

ХАРКІВСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
Залізничного ТРАНСПОРТУ

Златковський Олег Анатолійович

УДК 666.97

**ОСОБЛИВОСТІ ЛЬОДОУТВОРЕННЯ ПРИ
ЗАМОРОЖУВАННІ ЦЕМЕНТНОГО каменю в бетоні**

Спеціальність 05.23.05 - будівельні матеріали та вироби

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків -2001

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Харківському державному технічному університеті будівництва та архітектури Міністерства освіти та науки на кафедрі "Фізико-хімічна механіка і технологія будівельних матеріалів і виробів"

Науковий керівник: заслужений діяч науки та техніки України, доктор технічних наук, професор Ушеров-Маршак Олександр Володимирович, професор кафедри "Фізико-хімічна механіка і технологія будівельних матеріалів і виробів" Харківського державного технічного університету будівництва та архітектури

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор Вандоловський Олександр Георгійович, професор кафедри геодезії Харківського державного технічного університету будівництва та архітектури;
доктор технічних наук, професор Чистяков Валерій Васильович, професор кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури.

Провідна установа: Харківський державний автомобільно-дорожній технічний університет Міністерства освіти та науки України, кафедра дорожньо-будівельних матеріалів, м. Харків.

Захист відбудеться "22" березня 2001 р. о 14:30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.820.02 при Харківській державній академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майд. Фейербаха, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківської державної академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майд. Фейербаха, 7.

Автореферат розісланий "20" лютого 2001 р.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Розвиток технології монолітного бетону при спорудженні та реконструкції будівельних споруд пов'язаний з ростом обсягу робіт у зимових умовах. Аналіз стану розробки цього напрямку бетонознавства за останні десятиріччя свідчить, що багато проблем залишається невирішеними, а деякі з них не відповідають сучасному рівню застосування досягнень фізико-хімії, прикладної інформатики та ін.. Останнім часом розроблені нові підходи до дослідження структури і властивостей дисперсних систем, у тому числі цементного каменю й бетону. Значно розширені можливості використання фізико-хімічного апарату одержання, накопичення й застосування в теоретичних і прикладних цілях результатів аналізу взаємодії при твердінні цементу у бетоні під впливом різних факторів, включаючи температуру. У технології бетону використовуються хімічні добавки для регулювання гідратації й структуроутворення, у тому числі і для зимового бетонування. Однак у спеціальній літературі відсутня інформація про вплив нових добавок на процеси твердіння при знижених і від'ємних (нижче 0°C) температурах. Поглиблення фізико-хімічного рівня пізнання є обов'язковою умовою вибору ефективних складів бетону з добавками й методів забезпечення заданих властивостей у зимових умовах.

До числа основних процесів, що визначають формування властивостей бетону при низьких температурах, відноситься льодоутворення в порах цементного каменю. Як внутрішнє джерело напруження, воно може грати негативну роль і викликати появу дефектів структури. До оцінки параметрів льодоутворення немає єдиного підходу. У зв'язку з цим вивчення особливостей льодоутворення при заморожуванні цементного каменю є досить актуальною задачею сучасного бетонознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в рамках держбюджетної теми "Розробка уніфікованої ресурсозберігаючої інформаційної технології монолітного та збірного бетону з заданими властивостями на основі урахування термодинамічного фактору тверднення" (наказ Міносвіти України № 37 від 13.02.97), № державної реєстрації 0197U009990.

Мета роботи. Встановлення закономірностей, оцінка небезпеки й можливостей регулювання процесів льодоутворення при заморожуванні цементного каменю в бетоні.

Задачі дослідження:

1. Провести аналіз льодоутворення і супровідних його явищ при заморожуванні цементного каменю в бетоні.
2. Обґрунтувати взаємозв'язок параметрів льодоутворення з характеристиками порової структури цементного каменю.
3. Розробити методику визначення параметрів і модель оцінки небезпеки льодоутворення й установити закономірності льодоутворення при заморожуванні цементного каменю.
4. Оцінити вплив технологічних факторів - моменту і швидкості заморожування, водотвердого відношення, температури й вологості середовища, введення хімічних добавок - на особливості льодоутворення.

5. Розробити рекомендації по зменшенню небезпеки льодоутворення за допомогою добавок поліфункціональної дії.

Об'єкт і предмет дослідження. Об'єктом дослідження є процеси льодоутворення при заморожуванні цементного каменю. Предмет дослідження – встановлення закономірностей льодоутворення.

Методи дослідження. Результати, представлені в роботі, отримані експериментальним шляхом методами диференціальної скануючої калориметрії, термодиметрії та математичного моделювання.

Наукова новизна роботи:

1. Льодоутворення при заморожуванні дисперсних систем типу цементний камінь з урахуванням механізмів розвитку деструктивних тисків розглянуто з позицій термодинаміки поверхневих явищ і фазових переходів.
2. Встановлено кількісний взаємозв'язок між характеристиками пористості цементного каменю й параметрами льодоутворення при його заморожуванні.
3. Запропоновано узагальнену комп'ютерну ІТФ-модель оцінки небезпеки льодоутворення в цементному камені, яка включає параметри: температуру кристалізації - T_f , ступінь виморожування порової рідини - F_d , масу льоду, що утворюється, - I_m .
4. По показниках маси льоду I_m і характеру залежності $I_m=f(T)$ класифіковано закономірності розвитку льодоутворення при заморожуванні цементного каменю.

Практичне значення отриманих результатів полягає у визначенні небезпеки льодоутворення у взаємозв'язку з технологічними факторами, а також розробці рекомендацій по регулюванню процесів твердіння цементу й бетону введенням хімічних добавок комплексної дії.

Особистий внесок здобувача:

1. На основі аналізу уявлень про механізми появи та розвитку тисків у пористих матеріалах під дією від'ємних температур виділено параметри небезпеки льодоутворення при заморожуванні цементного каменю [3, 12].
2. Проведено експерименти з обробкою результатів [1, 2, 4-11, 13-14].
3. Установлено основні закономірності льодоутворення при заморожуванні цементного каменю з оцінкою ступеня їх небезпеки з використанням запропонованої ІТФ-моделі [12].
4. Розроблено методику оцінки ефективності складу добавок для зимового бетонування [4].

Апробація роботи. Основні положення роботи доповідалися на щорічних науково-технічних конференціях ХДТУБА (1996-2000); семінарі "Добавки в бетон" (Запоріжжя, 1999); наукових читаннях "Фізико-хімічні проблеми будівельного матеріалознавства" (Харків, 1998); 36 міжнародному семінарі "Комп'ютерне матеріалознавство й забезпечення якості" (Одеса, 1997); 7 і 8 міжнародних конференціях із калориметрії та термічного аналізу (Закопане, Польща, 1997, 2000); 7 європейському симпозиумі з термічного аналізу і калориметрії (Балатонфюрд, Угорщина, 1998); науково-технічних конференціях "Сучасні проблеми будівельного матеріалознавства" (Пенза, Росія, 1998, 2000), міжнародній конференції "Сучасні будівельні матеріали, структура і технологія" (Вільнюс, Литва, 1999); міжнародній конференції "Наука про цемент і бетон" (Кіль, Великобританія, 1999); 14 міжнародній конференції Ibausil (Веймар, Німеччина, 2000).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 робіт, у тому числі 3 статті в виданнях, рекомендованих ВАК України.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'ятьох глав, загальних висновків, списку літератури з 137 найменувань і 1 додатка. Робота викладена на 135 стор. машинописного тексту, включає 56 рисунків і 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі виконано аналіз стану технології бетону в зимових умовах. Наявність льоду, як нової фази, ускладнює формування структури цементного каменю і може приводити до зниження фізико-механічних властивостей бетону, зокрема міцності й довговічності. Багато проблем зимового бетонування досить успішно вирішено /І.Кирієнко, С.Мионов, О.Лагойда, О.Кунцевіч, Б.Крилов, Т.Пауерс, С.Бергстем/. Детально досліджено вплив знижених і від'ємних температур на гідратацію й структуроутворення /О. Мчедлов-Петросян, В. Чернявський/. Рекомендовано і використовуються на практиці спеціальні хімічні добавки з метою зниження впливу морозу на міцність та деформативні характеристики бетону. Обґрунтовано технологічні режими зимового бетонування.

При оцінці стану проблеми, що розглядається, звернено увагу на складність механізмів морозної руйнації бетону і супутніх явищ у трифазній системі "рідина – тверде - газ". Відомо, що дія від'ємних температур на твердіння цементного каменю й бетону супроводжується розвитком термічних напружень, гідравлічного, кристалізаційного /Т. Пауерс/ і осмотичного /О.Власов, В.Бабушкін/ тисків. Утворення льоду в поровій системі приводить до підвищення концентрації розчинених іонів домішок у воді, що не змерзнула. Це є причиною осмотичного тиску, що викликає перенос води в напрямку до льоду. У процесі росту кристалів льоду за рахунок збільшення об'єму в замкнених порах розвивається кристалізаційний тиск. Гідравлічний тиск з'являється при опорі твердої матриці продавленню рідкої фази по поровій системі в незаповнені водою пори. Для кожного з цих механізмів визначені умови виникнення і характерні значення тисків - у середньому 2...15 МПа, що рідко перевищують міцність цементного каменю на розтяг. При періодичному впливі може відбуватися руйнація твердої фази.

Льодоутворення в порах цементного каменю, що є внутрішнім джерелом напружень, відноситься до числа найважливіших процесів, які визначають формування властивостей бетону при твердінні в інтервалі низьких температур. Однак, унаслідок методологічних складностей, цей процес найменш вивчений. Немає єдиного підходу до оцінки льодоутворення, не встановлено його закономірності й параметри безпеки в технології бетону.

У другому розділі льодоутворення при заморожуванні цементного каменю розглядається з фізико-хімічних позицій. Фазовий перехід "вода-лід" є переходом першого роду, тобто супроводжується виділенням певної кількості теплоти. У цементному камені шар порової рідини, що знаходиться в безпосередній близькості від межі з твердою фазою, схильний до впливу поверхневих сил. Товщина адсорбованого шару варіюється в межах 4-8А у залежності від радіуса пори. Зміна структури води, як відомо, приводить до зміни її властивостей - знижуються температура й теплота кристалізації /Н.Цитович, А.Ананян,

Г.Бровка, Н.Стокхаузен, М. Зетцер, М. Брун/. Ступінь впливу поверхневих сил визначається відношенням "площа поверхні:об'єм" і, відповідно, різна в порах різного розміру. Тому теплові характеристики рідини залежать від радіуса пори:

$$R_p = \frac{64,67}{\Delta T} + 0,57 \quad (1)$$

$$W_a = 5,56 \cdot 10^{-2} \Delta T^2 - 7,43 \cdot \Delta T + 332 \quad (2)$$

де R_p , W_a , ΔT - радіус пор, теплота кристалізації льоду і різниця між температурами кристалізації порової і вільної рідини, відповідно.

Наявність залежності між температурою кристалізації й радіусом пор з одного боку, а також нерівномірність розподілу пор за розміром з іншого, обумовлюють східчастий характер льодоутворення при заморожуванні цементного каменю. Кількість льоду різко зростає практично до максимального значення на температурному інтервалі 3-4°C. Межа безпечного охолодження - температура кристалізації порової рідини T_f - є одним із параметрів, що визначають небезпеку морозного впливу.

У процесі льодоутворення домінуючу роль відіграють абсолютні значення маси льоду, що утворюється - I_m і ступені виморожування порової рідини - F_d .

I_m відповідає загальному об'єму води, що заморожується в цементному камені. Значення цього параметра визначає розміри і небезпеку гідравлічного й кристалізаційного тисків.

F_d - ступінь виморожування - характеризує долю замерзлої порової рідини стосовно загальної маси води, що знаходиться в порах, тобто сумі вільної й адсорбованої, що важливо при оцінці осмотичного й гідравлічного тисків.

Параметри I_m , F_d , T_f зв'язані між собою і характеристиками пористості. Значення T_f залежить від розміру водонаповнених пор. Величина F_d побічно характеризує розподіл пор за розміром. Значення I_m відбиває об'єм заповнених водою пор. Взаємозв'язок між цими параметрами можна встановити запропонованою нами 3-вимірною ІТФ-моделлю небезпеки льодоутворення (рис. 1), яка дозволяє оцінювати небезпеку льодоутворення. Модель будується в такий спосіб. Експериментально визначаються значення трьох параметрів льодоутворення. Далі, на площину, утворену перпендикулярними осями "маса льоду" і "ступінь виморожування" наноситься окружність. Положення її центру визначається значеннями I_m і F_d . Радіус і колір окружності залежить від розміру T_f і відповідає прийнятим на рисунку позначенням. Цей елемент розглядається як "рефлекс" зразка в просторі ІТФ-моделі. Чим більше радіус, тим при більш близькій до нуля температурі замерзає порова рідина. Простір розбитий на 10 зон у залежності від значень маси льоду й ступеня виморожування, що відбиває ступінь небезпеки льодоутворення. Можна говорити про спільність закономірностей льодоутворення і тисків, що розвиваються, у системах, рефлекси яких розташовано в одній області простору моделі. Як приклад, на рис. 1 нанесений рефлекс заморожуваного зразка цементного каменю при значеннях параметрів: $T_f = -6^\circ\text{C}$, $I_m = 120$ мг/г, $F_d = 75\%$.

Рис. 1 – ІТФ-модель оцінки небезпеки льодоутворення

Для вивчення льодоутворення при заморожуванні цементного каменю й бетону

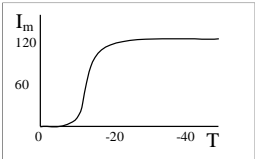
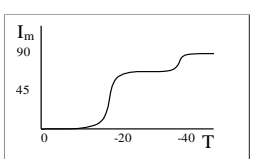
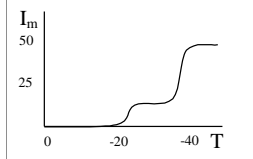
використовуються калориметрія, ультразвук, електричні та інші методи. Кожному з них властиві свої гідності та недоліки. Однак, термодинамічний характер процесу, взаємозв'язок теплових характеристик із параметрами порової структури призводять до доцільності застосування низькотемпературної диференціальної скануючої калориметрії - ДСК /Е.Селлеводд, Дж.Баггер, В.Сопов/. У її основу покладено залежності між радіусом пор R_p , у яких відбувається льодоутворення, теплотою кристалізації W_a і зниженням температури ΔT (рівняння 1 і 2). При охолодженні у калориметрі зразка із заданою швидкістю фіксується тепловий потік, що виділяється - dQ/dt . Фазові переходи порової рідини в цементному камені відбиваються на графіку $dQ/dt=f(T)$ як виразні піки. Температура кристалізації T_f порової рідини визначається за переднім фронтом цих піків. Маса льоду, що утворюється, I_m і ступінь виморожування F_d обчислюються з ДСК-залежності. Для обробки й збереження результатів розроблено програму на VisualBasic for Application. При цьому використовуються інформація: про зразок (маса, V/T), про швидкість заморожування та параметри експериментальної кривої. Визначаються: значення параметрів льодоутворення (координати рефлексу в просторі ITF-моделі), залежності маси льоду від температури $I_m=f(t)$, об'єму пор від радіуса $V_p=f(R_p)$, розподіл пор за розміром $dV/dR=f(R_p)$; абсолютні та відносні кількості вільної, фізично й хімічно зв'язаної води.

У третьому розділі викладаються результати вивчення особливостей льодоутворення при заморожуванні зразків на основі клінкерних мінералів та цементу. Для C_3S реєструються два піки фазового переходу "вода-лід". Перший з них спостерігається при температурах $-7...-15^\circ C$. Він відповідає кристалізації порової рідини в просторі між кристалами $Ca(OH)_2$. Другий - низькотемпературний - при температурах $-45...-55^\circ C$ - у порах гідросилікатного геля CSH . При цьому низькотемпературний пік фазового переходу виявляється в 1-2 доби для C_3S і в 3-4 доби для C_2S . Гідратація сприяє монотонному зниженню значень I_m . У загальній масі льоду, що утворюється, зростає доля фазового переходу води в гелевих порах. Знижуються значення параметрів T_f і F_d . У 1 добу температура кристалізації біля $-8^\circ C$, а ступінь виморожування - біля 70%. До 7 діб температура кристалізації падає до $-16^\circ C$, ступінь виморожування зменшується до 35-40%, маса льоду складає при температурі $-30^\circ C$ менше 30 мг/г, при $-60^\circ C$ - біля 50 мг/г. У просторі ITF-моделі це відповідає областям "A1" і "A2". При твердінні силікатів кальцію створюються умови для розвитку гідравлічного тиску. Утворення великої маси льоду в порах кристалічної природи при температурах $-7...-15^\circ C$ викликає штовхання води, що не змерзнула, через пори гідросилікатного геля.

При заморожуванні зразків на основі C_3A порова рідина замерзає за один перехід у всій поровій системі. Фазовий перехід спостерігається в інтервалі $-5...-10^\circ C$ і відповідає кристалізації рідини в порах радіусом 15...70 нм. Ступінь виморожування складає 80...85%. У цьому випадку не виникає можливості розвитку гідравлічного тиску. Тиск на воду при рості кристалів льоду безпосередньо передається на тверду матрицю. Зростає ймовірність кристалізаційного й осмотичного тисків. Осмос, пов'язаний з підвищенням концентрації іонів при льодоутворенні, приводить до уповільнення льодоутворення. Однак, більш низька міцність новотворів при гідратації трикальцієвого алюмінату може обумовлювати виникнення дефектів і руйнацію швидше, ніж у силікатних фазах.

Твердіння цементного каменю характеризується наявністю взаємодіючих структур - гідроалюмінатної, гідросульфалюмінатної і гідросилікатної. Основні новотвори цементного каменю на ранніх стадіях твердіння - це погано сформовані колоїдні частинки CSH-фази і незначна кількість порівняно великих кристалічних пластинок САН /А.Грудемо/. Розподіл пор за розміром при цьому має два максимуми. Один із них відповідає мікропористості гідросилікатного гелю, інший - порам між кристалічними включеннями. Закономірності льодоутворення аналогічні спостереженим при заморожуванні трикальцієвого силікату, що твердіє. При охолодженні реєструються два піки льодоутворення при температурах $-5...-12^{\circ}\text{C}$ і $-45...-55^{\circ}\text{C}$. У процесі твердіння загальна маса льоду зменшується зі зростанням внеску низькотемпературного переходу. На масу льоду й температуру кристалізації при заморожуванні цементного каменю найбільш значно впливає вміст алюмінатної фази. З підвищенням у цементі вмісту С3А зростає кількість пор у цементному камені. При зміні долі С3А з 6.5 до 9 % загальна маса льоду при заморожуванні зростає з 75 до 140 мг/г. Ці результати підтверджують відомі дані /С. Шестоперов/ про негативний вплив С3А у цементі на морозостійкість бетону. На основі експериментальної інформації з ознак повної маси льоду й вигляду залежності $I_m=f(T)$ установлені закономірності льодоутворення та їхня небезпека (табл. 1).

Таблиця 1 - Закономірності розвитку та небезпеки льодоутворення

Тип	I	II	III
Характер			
Ступінь небезпеки	Висока	Середня	Низька

Тип I характеризується підвищеними значеннями маси льоду - більш 120 мг/г і ступеня виморожування порової рідини - більш 70%. Льодоутворення за цим типом відбувається за один фазовий перехід при температурах $-4...-9^{\circ}\text{C}$ і супроводжується розвитком кристалізаційного й осмотичного тисків. Такий характер льодоутворення спостерігається при заморожуванні С3А, що твердіє, а також при заморожуванні С3S і цементного каменю, що твердіють, при тривалості твердіння до 1 доби.

Типу II відповідають середні значення маси льоду - 70...100 мг/г і ступеня виморожування порової рідини - 40...60%. Льодоутворення фіксується в інтервалі температур $-5...-10$ у мезопорах і $-45...-50^{\circ}\text{C}$ у гелевій пористості. При цьому маса льоду, що кристалізується в гелевих порах незначна і складає до 25% усього об'єму. Домінуючим стає гідравлічний тиск. Тип II характерний для С3S і цементного каменю, що твердіють біля 3 діб.

Тип III визначається значеннями маси льоду менше 60 мг/г і ступеня виморожування менше 40%. Льодоутворення реєструється при температурах $-10...-15$ і $-45...-50^{\circ}\text{C}$. Доля маси льоду, що утворюється в гелевих порах у порівнянні з типом II підвищується до 50...60% Тип III спостерігається при заморожуванні С3S і цементного каменю, що твердіють більш 7 діб.

У четвертому розділі викладаються результати вивчення впливу технологічних факторів - швидкості й часу початку заморожування, водотвердого відношення, вологості

повітряного середовища, температури твердіння, ролі хімічних добавок на параметри льодоутворення.

Важливе значення, свідомо, має момент прикладання температурної дії у віці до 1 доби. З даних рис. 2 видно, що маса льоду знижується з різною швидкістю в залежності від тривалості твердіння до заморожування. Найбільш інтенсивно I_m скорочується в перші 3-4 год. з наступним значним уповільненням. Це є підтвердженням відомих фактів про більшу небезпеку заморожування саме у початковий період. Подібний характер зміни маси льоду, що утворюється, обумовлює необхідність застосування засобів захисту бетону від дії від'ємних температур протягом перших 4-6 год.

Рис. 2 - Вплив часу початку заморожування на масу льоду, що утворюється

Швидкість зниження температури визначає умови й інтенсивність теплопереносу в об'ємі зразка цементного каменю, що заморожується. В умовах відсутності внутрішнього джерела тепла розподіл температури по перерізу матеріалу описується логарифмічною залежністю. Відповідно, при фіксації температури на поверхні зразка буде спостерігатися деяке "запізнювання" температури кристалізації. Його розмір визначається тепловими характеристиками матеріалу - теплоємністю і теплопровідністю, його масою, розмірами й швидкістю зміни температури. Раніше /В. Сопов/ було показано, що при збільшенні швидкості охолодження зразків цементного каменю з 0.5 до 16°C/хв. температура кристалізації порової рідини T_f , що фіксується, знижується з -4.5 до -6.5°C. Маса досліджуваних зразків не перевищувала 30 мг. Інтерполяція отриманих значень свідчить про необхідність дослідження параметрів льодоутворення при менших швидкостях заморожування - до 0.05°C/хв. З іншого боку, як указується в ряді робіт /Р.Мачюлайтіс, Е. Санфорд, Дж. Бланшер/, при масовій швидкій кристалізації порової рідини матеріал випробовує "стресовий" удар.

При зменшенні В/Т за рахунок зниження змісту вільної води знижується маса льоду, але загальний характер залежностей льодоутворення залишається незмінним. У просторі ІТФ-моделі видно (рис. 3), що зниження В/Т приводить, в основному, до горизонтального зсуву рефлексів, тобто температура кристалізації й ступінь виморожування залишаються практично постійними, зменшується тільки маса льоду, що утворюється. Це говорить про те, що зниження водотвердого відношення не змінює тип і характер механізмів морозного впливу. Небезпека льодоутворення скорочується за рахунок формування більш щільної структури /Л. Шпинова/.

Рис. 3 - Вплив В/Т на параметри льодоутворення на прикладі С3S

При зміні В/Т змінюється розподіл води за формами зв'язку. У 1 добу у С3S, що твердіє, кількість хімічно зв'язаної води монотонно зростає при збільшенні В/Т з 150 мг/г для зразків із В/Т=0.3 до 270 мг/г для В/Т=1.

Вологість повітряного середовища визначає умови випару води при твердінні в'язучих. В експериментах із зразками цементного каменю, що твердіє 3 доби, при вологості в інтервалі 70 - 90% відзначені два фазових переходи при температурах -8...10°C і -40...45°C. Ріст вологості повітря з 70 до 90% приводить до збільшення маси льоду з 70 до

120 мг/г при збереженні температурного інтервалу фазових переходів. Значення I_m для зразків цементного каменю в герметичних капсулах у віці 3 діб біля 90 мг/г. Відомо, що тепловолісна обробка, яка використовується для прискорення твердіння, змінює характер порової структури цементного каменю й розподіл порової рідини за формами зв'язку. На відміну від нормального твердіння, у зразках, які минули ТВО при $+80^\circ\text{C}$ спостерігається два фазових переходи в інтервалі температур $-5\dots-12$ і $-45\dots-55^\circ\text{C}$. Маса льоду, що утворюється, знижується з 120 до 60 мг/г. Приблизно 60% із цієї кількості - у порах гідросилікатного гелю. З іншого боку, при підвищеній температурі формується більш крупнопориста структура. Температура кристалізації порової рідини зміщується з $-8\dots-10$ до $-5\dots-7^\circ\text{C}$.

Одним з основних прийомів у технології зимового бетонування є введення добавок протиморозного й прискорюючого типу. Придатність розробленого методологічного підходу до оцінки небезпеки льодоутворення показана на прикладі поширеної протиморозної добавки поташу K_2CO_3 . При концентрації добавки 10% температура кристалізації порової рідини T_f знижується з -7 до -17°C . У той же час, маса льоду, що утворюється, I_m і ступінь виморожування F_d скорочуються незначно - із 130 до 110 мг/г і з 80 до 75%, відповідно. Зниження температури кристалізації порової рідини обумовлюється збільшенням хімічного потенціалу рідкої фази при рості концентрації добавки.

П'ятий розділ присвячено вивченню впливу поліфункціональних добавок системи "Релаксол" на льодоутворення при заморожуванні цементного каменю. "Релаксол" - це суміш із стабілізатора (С), прискорювача (У) та пластифікатора (П). Їх одночасна дія дозволяє знизити водовміст, температуру кристалізації порової рідини, прискорювати твердіння, інтенсифікувати тепловиділення.

Ефект впливу добавки на льодоутворення при варіюванні її складу оцінюється розробленою графічною моделлю. Значення маси льоду розглядаються у виді 3-вимірної функції $I_m=f(C,П)$, графік якої (рис. 4.а) являє собою поверхню в координатному просторі $(C,П,I_m)$. Концентрація прискорювача дорівнює 1%, концентрація С змінюється в інтервалі $0\dots0.1\%$, П - $0\dots0.2\%$ від маси цементу.

Рис. 4 – Діаграма для вибору складу добавки "Релаксол-2.3".

а - тривимірна поверхня - маса льоду, як функція концентрації С і П.

б - топограма поверхні І.

Графік функції $I_m=f(C,П)$ представлено на рис. 4,б у вигляді топограми поверхні І. Увесь діапазон зміни значень маси льоду рівномірно розбито на 10 інтервалів. Кожному інтервалу значень I_m відповідає область із певною яскравістю і відділена ізолініями. Чим більше маса льоду, тим світліше область на рис. 4,б. Склад добавки, при введенні якої маса льоду мінімальна знаходиться в найбільш темній області топограми на рис. 4,б. У даному випадку - це композиція з концентрацією $C=0.1\%$ без П. Цей склад рекомендовано як добавку "Релаксол-2.3" (Р-2.3) для зимового бетонування.

На рис. 5 наведено залежності льодоутворення при твердінні цементного каменю в присутності P-2.3. На рис 5.a показано тепловий ефект при заморожуванні, що фіксується, на 5,б - залежність $I_m=f(T)$. Температура кристалізації порової рідини знижується з -8 до -15°C, маса льоду скорочується приблизно на 45%. Формується вузька область розподілу мікропор в інтервалі від 5 до 7 нм. З ростом концентрації добавки область розподілу пор за розміром зміщується у бік більш дрібних пор. Таким чином, введення комплексної добавки P-2.3 значно скорочує небезпеку морозного впливу.

Добавку P-2.3 застосовано на ряді будівельних об'єктів України. При будівництві 10-поверхового монолітного безрігельного житлового будинку в м. Харкові наприкінці листопада 1999 р., температурі навколишнього повітря -10°C міцність зразків із добавкою була 27 МПа, що в 2 рази вище контрольних. Управлінням будівництва та будіндустрії Південного машинобудівного заводу (ПМЗ), м. Дніпропетровськ, P-2.3 використовувалася в період із жовтня по березень 1998-1999 років при температурах +5...-10°C. Фірмою "Цемтех" використано P-2.3 в умовах зимового бетонування у бетоні М300 в інтервалі +6...-8°C з підвищенням міцності у порівнянні з контрольними зразками на 50%.

Рис. 5 - Вплив добавки P-2.3 на льодоутворення при заморожуванні цементного каменю; 1- вода, 2- P-2.3.

Результати дослідження особливостей льодоутворення використані при розробці "Рекомендацій по застосуванню системи хімічних добавок "Релаксол" у бетонах і будівельних розчинах" (Запоріжжя, 2000. – 32 с.).

Таким чином, запропонований підхід до оцінки параметрів льодоутворення дозволяє отримувати інформацію, яка може бути використана для розробки та обґрунтування режимів зимового бетонування на основі дослідження впливу технологічних факторів: початку та швидкості заморожування, водотвердого відношення, вологості та температури твердіння, введення хімічних добавок протиморозної та поліфункціональної дії.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу даних про вплив від'ємних температур на твердіння й властивості цементного каменю й бетону визначено роль льодоутворення при їх заморожуванні, як джерела деструкції під дією термічних напружень і тисків осмотичного, кристалізаційного, гідравлічного типів.
2. З позицій термодинаміки фазових переходів і поверхневих явищ при заморожуванні рідкої фази цементного каменю виділено основні параметри, що характеризують льодоутворення й ступені його небезпеки: маса льоду (I_m), температура кристалізації (T_f) і ступінь виморожування (F_d) порової рідини у взаємозв'язку з характеристиками пористості.
3. Розроблено методики визначення значень I_m , T_f , F_d із використанням диференціальної скануючої калориметрії та математичний апарат обробки даних експерименту.
4. Обґрунтовано метод визначення небезпеки льодоутворення при заморожуванні цементного каменю за допомогою узагальненої комп'ютерної ІТФ-моделі, що дозволяє кількісно оцінювати вплив температурного і технологічних факторів.

5. Вивчено загальні та відмітні закономірності льодоутворення при заморожуванні цементного каменю з урахуванням характеру структури, що формується, і домінуючих тисків. По ознаках: повна маса льоду, температура й кількість фазових переходів залежності $I_m=f(T)$ класифіковано на три типи, що дозволяє рангувати небезпеку льодоутворення.
6. Оцінено вплив найважливіших технологічних факторів: часу початку і швидкості заморожування, водотвердого відношення, вологості й температури твердіння до заморожування, введення протиморозних добавок на параметри й особливості льодоутворення.
7. Підтверджено ефективність застосування поліфункціональних добавок із синергетичними протиморозним, водознижуючим і інтенсифікуючим ефектами, що приводять до зниження параметрів льодоутворення і, в остаточному підсумку, зменшенню небезпеки морозного впливу.
8. Розроблено графоаналітичну методику добору складів багатокомпонентних добавок для зимового бетонування. Її придатність показано на прикладі добавки "Релаксол-2.3", яка значно зменшує небезпеку льодоутворення.
9. Запропоновані методики та отримані результати використані при розробці "Рекомендацій по застосуванню системи хімічних добавок "Релаксол" у бетонах і будівельних розчинах". Добавка впроваджена при зведенні монолітного житлового будинку в Харкові, об'єктів у Дніпропетровську й інших міст України.

Основні положення дисертації опубліковано у роботах:

1. Сопов В.П., Златковский О.А. Совершенствование калориметрического метода оценки льдообразования при замораживании цементного камня. // Материалы 36 международного семинара по проблемам моделирования и оптимизации композитов. - Одесса. - 1997. - С. 110.
2. Златковский О.А. Льдообразование в цементном камне. // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ.- 1998. - Вип. 4. - С. 136-138.
3. Златковский О.А. Обобщенная модель льдообразования в цементном камне при замораживании. // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ.- 1999. - Вип. 7.- с. 298-303.
4. Сопов В.П., Синякин А.Г., Першина Л.А., Златковский О.А., Лихопуд А.П. Оценка эффективности действия добавок системы "Релаксол" при пониженных температурах // Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ.- 1999. - Вип. 8. - с. 252-263.
5. Сопов В.П., Златковский О.А. Особенности формирования структуры и льдообразования в цементном камне // 4 акад. Чт. РААСН. Мат. Межд. Научно-техн. Конф. "Современные проблемы строительного материаловедения". - Пенза.- 1998. - с. 57-59.
6. Ушерев-Маршак А.В., Сопов В.П., Златковский О.А. Пористость и свойства цементного камня и бетона // Сб. Научн. Трудов Межд. Научно-техн. Конф. "Композиционные строительные материалы. Теория и практика". - Пенза. - 2000. - С.124-126.
7. Сопов В.П., Златковский О.А. Анализ льдообразования при замораживании цементного камня. // Научн. Чт. "Физико-химические проблемы строительного

- материаловедения". - Харьков.- 1998. – с.45.
8. Ушеров-Маршак А.В. Сопов В.П. Златковский О.А. Оценка льдообразования при замораживании цементного камня. // Цемент и его применение. – 1998. - № 5 . – с. 56-58.
 9. Sopov V., Zlatkovski O. Calorimetric study of ice formation in freezing cement stone.// Proc. CETTA'97. - Zakopane, Poland.- 1997. – p. 122.
 10. Usharov-Marshak A.V., Sopov V.P., Zlatkovski O.A. DSK investigation and analysis of ice formation in capillary-porous materials. // Proc. ESTAC-7. - Balatonfurd, Hungary. – 1998. – p.158.
 11. Usharov-Marshak A., Sopov V., Zlatkovski O. The role of chemical additives in the cement stone microporosity formation. // Proc. Cement and Concrete Sciences. - Keel, UK. – 1999.
 12. Usharov-Marshak A., Zlatkovski O., Sopov V. Quantitive model of ice formation at concrete hardening. // Proc. Ibausil-14. - Weimar, Germany. – 2000.- p. 20813-20820.
 13. Sopov V., Lihopud A., Zlatkovski O. Formation of cement stone structure under influence of antifreeze additive. // Proc. Ibausil-14. - Weimar, Germany. – 2000.- p. 20361-20368.
 14. Usharov-Marshak A.V., Lihopud A.P., Sinayko N.P., Sopov V.P., Zlatkovsky O.A. Complex modifier in concrete technology. // Proc. "Modern construction materials, structure and technology". - Vilnius, Lithuania. – 1999. – p. 62-66.

АНОТАЦІЯ

Златковський О.А. Особливості льодоутворення при заморожуванні цементного каменю в бетоні. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук із спеціальності 05.23.05 - будівельні матеріали і вироби. – Харківська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2001.

Дисертацію присвячено вивченню особливостей і оцінці небезпеки льодоутворення при заморожуванні цементного каменю. Льодоутворення, як джерело внутрішніх напружень, є одним із факторів, що визначають формування структури й властивостей цементного каменю у зимових умовах. Обґрунтовано доцільність використання комплексу трьох параметрів льодоутворення - маси льоду - I_m , температури кристалізації - T_f і ступіні виморожування - F_d порової рідини. Розроблено ІТF-модель оцінки небезпеки льодоутворення. Вивчено особливості льодоутворення при заморожуванні цементного каменю на основі цементу та клінкерних мінералів. Закономірності льодоутворення і їх небезпеки класифіковано на три типи за ознаками повної маси льоду та виду залежності $I_m=f(T)$. Вивчено вплив технологічних факторів на особливості льодоутворення при заморожуванні цементного каменю: моменту і швидкості заморожування, водотвердого відношення, температури й вологості твердіння, ролі хімічних добавок протиморозного типу на прикладі поташу. Підтверджено доцільність використання поліфункціональних добавок, які знижують небезпеку льодоутворення.

Ключові слова: льодоутворення, калориметрія, пористість, маса льоду, температура кристалізації, ступінь виморожування, небезпека морозного впливу.

АННОТАЦИЯ

Златковский О.А. Особенности льдообразования при замораживании цементного камня в

бетоне. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. - Харьковская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2001.

Диссертация посвящена изучению особенностей и оценке опасности льдообразования при замораживании цементного камня. Показано, что льдообразование, как источник внутренних напряжений, является одним из наиболее значительных факторов, определяющих формирование структуры и свойств цементного камня и бетона в зимних условиях. Обоснована целесообразность использования термодинамического подхода к изучению льдообразования. Показано, что температура фазового перехода "жидкость-твердое" поровой воды понижается вследствие влияния поверхностных сил и определяется радиусом пор по гиперболической зависимости. Для описания льдообразования при замораживании цементного камня обоснована целесообразность использования комплекса трех параметров – массы льда - I_m , температуры кристаллизации - T_f и степени вымораживания - F_d поровой жидкости. Параметры I_m , F_d , T_f взаимосвязаны между собой и характеристиками пористости. Значение T_f зависит от размера водонасыщенных пор. Величина F_d косвенно характеризует распределение пор по размерам. Значение I_m отражает объем заполненных водой пор. Разработана ИТФ-модель оценки опасности льдообразования. Изучены особенности льдообразования при замораживании цементного камня на основе цементов и клинкерных минералов. Установлено, что замораживание образцов на основе C_3S сопровождается двумя фазовыми переходами при $-7...-12$ и $-40...-50^\circ C$ в порах между кристаллами $Ca(OH)_2$ радиусом $10...20$ нм и микропорах CSH -геля, радиусом $1.5...4$ нм. Характер льдообразования для C_3S в виде двух пиков обуславливает развитие гидравлического давления. При замораживании образцов на основе C_3A льдообразование происходит при $-4...-9^\circ C$ в порах радиусом $20...70$ нм между кристаллами C_3AH_6 и C_4AH_{11-19} . Доминируют кристаллизационный и осмотический тип давлений. При замораживании цементного камня фиксируются два перехода при $-4...-10$ и $-40...-45^\circ C$ в порах капилляров радиусом $10...70$ нм и CSH -геля радиусом $2...6$ нм, соответственно. Закономерности льдообразования и их опасность классифицированы на три типа по признакам полной массы льда и виду зависимости $I_m=f(T)$. Изучено влияние технологических факторов на особенности льдообразования при замораживании цементного камня. Оценены эффекты изменения момента и скорости замораживания, водотвердого отношения, температуры и влажности твердения. Отмечается интенсивное снижение массы льда при замораживании цементного камня в первые 2-4 ч с последующим заметным замедлением, что важно для выбора продолжительности использования методов защиты бетона. При изменении V/T отдельные параметры льдообразования - температура кристаллизации T_f и степень вымораживания F_d поровой жидкости практически не меняются, однако, в интервале значений V/T $0.3...1.0$ общая масса льда I_m возрастает с 90 до 250 мг/г. Рост влажности воздуха с 70 до 90% приводит к увеличению значений I_m с 110 до 170 мг/г. Тепловлажностная обработка при $+80^\circ C$ за счет интенсификации гидратации обуславливает проявление эффекта льдообразования при -4 и $-40^\circ C$. Масса льда снижается с 90 до 60 мг/г, т.е. в 1.5 раза по сравнению с образцами нормального

твердения. Однако, формирование более крупнокристаллической структуры при ТВО приводит к увеличению значений температуры кристаллизации на 3-4°C.

Показано, что введение противоморозных добавок позволяет снизить температуру кристаллизации поровой жидкости с -7 до -17 °C. Более целесообразно использование добавок полифункционального типа, которые позволяют снижать водосодержание, температуру кристаллизации поровой жидкости, ускорять твердение, увеличивать тепловыделение. Предложена графическая модель выбора состава многокомпонентной добавки для зимнего бетонирования Р-2.3, при введении которой снижаются значения всех трех параметров льдообразования.

Разработанные методики определения опасности и установленные закономерности льдообразования использованы при внедрении технологических режимов и добавок для зимнего бетонирования.

Ключевые слова: льдообразование, калориметрия, пористость, масса льда, температура кристаллизации, степень вымораживания, опасность морозного воздействия.

SUMMARY

Zlatkovski O.A. Singularities of ice formation at quiescing of cement stone in concrete. - Manuscript.

Thesis on competition of a scientific degree of the candidate of engineering science on a speciality 05.23.05 - building materials and products. – Kharkov state academy of railway transport, Kharkov, 2001.

The thesis is devoted to analysis of singularities and estimation of ice formation hazard at quiescing of a cement stone. Ice formation, as the radiant of interior stresses, is one of the factors, which define formation of structure and properties of a cement stone at winter concreting. It is offered to use a complex of three ice formation parameters - mass of ice I_m , temperature of crystallization T_f and degree of freezing F_d of a pore fluid. The ITF-model of an estimation of ice formation hazard is designed. The singularities of ice formation are investigated at quiescing of a cement stone on the basis of different binders. Ice formation regularities and their hazard are assorted into three types, which differ on values of complete mass of ice and behaviour of curve $I_m=f(T)$. The influence of technology factors on a ice formation singularity: changing of the moment and velocity of quiescing, water-to-solid ratio, temperature and humidity of air during hardening, role of the chemical additives of anti-frost type on an example of potash is estimated. The effectiveness of using of multifunctional additives for winter concreting is justified.

Keywords: ice formation, pore fluid, calorimetry, porosity, temperature of crystallization, degree of freezing, hazard of frost attack.

ОСОБЛИВОСТІ ЛЬДОУТВОРЕННЯ ПРИ ЗАМОРОЖУВАННІ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ В БЕТОНІ.

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Златковський Олег Анатолійович

Підписано до друку 16.02.2001 р.
Формат бумаги 60x84 1/16
Друк офсетний.
Наклад 100 прим.

Папір офсетний
Усл.-друк. арк. 1,06.
Замовлення № 401

Уч.-вид. арк. 1,0

Друкарня № 18 Південної залізниці
61052 м. Харків, вул Червоноармійська, 7.