. В связи с применением в сооружениях конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации многократно повторяющиеся нагрузки различной частоты (мосты, подкрановые балки, элементы перекрытия промзданий и т.д.), возникает необходимость исследования влияния частоты приложения нагрузки к железобетонным элементам, подвергающимся действию такого рода циклических нагружений.

Из обзора опубликованных сведений об особенностях деформирования бетонных призмных образцов и железобетонных элементов при многократно повторяющихся нагружениях, а также из результатов выполненных экспериментов, было выявлено, что развитие деформаций бетона, арматуры, трещин в балках при таких нагружениях зависит от уровня напряжений в бетоне, повторяющейся нагрузки и длительности ее действия, от усилия обжатия элементов напрягаемой арматурой и других факторов.

Отдельные данные, касающиеся деформаций бетона в призмах при повторяющихся нагружениях с различной частотой действия, позволяют считать, что наряду с указанными основными факторами частота приложения повторяющейся нагрузки, при прочих равных условиях эксперимента, также оказывает влияние на процесс деформирования бетона. Однако это влияние не учитывается при оценках поведения железобетонных элементов, подвергающихся действию повторяющегося нагружения.

Чтобы выяснить влияние частоты приложения повторяющейся нагрузки на деформирование железобетонных элементов, выбирались данные из разных опубликованных исследований о развитии деформаций бетона, арматуры, прогибов и ширины раскрытия трещин в балочных железобетонных образцах, имевших примерно такие же характеристики, как были в проведенных экспериментах. Такие данные были заимствованы из работ Л.А. Богушевского, Л.И. Кавладзе, А.П. Казанкова, Камайтиса, В.В. Левича, С.С. Пиневица, Ю.В. Самбора [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

Авторы исследований С.С. Пиневиц, Камайтис, Л.А. Богушевский [1, 4, 6] проводили

испытания предварительно напряженных балочных образцов.

По экспериментальным данным, приведенным в указанных работах, а также по результатам наших исследований были построены графические зависимости усредненного прироста деформаций бетона и арматуры опытных образцов от частоты приложения повторяющейся нагрузки. При этом значения деформаций были

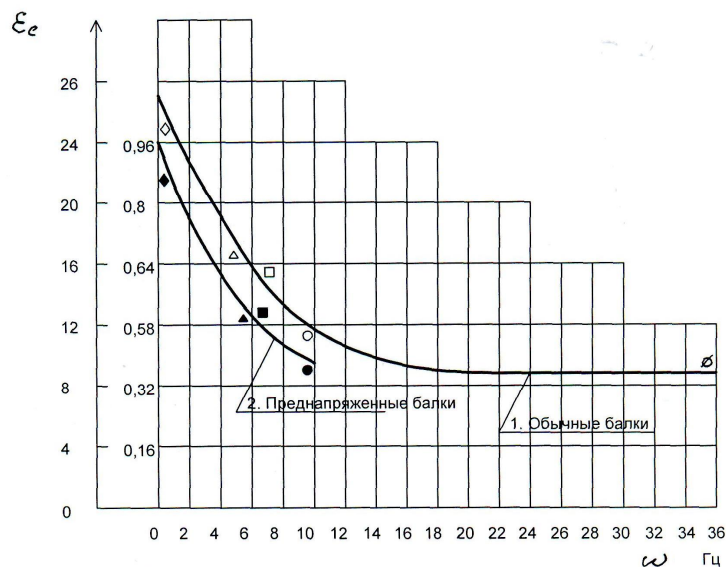


Рис. 1. а. Влияние частоты нагрузки на деформации бетона в балках
1 - обычные балки: \diamond - автор; \square - Левич В.В.; \circ - Самбор Ю.В.; \emptyset - Кавладзе Л.И.; \triangle - Казанков А.П.;

2 - преднапряженные балки: \blacklozenge - автор; \blacktriangle - Богушевский Л.А.; \blacksquare - Пиневиц С.С.; \bullet - Камайтис З.А.;

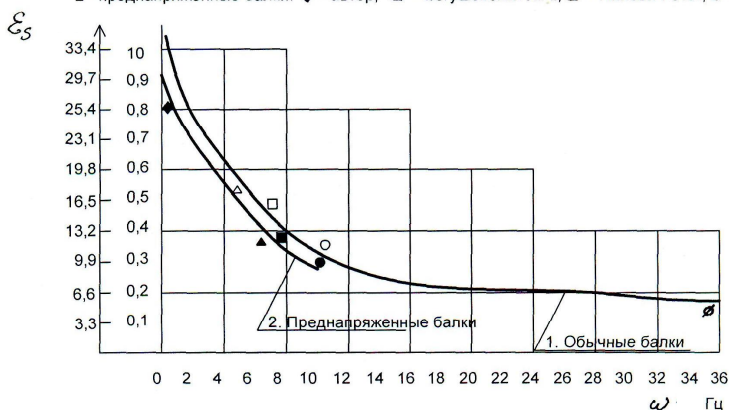


Рис. 1. б. Влияние частоты нагрузки на деформации арматуры в балках
1 - обычные балки: \diamond - автор; \square - Левич В.В.; \circ - Самбор Ю.В.; \emptyset - Кавладзе Л.И.; \triangle - Казанков А.П.;

2 - преднапряженные балки: \blacklozenge - автор; \blacktriangle - Богушевский Л.А.; \blacksquare - Пиневиц С.С.; \bullet - Камайтис З.А.;

Бранцевич Владимир Петрович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных конструкций Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.