

УДК 547.044

Уласевич В.П., Уласевич З.Н., Якубовская О.А.

ОЦЕНКА ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКОЙ STG-3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Актуальность проблемы. Повышению качества конструкционного бетона и снижению энергозатрат на его производство способствуют технологии производства с применением различных химических добавок-модификаторов. Об актуальности этой проблемы свидетельствует то, что среди критических технологий в области строительства в приоритетных направлениях научно-технической деятельности в РБ на 2006 – 2010 годы названы технологии модификации бетонов и растворов химическими добавками.

Важным в области применения химических добавок является разработка их на основе отходов производства промышленных предприятий. В БрГТУ ведутся широкомасштабные исследования по возможности утилизации отходов торфопредприятий с целью получения суспензий торфяных гуминовых веществ (STG), пригодных для получения на их основе химических добавок для бетона. Результаты исследований позволили получить товарный продукт, аттестованный РУПП «Стройтехнорм» как продукт утилизации суспензии торфяных гуминовых веществ – добавку для бетонов STG-3 ТУ РБ 0271613.379-2004 (Опытная партия) [1].

Следует заметить, что разработка химической добавки для бетонов и разработка методики ее внедрения в технологию проектирования и производства модифицированных бетонов заданных свойств – единый интегрированный процесс, требующий больших затрат времени как на теоретические, так и на экспериментальные исследования. Экспериментальные исследования некоторых составов бетонов, модифицированных добавкой STG-3 [2], позволили установить следующие особенности:

- добавка способна улучшать реологические свойства бетонной смеси;
- по основному эффекту действия в бетоне и критериям эффективности, нормируемым СТБ 1112-98, добавка STG-3 является ускорителем твердения бетона;
- добавка в бетоне способствует повышению его водонепроницаемости и морозостойкости;
- стальная арматура в бетоне, модифицированном добавкой STG-3, находится в устойчивом пассивном состоянии, так как добавка практически не содержит ионов хлора.

Возможность ускорять процесс твердения конструкционных бетонов с добавкой STG-3 в нормальных условиях при способности сохранять стальную арматуру в устойчивом пассивном состоянии – важнейшее ее свойство, так как оно обуславливает увеличение долговечности железобетонных конструкций в процессе эксплуатации.

Краткая характеристика методов исследования. Авторами ставилась задача выполнить физико-химические исследования процессов твердения цементного камня, модифицированного добавкой STG-3, методом дифференциального термического анализа и методом качественного рентгеновского фазового анализа. Исследования выполнялись на оборудовании УП «НИИСМ».

Дифференциальный термический анализ успешно применяется при определении минерально-фазового состава цементного камня и бетона. Сущность метода состоит в том, что о фазовых превращениях, происходящих в материале при нагревании, судят по тепловым эффектам. Прибор измеряет с помощью платинородиевой термомпары и записывает разность температур между эталоном (прокаленный глинозем, не претерпевающий никаких изменений) и порош-

ком исследуемого материала. Температуру эталона откладывают на оси абсцисс, а дифференциальные термические кривые как функцию этой температуры и дифференциальную температуру – на оси ординат. Причем эндотермические процессы, связанные с поглощением тепла, дают на термограмме впадины, а экзотермические процессы, выделяющие тепло, – пики. Эндотермические эффекты на дифференциальной кривой возникают в результате дегидратации, диссоциации, некоторых полиморфных превращений или плавления исследуемого материала. Им соответствуют периоды потери массы. Экзотермические эффекты появляются вследствие окисления, образования новых соединений, перехода из неустойчивой модификации в устойчивую, или кристаллизации материала. Форма и размер термического эффекта позволяют судить о количестве минеральной фазы в полиминеральном образце. Дифференциально-термический анализ дает возможность изучить в цементном камне и бетоне кинетику развития гидратных новообразований и их изменения во времени; фазовые превращения материалов при нагревании; связывание извести активными добавками; степень гидратации цементного камня (по количеству гидратной воды) и др. [3, 4].

Рентгеновский фазовый анализ широко используется при определении состава цементного камня и бетона. Длина волны рентгеновского луча (0.5–2.5 Å) соизмерима с межплоскостными расстояниями в кристаллах. Сущность метода заключается в том, что рентгеновские лучи при входе в кристалл частично отражаются от группы параллельно расположенных плоскостей. Отражение лучей становится заметным в том случае, если между двумя соседними плоскостями d длина волны рентгеновского луча λ укладывается в целое число раз n . Это явление описывается уравнением Вульфа-Брегга, по которому при известной длине волны λ и измеренным углам дифракции 2θ можно определить межплоскостное расстояние d в кристаллах. Каждое кристаллическое вещество показывает вполне определенные линии на рентгенограмме. Дифракционная линия характеризуется межплоскостным расстоянием d и интенсивностью I . Рентгенограммы снимают с порошка исследуемого материала при помощи рентгеновского дифрактометра. Рентгеновский минерально-фазовый анализ основан на том, что рентгенограмма полиминерального образца представляет собой сумму рентгенограмм отдельных фаз. Поэтому при расшифровке рентгенограммы следует обращаться либо к эталонным рентгенограммам составляющих минералов, либо к литературным данным. В справочных таблицах для каждого вещества даются перечень межплоскостных расстояний d в Å (в порядке уменьшения значений), соответствующие им интенсивности линий I (по 100- или 10-балльной шкале). Рентгеновский фазовый анализ базируется на зависимости между интенсивностью дифракционной линии и количеством соответствующего минерала. Рентгенофазовый анализ много дает при изучении цементов и цементного камня. Важно, что он позволяет подсчитать количество клинкерных минералов в цементе, а также объективно оценить степень гидратации цементного камня. Степень гидратации можно определить по уменьшению дифракционных линий клинкерных минералов на рентгенограмме цементного камня. Сравнение производят с рентгенограммой негидратированного цемента, содержание каждого минерала в котором принимают за 100%. Выбор основных аналитических линий весьма важен, так как линии продуктов гидратации перекрывают на рентгенограммах линии исходных клинкерных минералов.

Уласевич Вячеслав Прокофьевич, кандидат технических наук, доцент, профессор Брестского государственного технического университета.

Уласевич Зинаида Николаевна, кандидат технических наук, доцент, доцент Брестского государственного технического университета.

Якубовская Ольга Александровна, аспирант Брестского государственного технического университета.

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

Таблица 1. Результаты термогравиметрического анализа контрольных образцов (состав № 1)

Время твердения, сут.	Потери, %, в температурном интервале, °С						Расчетное кол-во, %	
	20-900	20-300	440-520		650-800		CaO, выделившегося при гидратации	В пересчете на Ca(OH) ₂
			%	В пересчете на Ca(OH) ₂	%	В пересчете на CaCO ₃		
1	15,97	10,79	1,62	6,66	1,17	1,49	7,46	9,85
3	15,62	10,36	2,33	9,58	0,40	0,51	7,73	10,21
7	15,58	9,87	2,32	9,54	0,49	0,62	7,83	10,35
14	15,43	9,42	1,92	7,89	3,20	2,71	9,23	12,03
28	15,09	8,36	2,20	9,00	2,88	2,57	9,37	12,30

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа образцов с добавкой STG-3 (состав № 2)

Время твердения, сут.	Потери, %, в температурном интервале, °С						Расчетное кол-во, %	
	20-900	20-300	440-520		650-800		CaO, выделившегося при гидратации	В пересчете на Ca(OH) ₂
			%	В пересчете на Ca(OH) ₂	%	В пересчете на CaCO ₃		
1	18,16	12,55	2,05	8,42	1,12	1,42	7,79	10,29
3	17,39	11,62	2,36	9,70	0,49	0,62	7,95	10,50
7	17,11	10,48	2,34	9,62	1,30	1,65	8,92	11,79
14	15,65	8,92	1,87	7,69	2,73	3,47	9,29	12,27
28	14,98	8,56	2,66	10,93	0,92	1,17	9,44	12,47

При правильной подготовке пробы и тщательном проведении рентгеновского анализа степень гидратации цементного камня можно определить с точностью 1.5–2% (абсолютных). Этого вполне достаточно, чтобы изучить влияние различных факторов на процессы гидратации цементов [3, 5].

Для оценки влияния добавки STG-3 на процессы гидратации и структурообразования цементного камня вышеназванными методами нами были изготовлены образцы двух составов:

а) №1 – образцы контрольного состава на портландцементе ПЦ 550 Д0;
б) №2 – образцы на портландцементе ПЦ 550 Д0, модифицированные добавкой для бетонов STG-3 ТУ РБ 0271613.379-2004 с расходом 0.075 % от массы цемента.

Образцы отливали из цементного теста нормальной густоты в формы с размерами 20x20x20 мм. После схватывания цементного теста образцы доставали из форм, маркировали и хранили в нормальных условиях до соответствующих исследований. Исследования образцов составов №1 и №2 проводились в возрасте 1, 3, 7, 14 и 28 суток.

Для дифференциального термического анализа готовились навески исходного материала определенного возраста массой 300 мг. Испытания проводились на дериватографе Q-1500 (Венгрия) при скорости подъема температуры 10 град./мин. до температуры 900°C [4].

Качественный рентгеновский фазовый анализ выполнен с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения ДРОН-1 при медном отфильтрованном излучении с угловой скоростью поворота счетчика 1 град./мин. [6, 7].

Результаты дифференциального термического анализа. В результате исследований методом дифференциального термического анализа цементных образцов контрольного состава (состав № 1) и состава, модифицированного добавкой STG-3 (состав № 2), получены дериватограммы в режиме изменения температуры до 900 °С для сроков твердения в нормальных условиях 1, 3, 7, 14, 28 суток. На рисунках 1–3 для вышеперечисленных сроков твердения представлены следующие графики:

а) DTA – дифференциальные термические кривые изменений тепла (см. рисунок 1). Кривые DTA фиксируют процессы, происходящие с выделением или поглощением тепла в процессе нагревания материала образцов;

б) TG – термогравиметрические кривые (см. рисунок 2). Кривые TG показывают изменения массы вещества в процессе нагревания образцов;

в) DTG – дифференциальные термогравиметрические кривые (см. рисунок 3). DTG характеризуют изменения скорости потерь массы исследуемых образцов при подъеме температуры;

В таблицах 1 и 2 представлены результаты термогравиметрического анализа контрольного (состав №1) и модифицированного добавкой STG-3 (состав № 2) цементных образцов.

Из приведенных в таблицах 1 и 2 данных видно, что с увеличением сроков твердения наблюдается снижение потерь массы в обоих составах. Наибольшие потери массы зафиксированы в температурном интервале (20÷300) °С. В этом температурном промежутке происходит почти полное удаление кристаллизационной воды из эттрингита $Ca_3Al_2(OH)_{12} \cdot (SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ и воды из капилляров тоберморитового геля в процессе его старения.

Потери массы, связанные с удалением кристаллизационной воды из гидроксида кальция, происходящие в интервале температур от 440 до 520°C, позволяют судить о процессах гидратации во времени. При расчете образовавшегося гидроксида кальция в процессе гидратации силикатов учитывалась его частичная карбонизация. Количество образовавшегося гидроксида кальция выше у образцов с добавкой (состав № 2) во все сроки твердения (таблицы 1 и 2).

Поскольку время твердения соответствует некоторой степени гидратации, а следовательно, объему содержания геля и количеству гидроксида кальция, образовавшихся при гидратации клинкерных минералов, то из приведенных данных можно утверждать о большей степени гидратации образца с добавкой STG-3. Это указывает на то, что химическая добавка STG-3 обладает способностью ускорителя твердения цементных композиций.

Результаты рентгеновского фазового анализа. Результаты, полученные методом рентгенофазового анализа, показали следующее:

В рентгеновском спектре цемента присутствуют сильные дифракционные отражения: алита (C₃S) (d/n = 0,305; 0,297; 0,277; 0,261; 0,218; 0,176 ... нм), белита (β-C₂S) (d/n = 0,280; 0,278; 0,275; 0,261; 0,219 ... нм), алюмоферрита (C₄AF) (d/n = 0,727; 0,264; 0,193 ... нм), трехкальциевого алюмината (C₃A) (d/n = 0,270 нм), а также сульфатов кальция в виде дигидрата (CaSO₄·2H₂O) (d/n = 0,779 нм) и полугидрата (CaSO₄·0,5H₂O) (d/n = 0,602 нм).

Гидратированное цементное тесто составов №1 и №2 (рисунки 4–7) представляют собой систему, образованную кристаллами гидроксида кальция (Ca(OH)₂) (d/n = 0,497; 0,263; 0,193; 0,179 ... нм), три-сульфогидроалюмината кальция (C₃A·3CaSO₄·nH₂O) (d/n = 0,976; 0,569; 0,388 ... нм), частиц негидратированного цемента и основного «склеивающего» материала – тоберморитового геля. Его слабые размытые дифракционные отражения (d/n = 0,307; 0,280; 0,180 нм) накладываются на отражения алита. Все эти соединения, судя по данным рентгенофазового анализа, сохраняются до 28-суточного возраста.

Некоторые отличия в фазовом составе исследованных образцов с добавкой и контрольного отмечаются к возрасту 14 суток. В образцах с добавкой (состав № 2) прослеживается присутствие в рентгеновском спектре отражений, характерных для карбоалюмината кальция (C₃A·3CaCO₃·nH₂O) (d/n = 0,760; 0,380 нм). Все остальные фазы в двух составах одинаковы.

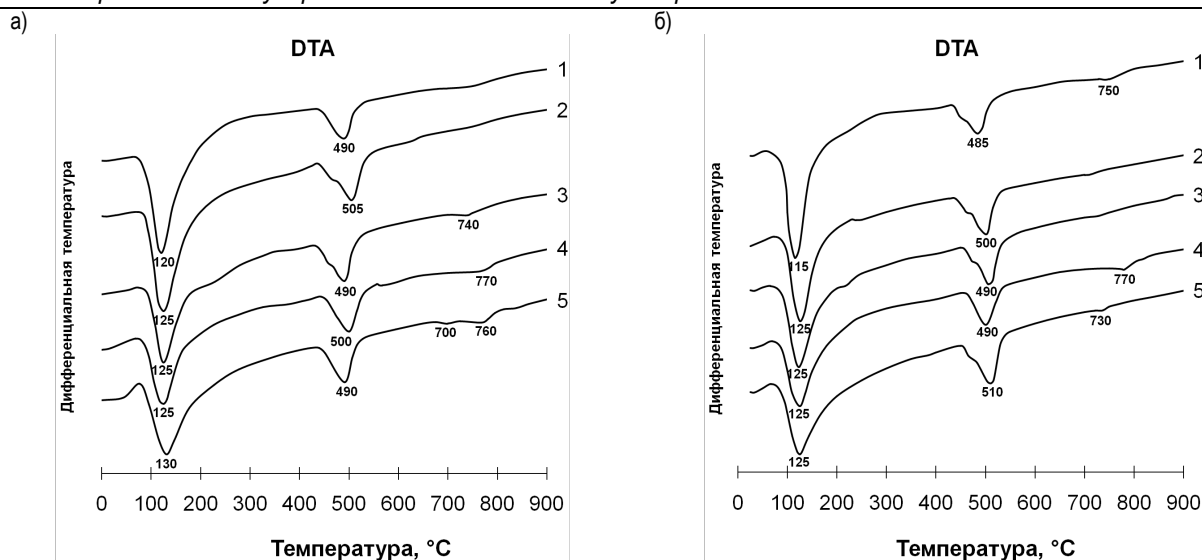


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа (DTA):
 а) контрольных образцов (без добавки); б) основных образцов (с добавкой STG-3);
 1÷5 – гидратированного соответственно 1 сутки; 3 суток; 7 суток; 14 суток; 28 суток

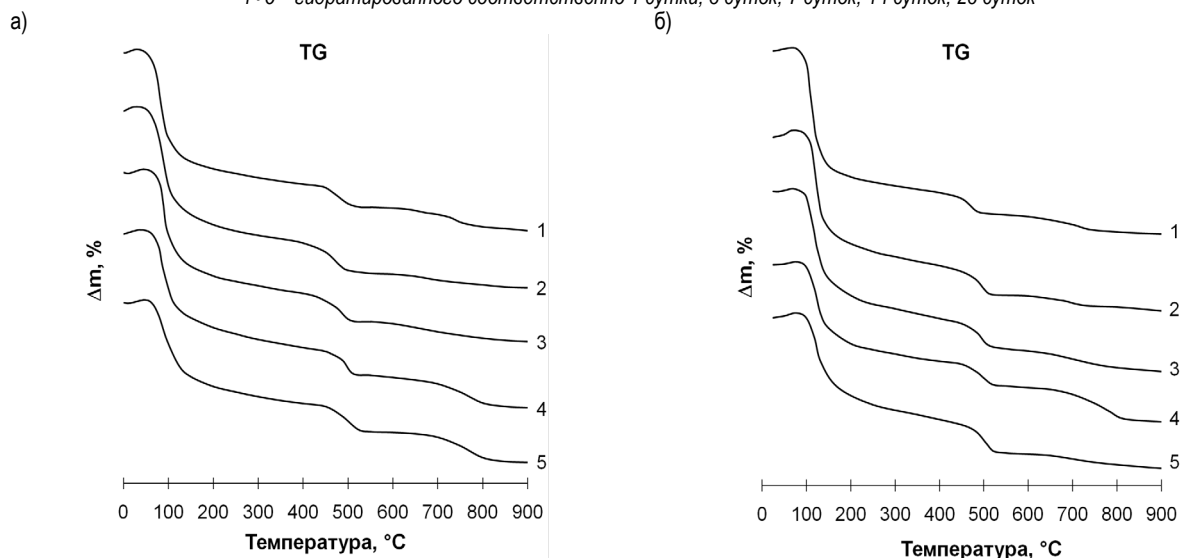


Рис. 2. Кривые термогравиметрии (TG):
 а) контрольных образцов (без добавки); б) основных образцов (с добавкой STG-3);
 1÷5 – гидратированного соответственно 1 сутки; 3 суток; 7 суток; 14 суток; 28 суток

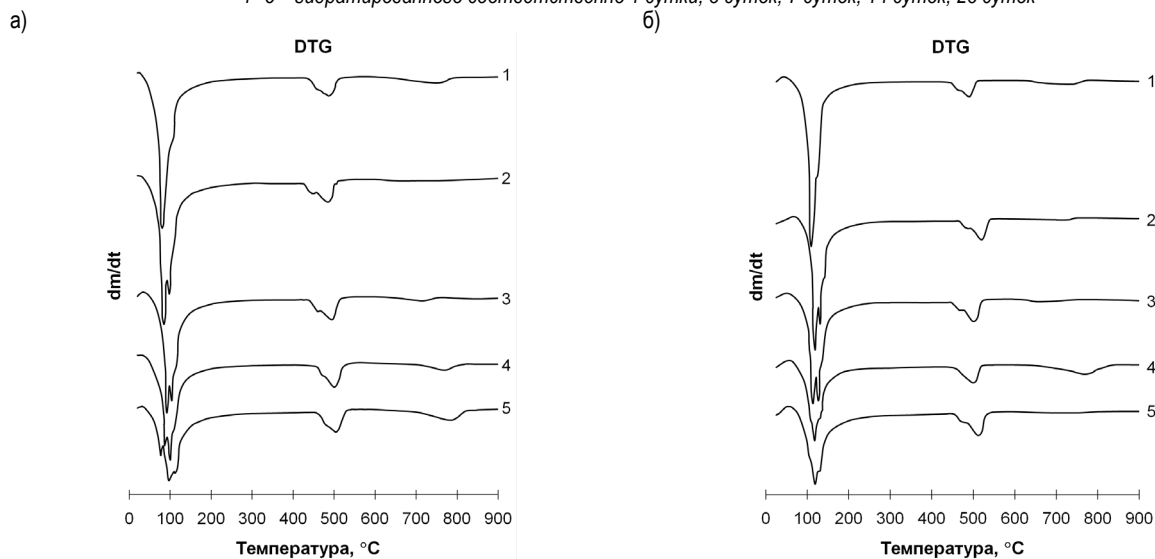


Рис. 3. Кривые дифференциальной термогравиметрии (DTG):
 а) контрольных образцов (без добавки); б) основных образцов (с добавкой STG-3);
 1÷5 – гидратированных соответственно 1 сутки; 3 суток; 7 суток; 14 суток; 28 суток

Таблица 3. Степень гидратации C_3S в разные сроки твердения

Образец	Степень гидратации C_3S , %, в возрасте, сутки				
	1	3	7	14	28
№1 (контрольный)	39	46	50	52	57
№2 (с добавкой STG-3)	44	48	53	57	72

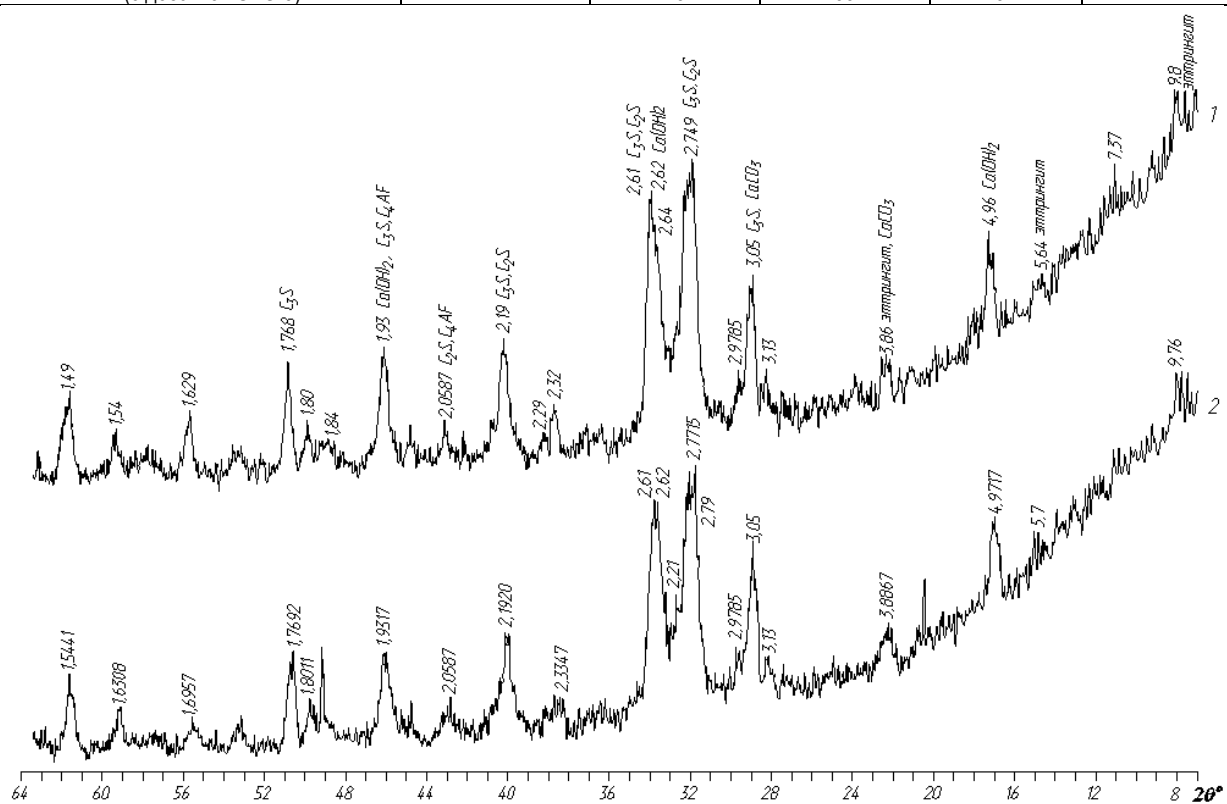


Рис. 4. Дифрактограммы цементного теста, гидратированного 1 сутки
1 – контрольные образцы; 2 – основные образцы (с добавкой STG-3)

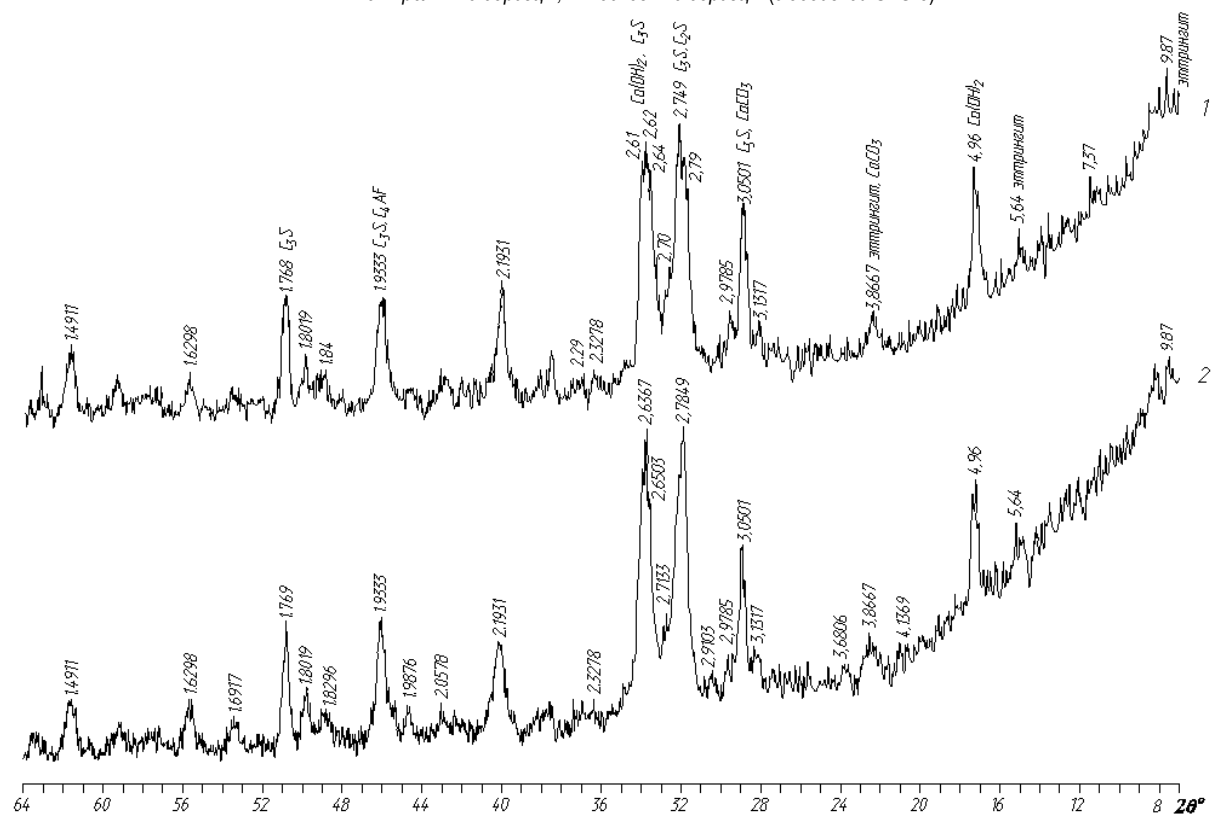


Рис. 5. Дифрактограммы цементного теста, гидратированного 3 суток
1 – контрольные образцы; 2 – основные образцы (с добавкой STG-3)

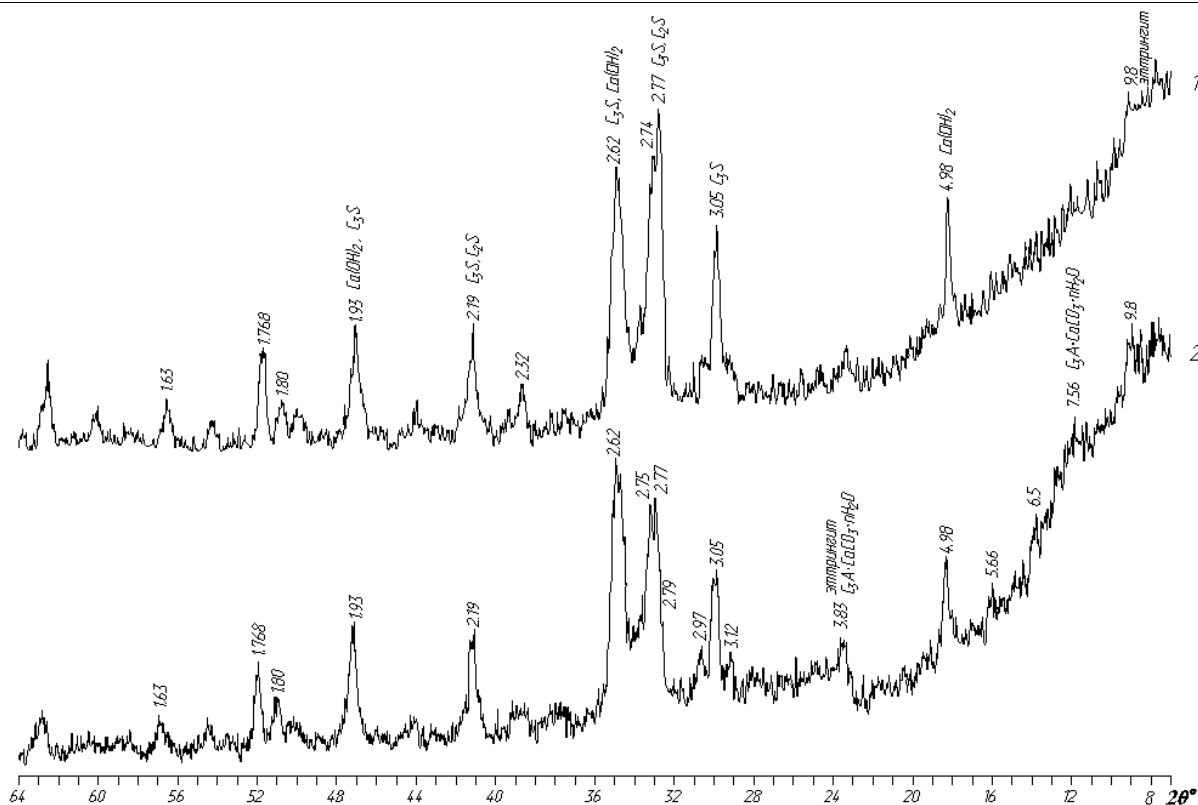


Рис. 6. Дифрактограммы цементного теста, гидратированного 14 суток
1 – контрольные образцы; 2 – основные образцы (с добавкой STG-3)

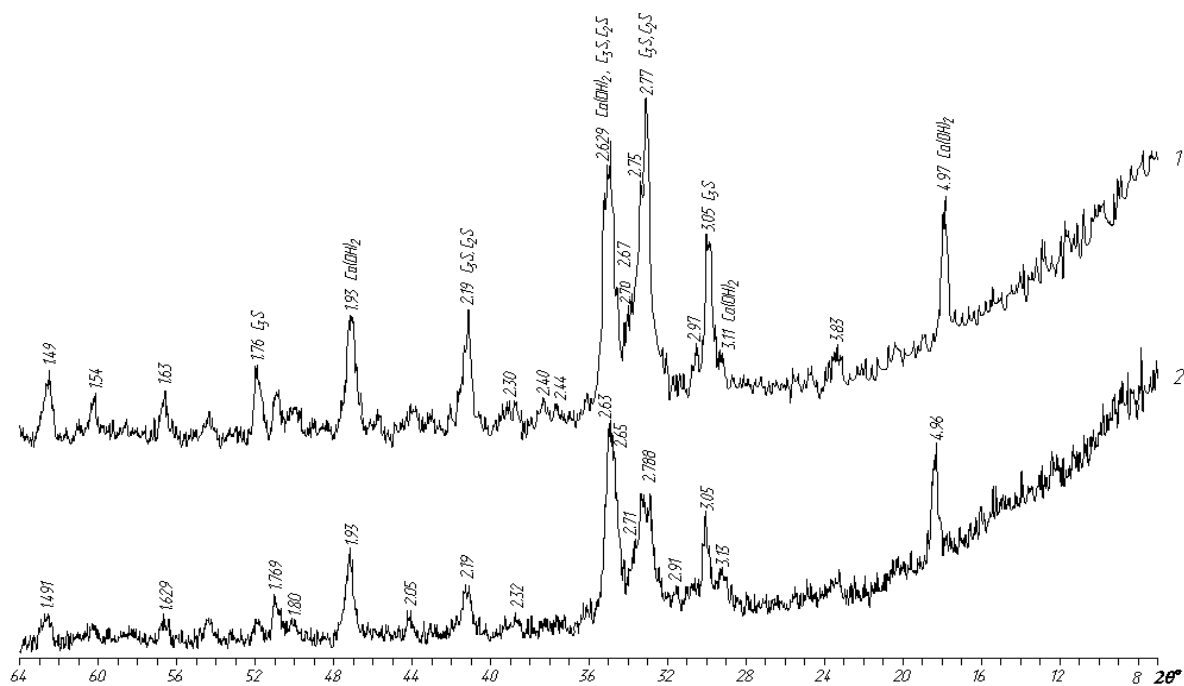


Рис. 7. Дифрактограммы цементного теста, гидратированного 28 суток
1 – контрольные образцы; 2 – основные образцы (с добавкой STG-3)

Необходимо отметить, что дифракционные отражения, характерные для этрингита, к 28-суточному возрасту на дифрактограммах у образцов составов № 1 и № 2 исчезают.

Исследования показывают, что дифракционные отражения алита и белита у образцов № 1 и № 2 в возрасте 1 сутки вместо узких вершин пиков имеют уширенные с несколькими более мелкими “пичками” дифракционные отражения. Такие изменения в рентгеновском спектре исследованных проб вызваны образованием на поверхности гидратированных клинкерных минералов геля гидросиликатов, коли-

чество которого в процессе твердения увеличивается за счет уменьшения исходных клинкерных минералов (см. таблицы 1 и 2).

Интенсивность отражений клинкерных минералов в возрасте 1, 3, 14 и 28 суток уменьшается, отражения уширяются. Для составов с добавкой (состав № 2) уменьшение количества негидратированных частиц идет быстрее. Это видно по степени гидратации, приведенной в таблице 3. Степень гидратации была измерена по изменению величины дифракционного отражения C_3S .

Изменение количества новообразований а, следовательно, и исходных клинкерных минералов можно проследить и по изменению количества гидроксида кальция. Однако при некоторых определенных условиях твердения и хранения частично происходит процесс карбонизации гидроксида кальция с образованием кальцита. Это обстоятельство следует учитывать при расчетах степени гидратации по $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Рентгенограммы цементного теста, гидратированного в 1, 3, 14, 28 суток, представлены на рисунках 4÷7 соответственно.

Установлено, что в процессе гидратации гидроксид кальция растет в виде индивидуальных кристаллов в порах между гелем и частицами клинкерных минералов, частично захватывая слой геля, покрывающий частицы. Таким образом, образуются зоны с разной пористостью и прочностью. Образование разных по структуре и, следовательно, прочности зон характерно для начального периода гидратации. При увеличении возраста твердения структура цементного теста становится более однородной.

Вывод. Исследование процессов твердения цементного камня разного возраста твердения (1, 3, 7, 14 и 28 суток) методом дифференциального термического анализа и методом рентгеновского фазового анализа позволили сделать вывод: химическая добавка STG-3 обладает способностью ускорителя твердения цементных композиций в нормальных условиях.

ULASEVICH V.P., ULASEVICH Z.N., JAKUBOVSKAJA O.A. An estimation of process structure education cement of a stone with the additive STG-3 physics by chemical methods

In clause the results physics of chemical researches of processes gidratation and structure of education cement of a stone modified by the chemical additive for concrete STG-3 THAT RB are stated 02071613.379-2004. The researches were carried out by a method of the differential thermal analysis and method of the x-ray phase analysis of samples hardening in 1, 3, 7, 14, 28 day. Control samples prepared on portlandcement PC 550 D0; samples with the additive STG-3 - on portlandcement PC 550 D0 with her optimum charge equal 0.075% from weight of cement recalculation on dry substance.

The analysis of results of tests of samples has allowed to make a conclusion: the chemical additive STG-3 THAT RB 02071613.379-2004 has ability of the accelerator hardening cement of compositions in normal conditions.

УДК 624.04

Уласевич В.П., Костюк О.В.

ДЕФОРМАЦИОННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА БАЛОЧНО-ВАНТОВЫХ СИСТЕМ И ЕГО РОЛЬ В ПРОЕКТИРОВАНИИ УСИЛЕНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ПЕРЕКРЫТИЙ

Введение. В процессе технической эксплуатации зданий и сооружений необходимо соблюдение нормативных требований к техническому состоянию и обслуживанию строительных конструкций с оценкой в соответствии с [1]. В случае неудовлетворительного состояния обследованной конструкции возникает необходимость в восстановлении ее работоспособности путем устранения дефектов, повреждений, а также естественного износа, влияющих на требуемую надежность и долговечность. Иногда необходимость в усилении возникает из-за ошибок, допущенных при проектировании и строительстве или неправильной технической эксплуатации. Существует и объективная реальность, суть которой состоит в том, что запроектировать все несущие конструкции зданий и сооружений с равной долговечностью практически невозможно. Кроме того, те из них, которые в процессе эксплуатации работают в более неблагоприятных условиях, получают износ более интенсивно, а поэтому чаще нуждаются в ремонтах. Следует учитывать и то, что в процессе разработки строительных проектов на реконструкцию и модернизацию зданий возникает необходимость в установке нового технологического оборудования, учета изменений постоянных и временных атмосферных нагрузок, изменений в СНиП и СНБ.

Независимо от причин, снизивших эксплуатационную надежность несущих конструкций до оценки, согласно [1] категориям IV-нерботоспособное (неудовлетворительное), или V-предельное (предавариное), восстановление их работоспособности до требований [2] связано с разработкой различных конструктивных решений на усиление. Решение о необходимости усиления принимается на осно-

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Добавка для бетонов STG-3 ТУ РБ 02071613.379-2004. Опытная партия / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич, БрГТУ. – Введ. 15.07.2004. – Минск: РУП «Стройтехнорм», 2004. – 8 с.
2. Уласевич, В.П. Некоторые свойства конструкционных бетонов, модифицированных добавкой STG-3 / В.П. Уласевич, З.Н. Уласевич [и др.] В сб. // Вестник БГТУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2007. №1 (43). – С. 55–60.
3. Ларионова, З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин. – М.: Стройиздат, 1977. – 264 с.
4. Рамачандран, В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. Перевод с англ. / В.С. Рамачандран; под ред. д-ра хим. наук В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1977. – 407 с.
5. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ. – 2-е изд., доп. и перераб. /Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Издательство Московского университета, 1976. – 183 с.
6. Гиллер Я.И. Таблицы межплоскостных расстояний. В двух томах Том II (никелевый, медный, молибденовый и серебряный аноды). М.: Из-во «Недра», 1966. – 360 с.
7. Химия цементов. Под ред. Х.Ф.У. Тейлора. Сокращ. пер. с английского д.т.н. Ю.М. Бутта и к.т.н. Кржеминского.– М.: Из-во литературы по строит-ву, 1969. – 501 с.

Материал поступил в редакцию 17.01.08

вании анализа результатов обследования. Поскольку усиление представляет собой комплекс научных, проектных и инженерно-строительных мероприятий, позволяющих восстановить несущую конструкцию или ее отдельные элементы до требуемой надежности, то конструктивное решение на усиление не желательно отделять от процесса обследования, а необходимо рассматривать как его составную часть. В этом случае разработка проектной документации на ремонт, реконструкцию или модернизацию зданий и сооружений, которая должна выполняться с соблюдением требований [3], будет наиболее близкой к оптимальному инженерно-техническому решению.

Многообразие конструктивных схем усиления и их тщательный анализ показали, что наиболее часто усилению подвергаются несущие конструкции перекрытий и покрытий, основными несущими элементами которых являются балки и балочные системы, работающие на изгиб [4, 5]. Это убедительно доказывают и усредненные сроки долговечности важнейших несущих конструкций, приведенные в [8]. Из способов усиления несущих конструкций серьезного внимания заслуживают те, которые можно включить в классификацию, предложенную в [8], как способ изменения расчетной схемы. Это достигается чаще всего путем устройства дополнительных упругих промежуточных опор с последующим искусственным перераспределением усилий в элементах вновь образованных конструктивных систем путем предварительного натяжения. Существующее множество конструктивных схем усиления с учетом их статико-геометрических особенностей авторами в [6] предложено объединить в общий класс задач – комбинированные балочно-вантовые системы (БВС).

Костюк Ольга Васильевна, инженер-конструктор, ведущий специалист ОДО «Брестстройсервис».