

Рис. 3. Изменение коэффициента ползучести во времени для цементов различной энергоактивности в раннем возрасте

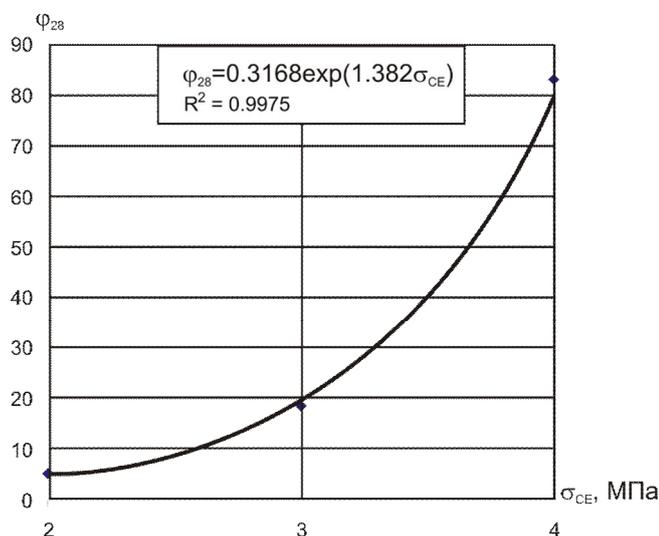


Рис. 4. Изменение коэффициента ползучести ϕ в раннем возрасте в зависимости от энергоактивности применяемого цемента ($t = 28$ сут.)

Заключение. Анализируя факторы, определяющие быстро протекающую ползучесть, необходимо должное внимание уделять энергоактивности напрягающего цемента, значительно влияющей на коэффициент ползучести, и, как следствие, на итоговое соотношение свободных и связанных деформаций, что, в свою очередь, показывает, насколько полно реализована энергия расширения.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ахвердов, И.Н. Механизм усадки и ползучести бетона в свете современных представлений реологии и физики твердого тела. // Бетон и железобетон. – 1970. – № 10. – С. 21–23.
2. Берг, О.Я. К учету нелинейной связи напряжений и деформаций ползучести бетона в инженерных расчетах. // Изв. вузов. Строительство и архитектура / О.Я. Берг, Е.Н. Щербаков – 1973. – № 12. – С.14–21.
3. Цилюсани, З.Н. О природе деформирования бетона и железобетона // Бетон и железобетон. – 1979. – № 2. – С. 28–29.
4. Bazant Z.P., Huggaard A.B., Baweja S., Ulm Franz-Josef “Micro-prestress-Solidification Theory for Concrete Creep I: Aging and Drying Effects, Journal of Engineering Mechanics”, Vol. 123, November 1997. – P.1188–1194
5. Gamble B.R., Parrott L.J. Creep of concrete in compression during drying and wetting // Mag. Concr. Res. – 1978. №104. – P.129–138.
6. Hashin Z., Shtrikman S. Variational approach to the theory of elastic behavior of multi-phase materials. J. Appl. Phys., 33 – 3125 p.
7. RILEM Model B3 (1995) Creep and shrinkage model for analysis and design of concrete structures - model B3, draft RILEM Recommendation, prepared by Bazant, Z.P. and Baweja, S., Materials and Structures, Vol. 28, pp. 357-365, 415-430, 488-495, with Errata in Vol. 29 (1996), pp. 126.
8. Павлова, И.П. Приложение теории эффективной среды к моделированию жестких характеристик бетонного композита // Строительная наука и техника / И.П. Павлова, В.В. Тур – Минск, 2005. – № 3. – С. 3–8.
9. Тур, В.В. Самонапряженный железобетон: исследование, опыт и перспективы применения // Строительная наука и техника. – № 1. – Мн., 2005. – С. 62–69.
10. Тур, В.В. Прочность и деформации бетона в расчетах конструкций: монография / В.В. Тур, Н.А. Рак – Брест: БГТУ, 2004. – 252 с.
11. Garboczi E. J., Berryman J. G. Elastic Moduli of a Material Containing Composite Inclusions: Effective Medium Theory and Finite Element Computations // Mechanics of Materials, 2001. – P. 455–470.
12. Hashin Z. Elastic moduli of heterogeneous materials. J. Appl. Mech., 29 – P. 143–150.

02.12.09

PAVLOVA I.P. Influence of self-stressing cement activity on early-age creep coefficient variation

In present paper experimental-theoretical research of self-stressed concrete early-age phenomena are presented. Influence of self-stressing cement activity are viewed in moment of structure formation both with moment of expansive process stabilizaton. Calculation of structure elastic characteristics are proposed on the basis of Effective Medium Theory.

691.544

Введение. Несмотря на то, что XXI век для многих отраслей стал веком активного внедрения наукоемких технологий, развитием технологии отечественных модифицированных бетонов по-прежнему движет практический опыт, который в большинстве случаев с переменным успехом перенимается у зарубежных коллег, у-

вердившихся в этой области на лидирующих позициях. Пересмотреть подходы к освоению новых материалов не дает и современный строительный рынок, предлагающий продукты строительной химии в таком ассортименте, что потребителю, ориентированному на более или менее приличный результат, ничего не остается, как экспери-

Филимонова Наталья Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии бетона и строительных материалов Брестского государственного технического университета. Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

ментально перебирать интересующие добавки в поисках оптимального варианта. Даже если не принимать во внимание сегмент рынка, занимаемый сомнительной "серой" продукцией, и обратиться к опыту широко известных и надежных компаний-производителей, можно отметить интересный факт. Не просто реализуя свою продукцию, но и оказывая потребителю помощь в ее освоении, крупные компании часто вынуждены действовать подобным же образом – в каждом конкретном случае подбирать и рекомендовать из своего ассортимента оптимальные варианты добавок, уточнять рецептуры модифицированных бетонных смесей исключительно экспериментальным путем.

Причины такого индивидуального подхода известны. В большинстве случаев это чувствительность добавок к минералогическому и вещественному составу цемента, реже – к температурно-влажностным условиям их применения и прочим технологическим факторам.

Так, благодаря исследованиям в этой области, известны, например, весьма устойчивые закономерности влияния алюминатов кальция на величину адсорбции пластификаторов и их эффективность. Однако это знание не позволяет пока с достаточной точностью прогнозировать результат применения многих новых добавок. Для этого необходимо иметь возможность наблюдать или предвидеть особенности формирования структуры в присутствии добавки на уровне физико-химических взаимодействий, что не так просто. В этой связи практические вопросы, касающиеся совместимости добавок с различными цементами или назначения их оптимальных дозировок, часто не имеют обоснованных однозначных ответов, а попытки внести ясность сопряжены с большим материальными и временными тратами.

Интерес к проблеме взаимодействия добавок с различными цементными системами сам по себе не нов, вместе с тем исследования в этой области, в силу, вероятно, опережающего развития строительной химии, никогда не утратят своей актуальности. В представленной работе сделана попытка в очередной раз обратиться к решению известных проблем, но уже сравнительно новым методом, менее рутинным, более информационно емким, способным постоянно развиваться и в определенной области претендующим на универсальность – методом моделирования гидратационного развития цементных систем.

Система "цемент – добавка": вопросы взаимодействия компонентов в терминах гидратационной модели. Учитывая разнообразие видов и составов цемента и добавок несложно понять, насколько большим количеством вариантов может быть представлена система "цемент – добавка", как ограничены здесь возможности точечных экспериментальных исследований и, наконец, в какой степени полезными в таких случаях бывают методы, позволяющие исследовать систему и прогнозировать ее поведение еще на стадии проектирования, а точнее – моделирования системы.

На сегодняшний день можно встретить модели, самые разнообразные по средствам и способам имитации процессов или параметров цементных систем. Модели могут быть вербальными, математическими, термодинамическими, имитационными и пр. Среди них известны работы [1–5], позволяющие симулировать геометрию и химический состав развивающейся структуры цементного камня или бетона. Эти модели, предназначенные для прогнозирования параметров проницаемости и коррозионной стойкости, а также жесткостных и прочих характеристик цементного камня и бетона, могут служить хорошей обучающей базой при разработке моделей, предназначенных для решения других задач. Так, изучение существующих способов моделирования цементного камня и бетона позволило нам в свое время разработать основные положения обобщенной модели структурообразования сульфоалюминатных цементных систем [6–7]. Эта обобщенная модель предназначена для прогнозирования основных свойств напрягающего цемента и содержит в себе несколько блоков, внутренне взаимосвязанных и в то же время способных функционировать относительно автономно:

- модель гидратационного развития структуры,
- геометрическую модель для прогнозирования параметров поровой структуры,

- механическую модель для оценки жесткостей и деформативных характеристик компонентов структуры и цементного камня в целом.

Модель зарекомендовала себя как дееспособный инструмент в управлении свойствами напрягающего цемента. Но главной ее особенностью является модульность и перспективы дальнейшего развития как всей модели, так и каждого ее блока в отдельности.

Это позволило нам использовать и рассмотреть в настоящих исследованиях только тот блок обобщенной модели, в котором рассматриваются процессы химического взаимодействия цемента с водой – т. е. модель гидратационного развития, – усложнив его присутствием добавки.

Очевидно, что попытки прогнозировать поведение и свойства модифицированной цементной системы должны базироваться на общих закономерностях и вместе с тем, алгоритм модели должен предусматривать возможность учета индивидуальных особенностей системы.

К общим закономерностям развития системы "цемент – добавка" следует отнести в первую очередь закономерности процесса гидратации цемента и особенности влияния на гидратацию того или иного класса химических соединений. Индивидуальными особенностями системы будут минералогический состав и собственно вид добавки в зависимости от механизма ее действия. Таким образом, модель гидратационного развития цементной системы будет представлять собой алгоритм, описывающий в терминах математики и химии общие черты гидратационного развития цементной системы. Управлять же индивидуальными особенностями системы "цемент – добавка" будем задавая алгоритму интересующие нас исходные данные: минералогический состав цемента, вид и концентрацию добавки, водоцементное отношение и прочие частные характеристики исследуемого случая. Наконец, переходя от общего плана построения имитационной модели непосредственно к ее разработке, обратимся к уже существующему опыту моделирования гидратационного развития цементных систем.

Напомним, представленная нами в работах [6, 8] гидратационная модель функционирует следующим образом.

Исходными данными для модели служит минералогический состав цемента, В/Ц, температура среды. Модель предусматривает возможность симуляции реакции силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция в присутствии гипса или активного кремнезема. Таким образом, варьируя только минералогическим составом, можно решать вопросы, касающиеся химических взаимодействий в системе для широкого спектра цементов.

Гидратация моделируется как параллельно протекающие реакции, свойственные различным минералам. Процесс гидратации каждого минерала условно делится на три периода (индукционный, интенсивной кристаллизации и диффузионного ограничения), в соответствии с которыми моделируются процессы растворения, кристаллизации и диффузии.

При моделировании процесса растворения рассчитывается и фиксируется скорость и степень насыщения жидкой фазы ионами растворенных минералов [8]. Кристаллизация, то есть расчет состава гидратных фаз, начинается при достижении пересыщений по соответствующим соединениям.

Скорости реакций рассчитываются для каждого минерала отдельно, но с учетом общего состава жидкой фазы.

Механизм реакций принят в основном кристаллизационный. В ряде случаев, а именно при рассмотрении сульфоалюминатных взаимодействий, механизм меняется на топохимический.

По стехиометрическим расчетам и с учетом кинетики реакций составляется диаграмма фазовых переходов, отражающая изменения химического состава цементного камня в процессе твердения. По данным из диаграммы (например, количество этtringита или гидросиликатов) рассчитываются свойства цементного камня.

Какие коррективы вносит в эту модель наличие добавки?

Прежде, чем ответить на этот вопрос, необходимо определиться с механизмом действия добавки. Весьма удобной из этих позиций является классификация добавок Ратинова В.Б., Розенберг Т.И. [9], где в зависимости от механизма действия различают добавки:

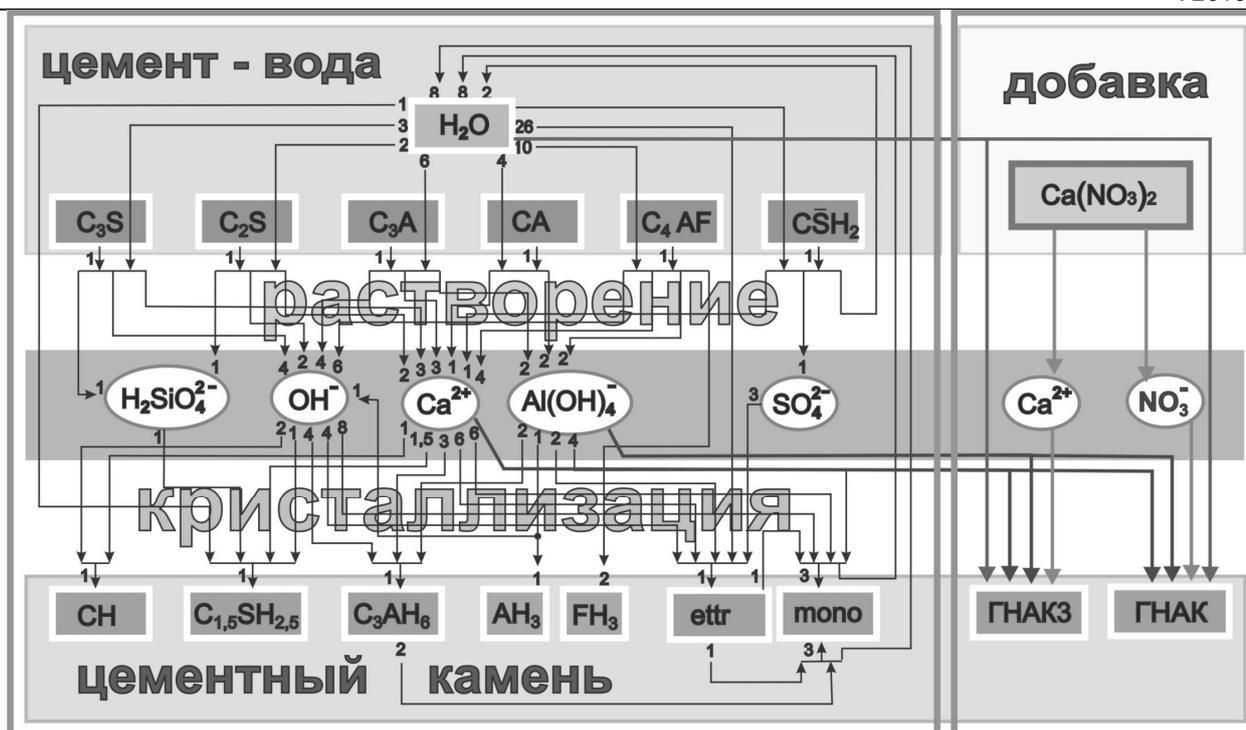


Рис. 1. Схема модели гидратационного развития структуры цементного камня в присутствии добавки (система "цемент – добавка")

- первого класса – электролиты, изменяющие растворимость вяжущих веществ;
- второго класса – реагирующие с вяжущими веществами с образованием труднорастворимых или малодиссоциированных соединений;
- третьего класса – готовые центры кристаллизации (кренты);
- четвертого класса – органические поверхностно-активные вещества.

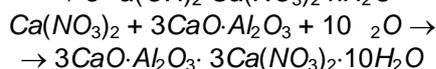
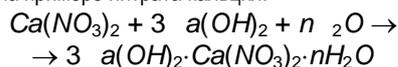
Относительно поверхностно-активных веществ следует отметить, несмотря на то, что "механизм действия этих добавок достаточно ясен, ..., не разработана еще количественная теория, позволяющая учитывать действие ПАВ в аналитической форме" [9]. В этой связи целесообразным будет вынести оценку этого класса добавок за пределы данной работы и сделать ее предметом отдельных исследований.

Что же касается добавок первых трех классов, механизмы их действия вписываются в алгоритм уже существующей модели на стадиях растворения, моделирования химических реакций или кристаллизации без особых проблем.

Внутри каждой группы действуют общие механизмы влияния добавок на процесс гидратационного развития цементной системы. Именно эти общие черты мы попытались систематизировать и выработать основную концепцию в решении поставленной задачи.

На алгоритме базовой гидратационной модели вклад рассматриваемых добавок отразится следующими изменениями (рис. 1).

1. К базовому набору реакций добавляются реакции взаимодействия добавок с клинкерными минералами. Покажем, какими могут быть эти реакции на примере нитрата кальция:



2. Вовлечение в процесс гидратации новых компонентов приведет к изменению состава жидкой фазы. Для рассматриваемого примера это значит, что в растворе меняется содержание ионов Ca^{2+} и появляются ионы NO_3^- .

3. В зависимости от концентрации ионов добавки и их активности по отношению к компонентам цемента изменяется состав продуктов гидратации. В данном случае может корректироваться количество или

скорость кристаллизации гидросиликатов кальция ввиду изменения концентрации в растворе ионов Ca^{2+} , а также образуются гидронитроалюминаты кальция (ГНАК) переменного состава, который, в свою очередь, будет определяться соотношением между алюминатами и нитратами в растворе. При избытке последних повышается вероятность образования тринитроалюминатов кальция (ГНАК-3).

Таким образом, базовая гидратационная модель [8], преобразованная в модель системы "цемент – добавка", дает возможность расчетным путем установить:

- вклад добавки в состав жидкой фазы, или другими словами, влияние добавки на пересыщение по Ca^{2+} и, соответственно, на кинетику гидратации и состав гидросиликатов кальция;
- количество клинкерных фаз, "отвлекаемых" на реакцию с добавкой, и влияние этих взаимодействий на формирование структуры ее свойства;
- состав и количество новых двойных солей (в рассмотренном случае – ГНАК-3, ГНАК),
- остаточную концентрацию добавки в жидкой фазе.

На базе этой информации можно делать прогнозы при решении самых разнообразных задач. Например, прогнозировать изменение сроков схватывания портландцемента и других клинкерных вяжущих в присутствии добавки, так как это свойство непосредственно зависит от интенсивности процессов растворения и кристаллизации. Для напрягающих цементов информация, получаемая с помощью представленной модели, позволяет оценивать вклад добавки в величину расширения, поскольку часто добавка отвлекает компоненты сульфаталюминатной части цемента, образуя с ними двойные соли и уменьшая тем самым количество этtringита как источника расширения. Для оценки морозостойкости или коррозионной стойкости цементного камня и бетона может быть полезной информация об остаточной концентрации добавки в жидкой фазе. Кроме того, модель позволяет уточнять расходы добавок, управлять, если это возможно, составом цемента (или добавки) и оптимизировать его с учетом взаимодействий цемента с добавкой и, в целом, прогнозировать параметры структуры и свойства цементного камня с добавками в различных условиях твердения. То есть теоретически обоснованно решать те вопросы, которые пока решаются преимущественно экспериментальным путем.

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.