

Гущин Сергей Вячеславович, младший научный сотрудник,
Белорусский национальный технический университет, г. Минск
(Беларусь)

Дрозд Александр Алексеевич, канд. техн. наук, доцент, Белорусский на-
циональный технический университет, г. Минск (Беларусь)

Бабицкий Вячеслав Вацлавович, д-р техн. наук, профессор,
Белорусский национальный технический университет, г. Минск
(Беларусь)

Sergey Gushchin, junior researcher, Belarusian National Technical
University, Minsk (Belarus)

Alexandr Drozd, PhD in Engineering Science, Associate Professor,
Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

Vyacheslav Babitsky, DSc in Engineering Science, Professor,
Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВОК В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ

EFFICIENCY EVALUATION OF ANTIFREEZE ADDITIVES IN HARDENED CEMENT PASTE

АННОТАЦИЯ

Применение химических добавок в практике ведения бетонных работ при отрицательных температурах – удобный и экономичный метод. Гамма используемых противоморозных добавок весьма широка. Рекламируются многочисленные новые добавки, характеристики которых зачастую практически не изучены. Оценка эффективности противоморозных добавок, к сожалению, длительна и не дает исчерпывающей информации о процессах структурообразования бетона, в связи с чем разработка оперативной и доступной для строительных организаций методики действительно необходима. На примере добавок поташа, хлорида кальция и нитрита натрия показана возможность количественной оценки параметров структурообразования цементного теста с противоморозными добавками по кинетике изменения температуры теста, твердеющего

при положительных температурах. Предложена методика оперативной оценки свойств химических добавок для бетонирования изделий при положительных температурах. С помощью предложенной методики исследованы calorиметрические параметры рассматриваемых противоморозных добавок. К этим параметрам относятся индукционный период ($\tau_{ин}$), время достижения экстремума (τ_{tmax}) и экстремум (t_{max}). По полученным экспериментальным данным рассчитаны скорость подъема температуры (v_t) и удельное тепловыделение в возрасте 24 ч (q_{u24}). Параллельно с исследованиями кинетики тепловыделения цементного теста получены и прочностные характеристики цементного камня. Анализ полученных данных показывает возможность отнесения добавок поташа и хлорида кальция к ускорителям твердения цементного камня, что соответствует приводимым в разных источниках данным. Методика не требует дефицитного и дорогостоящего испытательного оборудования, применима в рядовых строительных организациях, доступна работникам низкой квалификации. Открывается возможность разработки оригинальной методики проектирования состава бетона.

ABSTRACT

The usage of chemical additives in the practice of doing concrete work at subzero temperatures is—a convenient and economical method. A lot of different antifreeze additives are using today. New additives are being advertised, but their characteristics are often little known. Unfortunately, evaluating the effectiveness of antifreeze additives is durable process and it doesn't give complete information about processes of hardening, structural formation in concrete. Because of it construction companies urgently needs efficient and affordable test method. A possibility to analyze characteristics of hardening cement gel with antifreeze additives by measuring gel's temperature which is hardening at positive temperatures is showed by using potash, calcium chloride and sodium nitrite. It offers the method for rapid test of properties of chemical additives for concrete products at positive temperatures. Calorimetric parameters of the antifreeze additives was measured with the offered method. These parameters are the initial time, the time to reach maximum temperature

and the maximum temperature. Rate of increasing of temperature and specific calorification in age of 24 hours were estimated based on experimental data. At the same time compression strength of hardened cement paste was investigated. The results are showed that potash and calcium chloride can be used as accelerators and different courses are confirmed this fact. The method does not require rare and expensive testing equipment, it can be used by low-skilled workers and not well-equipped construction companies. It opens the possibility of developing the original concrete structure design methodology.

Ключевые слова: цементное тесто, цементный камень, бетон, противоморозные добавки, эффективность, методика оценки.

Keywords: cement paste, hardened cement paste, concrete, antifreeze additives, efficiency, evaluation methodology.

ВВЕДЕНИЕ

Применение химических добавок в технологии производства бетонных работ при низких температурах представляет собой один из наиболее широко распространенных методов зимнего бетонирования [1–3]. «...Введение противоморозных добавок – технологически наиболее простой, удобный и экономически выгодный способ зимнего бетонирования. Этот способ в 1,2–1,4 раза экономичнее, чем способ паропрогрева и бетонирования с предшествующим ограждением сооружения и его утеплением изнутри и в 1,3–1,5 раза экономичнее электропрогрева и электрообогрева. Безобогревное зимнее бетонирование благодаря применению противоморозных добавок позволяет экономить тепло- и электроэнергию при более гибкой технологии проведения работ...» [4]. Общеизвестно, что твердение цементных бетонов замедляется при снижении температуры и практически прекращается при замерзании жидкой фазы. Поэтому для обеспечения твердения в зимних условиях необходимо предотвращать замерзание воды в бетоне, что может быть достигнуто либо сохранением положительной температуры бетона в период твердения до набора им критической прочности, либо снижением

температуры замерзания жидкой фазы путем введения в состав бетона различных химических добавок. В принципе, основное назначение противоморозных добавок – снизить температуру замерзания бетонной смеси (антифризное действие), т.е. обеспечить возможность ведения бетонных работ при отрицательных температурах.

Однако назначение противоморозных добавок не исчерпывается функцией снижения температуры замерзания ее водного раствора. Существуют вещества, весьма эффективные с этой точки зрения, но не всегда перспективные для модификации бетона, поскольку, в частности, снижают некоторые характеристики бетона. Желательно, чтобы противоморозные добавки одновременно являлись и ускорителями твердения бетона, что обеспечивает сокращение сроков достижения критической прочности бетона. Еще более эффективны противоморозные добавки с дополнительным пластифицирующим эффектом (а также многокомпонентные), позволяющие снизить водоцементное отношение бетонной смеси и интенсифицировать процессы структурообразования цементного теста и соответствующее нарастание прочности бетона. Для оценки влияния химических добавок на процессы структурообразования бетона инженеры-технологи используют разнообразные методы [1,2,5–7], основной из которых – исследование кинетики изменения прочности цементного камня или бетона. При всей привлекательности этого метода (главное – он эталонный), он позволяет получить результаты лишь в достаточно длительные сроки твердения. Например, при оценке эффективности противоморозной добавки сроки испытания 28 суток. Следовательно, надо прибегать к методам, относящимся к оперативным и при этом учитывающим все разнообразие влияющих факторов: вид и дозировку химической добавки, вид и расход вяжущего, водоцементное отношение и пр. В свете изложенных требований привлекательным выглядит метод оценки влияния добавок по кинетике тепловыделения цемента, получивший достаточно широкое развитие [8–13]. Однако имеется и препятствие к широкому использованию данного метода – для его реализации необходимо специализированное оборудование (калориметры), доступное лишь для солидных научных организаций.

В Белорусском национальном техническом университете предложена упрощенная методика, основывающаяся на использовании датчиков DS1921 и позволяющая оперативно изучить влияние химических и минеральных добавок на процессы структурообразования цементных теста и камня, доступная для реализации практически в любой лаборатории и даже в полевых условиях [14–17].

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Целью исследований является определение влияния противоморозных добавок нитрита натрия, хлорида кальция и поташа на твердение цементного камня при положительных температурах.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов в исследованиях использовались: портландцемент ПЦ 500-Д0 производства ОАО «Белорусский цементный завод» (различные партии) и противоморозные добавки: поташ (П), хлорид кальция (ХК) и нитрит натрия (НН).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика заключается в следующем. Приготавливали цементное тесто с различным начальным водосодержанием и добавками. Тесто укладывали в формы, представляющие собой пластмассовые стаканчики (диаметром 70 мм и высотой 80 мм), на высоту 70 мм, затем уплотняли в зависимости от его консистенции встряхиванием, постукиванием или кратковременным виброуплотнением на встряхивающем столике. На поверхность цементного теста устанавливали запрограммированные датчики температуры, стаканчики закрывали крышками и помещали в гнезда термокассеты, выполненной из пенопласта и обеспечивающей минимальную эмиссию теплоты. Запись изменения температуры производили в течение суток. Затем строили кривые изменения температуры теста и температуры относительно

начальной скорости изменения температуры, а также тепловыделения цемента, позволяющие комплексно оценить влияние исследуемых добавок на процессы тепловыделения цемента, а следовательно, его гидратации, структурообразования цементного теста и цементного камня, а косвенно – бетона заданного состава. Анализ графиков изменения температуры цементного теста относительно начальной показал, что температура в течение некоторого промежутка времени (подъем до 5–7 °С) практически не изменяется – это так называемый индукционный период ($\tau_{ин}$), определяющий в основном начало схватывания цемента. Затем температура увеличивается в течение некоторого времени (τ_{tmax}) до экстремума (t_{max}), что позволяет рассчитать скорость подъема температуры (v_t). Эти численные параметры характеризуют интенсивность структурообразования цементного теста, поскольку процесс изменения температуры определяется кинетикой гидратации цемента. И наконец, разбиение всего процесса твердения на равные промежутки времени и суммирование произведений времени и соответствующей температуры для каждого периода позволяют рассчитать как кинетику роста удельного тепловыделения цемента, так и окончательную в возрасте 24 ч ($q_{ц24}$). Этот параметр характеризует уже влияние исследуемых добавок на свойства цементного камня в более поздние сроки твердения.

Параллельно с исследованиями кинетики тепловыделения цементного теста определяли и прочностные характеристики цементного камня. Образцы (размером 20x20x20 мм) твердели в нормально-влажностных условиях, затем в возрасте 3 и 28 суток определяли их прочность на сжатие.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Количественный анализ кривых тепловыделения цементного теста представлен в таблице.

Параметры твердеющего цементного теста

Добавка		В/Ц	$\tau_{ин}$, ч	τ_{max} , ч	t_{max} , °С	v_r , °С/ч	$q_{п24}$, кДж/кг	
Вид	Дозировка, % от массы цемента							
Поташ	–	0,3	4,3	10,5	58,5	8,3	232	
	6	0,3	0,9	4,0	38,5	9,5	229	
	8	0,3	0,7	3,6	40,0	12,2	221	
	10	0,3	0,6	2,1	42,0	23,3	220	
	–	0,4	5,9	13,1	40,0	4,6	211	
	6	0,4	1,8	6,2	38,5	6,7	209	
	8	0,4	1,5	6,0	30,5	5,6	187	
	10	0,4	1,2	3,8	31,5	9,4	211	
	–	0,5	5,8	12,9	39,5	4,6	191	
	6	0,5	3,3	8,9	29,0	4,1	182	
	8	0,5	1,6	5,7	30,0	5,4	156	
	10	0,5	1,2	4,4	31,5	7,7	150	
Хлорид кальция	–	0,3	4,3	10,5	58,5	8,3	232	
	1	0,3	2,6	6,9	58,5	12,0	241	
	2	0,3	1,2	4,6	49,0	12,4	240	
	3	0,3	0,2	2,9	45,0	14,1	224	
	–	0,4	5,9	13,1	40,0	4,6	211	
	1	0,4	4,9	11,0	46,5	6,5	228	
	2	0,4	3,5	9,2	34,0	4,7	200	
	3	0,4	2,5	6,3	32,5	6,7	190	
	–	0,5	5,8	12,9	39,5	4,6	191	
	1	0,5	5,1	11,7	34,0	4,1	213	
	2	0,5	3,1	7,5	33,0	5,9	203	
	3	0,5	2,5	6,9	27,0	4,5	167	
	Нитрит натрия	–	0,3	4,3	10,5	58,5	8,3	232
		3	0,3	5,5	12,4	42,5	5,1	152
5		0,3	7,4	18,2	23,5	1,5	150	
7		0,3	6,7	18,7	34,0	2,3	161	
–		0,4	5,9	13,1	40,0	4,6	211	
3		0,4	6,3	15,6	28,5	2,3	177	
5		0,4	6,5	15,0	27,5	2,4	142	
7		0,4	6,7	15,5	28,5	2,4	180	
–		0,5	5,8	12,9	39,5	4,6	191	
3		0,5	4,1	9,2	30,5	4,6	163	
5		0,5	4,6	9,2	27,0	4,3	118	
7		0,5	4,7	9,2	26,5	4,3	114	

Добавки поташа и хлорида кальция с ростом содержания снижают продолжительность индукционного периода вне зависимости от водоцементного отношения, т. е. способствуют ускорению схватывания цемента, и это соответствует приводимым в разных источниках данным. Естественно, данный вывод основывается только на результатах испытания добавки применительно к использованному цементу и в дальнейшем требует дополнительных исследований кинетики изменения прочностных характеристик цементного камня. Что касается добавки нитрита натрия, то она по сумме критериев не может быть отнесена ни к ускорителям схватывания, ни к ускорителям твердения. С ростом дозировки добавки интенсивность структурообразования цементного теста последовательно снижается. В целом, для всех трех добавок заметна тенденция интенсификации процессов структурообразования с уменьшением водоцементного отношения.

Из множества полученных данных наибольший интерес представляло влияние дозировки добавок в воде затворения и значения водоцементного отношения на относительную прочность цементного камня. Эти зависимости представлены на рисунках 1–3 (прочность цементного камня без добавки принята за 100%). На рисунке 4 показана взаимосвязь удельного тепловыделения цемента при структурообразовании цементного теста с водоцементным отношением 0,3 и прочностями цементного камня в возрасте 28 суток.

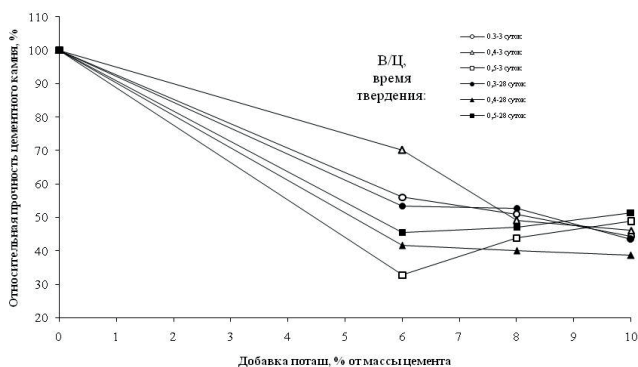


Рисунок 1. Зависимость относительной прочности цементного камня от водоцементного и дозировки добавки поташа

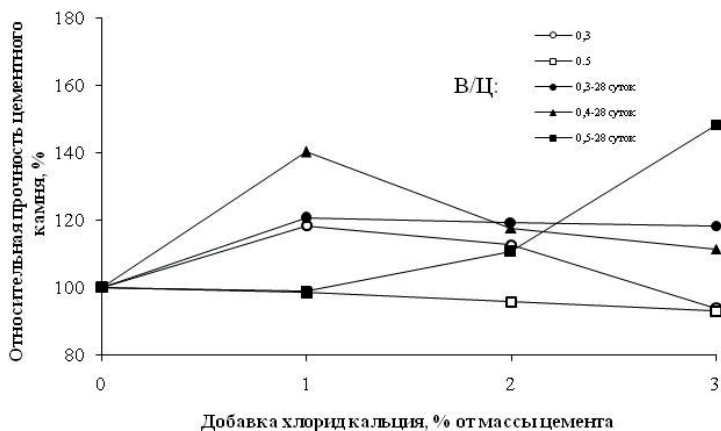


Рисунок 2. Зависимость относительной прочности цементного камня от водоцементного и дозировки добавки хлорида кальция

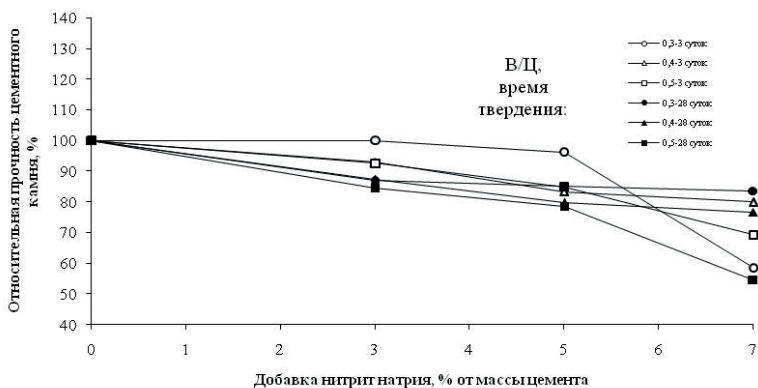


Рисунок 3. Зависимость относительной прочности цементного камня от водоцементного и дозировки добавки нитрита натрия

Анализ полученных данных показывает, что введение таких добавок, как поташ и нитрит натрия, вызывает сброс прочности цементного камня как в раннем возрасте (3 суток), так и в позднем (28 суток), причем отрицательный эффект растет с увеличением дозировки добавок. Добавка же хлористого кальция увеличивает прочностные характеристики цементного камня. При этом следует иметь в виду, что количество вводимой добавки хлористого кальция

существенно меньше, чем поташа и нитрита натрия. В целом, выявленные тенденции отчасти находят отражение и в литературе, посвященной практике применения противоморозных добавок.

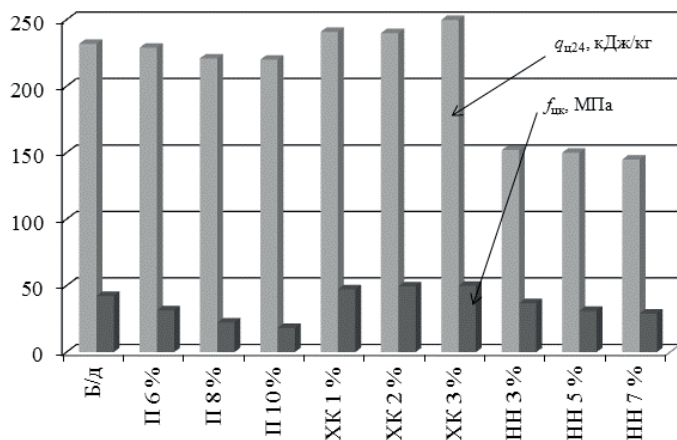


Рисунок 4. Взаимосвязь удельного тепловыделения цемента (q_{u24}) и прочности цементного камня на сжатие ($f_{цк}$)

Достаточно интересны результаты, представленные на рис. 4. Для всех добавок можно отметить взаимосвязь удельного тепловыделения цемента и прочности цементного камня, но, к сожалению, для каждого вида (и дозировки) добавки имеются отличия. Но сам факт наличия взаимосвязи открывает возможность прогноза (естественно, после проведения дополнительных экспериментов и получения соответствующих данных) прочности бетона на сжатие по результатам тепловыделения цемента, полученным экспресс-методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом:

1. Разработана методика оперативной количественной оценки кинетики структурообразования цементного теста с противоморозными химическими добавками, не

требующая дефицитного и дорогостоящего испытательного оборудования, применимая в рядовых строительных организациях и доступная работникам достаточно низкой квалификации.

2. Открывается возможность разработки оригинальной методики проектирования состава бетона, основывающейся на оперативных определениях эффективности одинарных и комплексных противоморозных добавок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Миронов, С. А. Теория и методы зимнего бетонирования / С. А. Миронов.–М.: Государственное изд-во строительной литературы, 1950.– 266 с.
2. Миронов, С. А. Бетоны, твердеющие на морозе / С. А. Миронов, А. В. Лагойда.–М.: Стройиздат, 1975.– 158 с.
3. Бессер, Я. Р. Методы зимнего бетонирования / Я. Р. Бессер.– М.: Стройиздат, 1976.–С. 168.
4. Добавки в бетон: справ. пособие / В. С. Рамачандран [и др.]; под ред. В. С. Рамачандрана; пер с англ. Т. И. Розенберг и С. А. Болдырева; под ред. А. С. Болдырева и В. Б. Ратинова.–М.: Стройиздат, 1988.– 575 с.
5. Барабанщиков, Ю. Г. Исследование некоторых аспектов твердения бетона при отрицательных температурах: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Ю. Г. Барабанщиков.– Л., 1980.– 16 с.
6. Лагойда, А. В. Зимнее бетонирование с использованием противоморозных добавок к бетону / А. В. Лагойда // Бетон и железобетон.– 1984.– № 9.–С. 23–26.
7. Розенберг, Т. И. Исследование процессов твердения бетонов с комплексными добавками при температуре ниже 0 °С / Т. И. Розенберг, В. Б. Токарь, А. А. Мамедов // Второй Междунар. симпозиум по зимнему бетонированию.–М.: Стройиздат, 1975.–С. 152–163.
8. Огороков, С. Д. Тепловыделение бетона в условиях зимнего бетонирования / С. Д. Огороков, А. А. Парийский // Второй

- Международ. симпозиум по зимнему бетонированию.–М.: Стройиздат, 1975.–С. 130–139.
9. Мчедлов-Петросян, О.П. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов / О.П. Мчедлов-Петросян, А.В. Ушеров-Маршак, А.М. Урженко.–М.: Стройиздат, 1984.– 224 с.
 10. Ушеров-Маршак, А.В. Оценка вклада экзотермии в энергетический баланс твердения вяжущих и бетонов / А.В. Ушеров-Маршак, Л.А. Першина, П.В. Кривенко // Бетон и железобетон.– 1997.– № 3.–С. 12–14.
 11. Калориметрия как основа информационной технологии бетона новых поколений / А.Ушеров-Маршак [и др.] // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке кадров Республики Беларусь: сб. тр. VII Международ. науч.–метод. семинара.–Брест: БрГТУ, 2001.–С. 364–370.
 12. Ушеров-Маршак, О.В. Калориметрія цементу і бетону: вибрані праці / О.В. Ушеров-Маршак // Відп. ред. В.П. Сопов.–Харьков: Факт, 2002.– 183 с.
 13. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны: теория и практика / В.Г. Батраков.– 2-е изд., перераб. и доп.–М.: Стройиздат, 1998.– 768 с.
 14. Бирик, М.С. Оценка кинетики твердения цементного камня с использованием термодатчиков системы «Термохрон» / М.С. Бирик, В.В. Бабицкий // Строительная наука и техника.– 2010.– № 4.–С. 23–26.
 15. Бабицкий, В.В. Прогнозирование характеристик твердеющего тяжелого бетона / В.В. Бабицкий, С.Д. Семенюк, М.С. Бирик // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць.–Рівне, 2009.–Вип. 18.–С. 3–12.
 16. Бирик, М.С. Определение основных периодов трапецеидального режима тепловлажностной обработки бетона / М.С. Бирик, В.В. Бабицкий, С.Д. Семенюк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць.–Рівне, 2011.–Вип. 22.–С. 22–28.

17. Биби́к, М. С. Влияние минеральных добавок на тепловыделение цемента и оценка эффективности их применения / М. С. Биби́к // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наукових праць.– Рівне, 2014.– Вип. 28.– С. 13–22.

REFERENCES

1. Mironov S.A. *Teoriya i metody zimnego betonirovaniya* [Theory and methods of winter concretetion]. Moscow: Gosudarstvennoe izdatelstvo stroitelnoy literatury, 1950. 266 p. (rus)
2. Mironov S.A. *Betony tverdeyushchie na moroze* [Concrete, hardened in the cold]. Moscow: Stroyizdat, 1975. 158 p. (rus)
3. Besser Y. R. *Metody zimnego betonirovaniya* [Methods of winter concreting]. Moscow: Stroyizdat, 1976. 168 p. (rus)
4. Ramachandran V. S. *Dobavki v beton: spravochnoe posobie* [Handbook of additives in concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1988. 575 p. (rus)
5. Barabanshchikov Y. G. *Issledovanie nekotorykh aspektov tverdeniya betona pri otritsatelnykh temperaturakh: avtoreferat dissertatsii 05.23.05* [Investigation of some aspects of concrete hardening at low temperatures: Abstract. dis.kand. tehn. sciences: 05.23.05]. Leningrad, 1980. 16 p. (rus)
6. Lagoyda A. V. *Beton i zhelezobeton*. 1984. No. 9. pp. 23–26. (rus)
7. Rosenberg T. I., Tokar V. B., Mamedov A. A. *Vtoroy Mezhdunarodnyy simpozium po zimnemu betonirovaniyu*. Moscow: Stroyizdat, 1975. pp. 152–163. (rus)
8. Okorokov S. D., Pariyskiy A. A. *Vtoroy Mezhdunarodnyy simpozium po zimnemu betonirovaniyu*. Moscow: Stroyizdat, 1975. pp. 130–139. (rus)
9. Mchedlov-Petrosyan O. P., Ushero-v-Marshak A. V., Urzhenko A. M. *Teplovydelenie pri tverdenii vyazhushchikh veshchestv i betonov* [Heat hardening binders and concretes]. Moscow: Stroyizdat, 1984. 224 p. (rus)

10. Usherov-Marshak A.V., Pershina L.A., Krivenko P.V. *Beton i zhelezobeton*. 1997. No. 3. pp. 12–14. (rus)
11. Usherov-Marshak A.V. *Perspektivy razvitiya novykh tekhnologiy v stroitelstve i podgotovke kadrov Respubliki Belarus: sbornik trudov VII Mezhdunarodnogo nauchno-metodicheskogo seminar*. Brest: BrGTU, 2001. pp. 364–370. (rus)
12. Usherov-Marshak O.V. *Calorimetry cement and concrete: proceedings*. Kharkov: Fact, 2002. 183 p. (ua)
13. Batrakov V.G. *Modifitsirovannye betony: teoriya i praktika* [Modified concrete: theory and practice]. Moscow: Stroyizdat, 1998. 768 p. (rus)
14. Bibik M. S., Babitskiy V.V. *Stroitel'naya nauka i tekhnika*. 2010. No. 4. pp. 23–26. (rus)
15. Babitskiy V.V., Semenyuk S.D., Bibik M. S. *Energy-saving materials, structures, buildings and facilities: a collection of scientific papers*. Rivne, 2009. No. 18. pp. 3–12. (rus)
16. Bibik M. S., Babitskiy V.V., Semenyuk S.D. *Energy-saving materials, structures, buildings and facilities: a collection of scientific papers*. Rivne, 2011. No. 22. pp. 22–28. (rus)
17. Bibik M.S. *Energy-saving materials, structures, buildings and facilities: a collection of scientific papers*. Rivne, 2014. No. 28. pp. 13–22. (rus)

Статья поступила в редколлегию 22.11.2016.