УДК: 666.9

Е.В. КОНДРАЩЕНКО, докт. техн. наук, Харьковская национальная академия городского хозяйства
Т.А. КОСТЮК, канд. техн. наук, Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры

ОБОСНОВАНИЕ ПОДБОРА И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК В БЕТОНЫ

Наведено теоретичний підхід до вибору хімічних та мінеральних добавок, найбільш ефективного їх поєднування і обґрунтування способу введення їх до складу бетонів з урахуванням виду, концентрацій та знаків зарядів основних видів часток (іонів та молекул), які приймають участь у реакціях на ранніх стадіях твердіння

The theoretical going is resulted near the choice of chemical and mineral additions, their most effective combination and ground method of introduction them, in the complement concretes taking into account a kind, concentrations and signs of charges basic types of parts (ions and molecules), which take part in reactions on the early stages of hardening

В современном строительстве перспективным направлением является применение строительных материалов с высокими техническими характеристиками, а именно прочностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью и долговечностью. Добиться этого можно путем создания новых прогрессивных материалов или модифицирования хорошо зарекомендовавших себя традиционных материалов. Вводимые даже в незначительных долях процентов добавки (модификаторы) могут существенно влиять на химические процессы твердения и структурообразования структурирующихся систем, к каковым относятся все системы с использованием неорганических вяжущих материалов, например, бетоны или сухие строительные смеси различного назначения.

В настоящей работе были рассмотрены пути повышения прочности и водонепроницаемости цементного бетона путем синтеза в системе цемент – вода – химические добавки дополнительных водостойких соединений. Для этого нами была смоделирована система, в которой выбор добавок был основан на учете всех видов и концентраций основных частиц (ионов и молекул), участвующих в реакциях гидратации и твердения и сопутствующих им процессах структурообразования.

С этой целью были выполнены расчеты ионных равновесий в системах $Ca(OH)_2^0$ – H_2O, $Al(OH)_3^0$ – H_2O, H_4SiO_4 – H_2O, H_2SO_4 – H_2O. Расчеты велись по методике, изложенной в [1], данные для расчетов брали из приведенных литературных источников [2 – 6].

В результате выполненного анализа в системе $Ca(OH)_2^0$ – H_2O установлено наличие в растворе следующих видов частиц: $Ca(OH)_2{}^0{}_{aq}$, $Ca(OH)^+{}_{aq}$, $Ca^{2+}{}_{aq}$; процентное соотношение различных форм извести в зависимости от pH приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание различных форм извести в растворе в зависимости от pH

Формы извести	Содержание различных форм извести в растворе, % при pH					
	7	8	10	12	13	14
$Ca(OH)_2{}^0{}_{aq}$	0	0	0	0,02	0,51	7,14
$Ca(OH)^+{}_{aq}$	0,0002	0,0017	0,168	14,37	62,38	87,64
$Ca^{2+}{}_{aq}$	99,9998	99,9983	99,832	85,61	37,11	5,22

Расчет равновесных активных концентраций Ca^{2+}, $Ca(OH)^+$ и $Ca(OH)_2{}^o{}_{aq}$ в контакте с $Ca(OH)_{2кр}$ показал следующие результаты:

- $[Ca^{2+}{}_{aq}] = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ г-и/л,
- $[Ca(OH)^+{}_{aq}] = 0{,}355 \cdot 10^{-2}$ г-и/л,
- $[Ca(OH)_2{}^0{}_{aq}] = 0{,}845 \cdot 10^{-5}$ г-и/л.

Равновесная величина pH оказалась равной 12,35 и произведение растворимости Пр = $8{,}77 \cdot 10^{-6}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В системе, $Al(OH)_3$ – H_2O установлено наличие следующих видов частиц: $Al(OH)^0{}_{3\ aq}$, $Al(OH)^+{}_{2\ aq}$, $Al(OH)^{2+}{}_{aq}$, $Al^{3+}{}_{aq}$, $Al(OH)^-{}_{4\ aq}$. Процентное соотношение различных форм алюминия в зависимости от pH приведено в табл. 2.

Расчеты полей устойчивости в системе $Al(OH)_{3\ кр}$ – H_2O показали, что при pH от 6 до 8 в контакте с $Al(OH)_{3кр}$ находятся в основном растворенные молекулы $Al(OH)^0{}_{3aq}$ с концентрацией $0{,}28 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л. Для аморфного гидроксида алюминия равновесная концентрация $Al(OH)^o{}_{3aq}$ составляет значительно большую величину – $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. С повышением величины pH растворимость $Al(OH)_{3кр}$ возрастает и он диссоциирует уже с образованием аниона $Al(OH)^-{}_{4aq}$, активная концентрация которого при pH = 12 достигает значения 0,195·10^{-3} г-и/л, что на 4 порядка выше, чем при рН = 7, что также согласуется с экспериментальными данными.

Таблица 2

Содержание различных форм алюминия в растворе в зависимости от рН

Формы алюминия	Содержание различных форм алюминия в растворе, % при рН:							
	4	6	7	8	10	12	13	14
$Al(OH)^{+}_{2\ aq}$	0,42	40,02	8,82	0	0	0	0	0
$Al(OH)^{2+}_{aq}$	9,05	8,7	1,48	0	0	0	0	0
Al^{3+}_{aq}	90,53	0,87	0	0	0	0	0	0
$Al(OH)^{0}_{3\ aq}$	0	50,31	89,7	61,52	1,57	0,01	0	0
$Al(OH)^{-}_{4\ aq}$	-	-	-	38,48	98,43	99,99	100	100

Поэтому, если взять в качестве алюмосодержащей добавки сернокислый алюминий, то при взаимодействии с обычной водопроводной водой, рН которой составляет 7 и более, он перейдет в малорастворимую форму $Al(OH)_3{}^{0}{}_{кр}$, и в присутствии гипса в цементном вяжущем будет медленно переходить в эттрингит в уже сложившейся структуре, что приведет к возникновению внутренних напряжений, а в дальнейшем – к разрушению. Следовательно, согласно данных табл. 2, добавку сернокислого алюминия следует вводить в виде аниона $Al(OH)_4{}^{-}{}_{aq}$, для чего предварительно в воде затворения нужно создать щелочную среду с рН > 10.

Для этой цели можно использовать щелочной компонент, например, гашеную известь в количестве, необходимом для создания насыщенного раствора.

При таких условиях эттрингит в моделируемой системе, даже если и будет образовываться до того момента, когда сформируется структура цементного камня, не приведет к внутренним напряжениям в затвердевшей системе.

Для связывания оставшейся свободной извести можно использовать добавку активного кремнезема, что будет способствовать образованию водостойких соединений в виде низкоосновных гидросиликатов кальция и, возможно, других водостойких новообразований.

При изучении системы H_4SiO_4 – H_2O было установлено наличие следующих видов частиц: $H_4SiO_4{}^{o}{}_{aq}$, $H_3SiO_4{}^{-}{}_{aq}$, $H_2SiO_4{}^{2-}{}_{aq}$, $HSiO_4{}^{3-}{}_{aq}$, $SiO_4{}^{4-}{}_{aq}$, $Si(OH)_3{}^{+}{}_{aq}$. Процентное соотношение различных форм кремнекислоты в зависимости от рН приведено в табл. 3.

Равновесная растворимость $SiO_{2кр}$ составляет 10,4 мг/л или 1,08·10^{-4} мг

H_4SiO_4/л, а аморфного кремнезема – 121 мг H_4SiO_4/л, то есть более чем в 10 раз более высокая по сравнению с кристаллическим кремнеземом. Расчет полей устойчивости показал, что при рН в пределах 3 – 10 основной формой кремнекислоты в растворе является $H_4SiO_4{}^0{}_{aq}$, от рН 10 до рН 11,7 – ион $H_3SiO_4{}^{-}{}_{aq}$, а от рН 12,2 и выше – ионы $HSiO_4{}^{3-}{}_{aq}$ и $SiO_4{}^{4-}{}_{aq}$, что необходимо учитывать при анализе реакций растворения клинкерных минералов и образования гидросиликатов кальция как непосредственно из них, так и из минеральных кремнийсодержащих добавок и извести, образующейся при гидролизе трехкальциевого силиката.

Таблица 3

Содержание различных форм кремнекислоты в растворе в зависимости от рН

Формы кремниевой кислоты в растворе	Содержание различных форм кремнекислоты в растворе, % при рН					
	4	6	8	10	12	14
$Si(OH)_3{}^{+}{}_{aq}$	7,85	0,080	0	0	0	0
$H_4SiO_4{}^{0}{}_{aq}$	92,15	99,92	98,34	36,45	0,14	0
$H_3SiO_4{}^{-}{}_{aq}$	0	0	1,66	63,54	24,14	0
$H_2SiO_4{}^{2-}{}_{aq}$	0	0	0	0	75,70	0,01
$HSiO_4{}^{3-}{}_{aq}$	0	0	0	0	0,02	0,54
$SiO_4{}^{4-}{}_{aq}$	0	0	0	0	0	99,45

Значительный вклад в моделирование процессов структурообразования на наноуровне и твердения цементных систем может внести интенсификация процессов образования в структуре положительно заряженных частиц новообразований коллоидной степени дисперсности в виде кальцита и эттрингита, а также других видов положительно заряженных минеральных частиц высокой дисперсности [7]. На основании теоретической гипотезы было определено, что для обеспечения высокой плотности и водонепроницаемости в состав бетонов и сухих смесей на цементном вяжущем полезно введение β-полугидрата сульфата кальция, частицы которого и сами заряжены положительно, и в широком интервале величин рН образуют положительно заряженные частицы двугидрата сульфата кальция. Наличие гетерогенных контактных зон в системе цементного камня способствует повышению его плотности и водонепроницаемости. Наличие при этом ионов Ca^{2+} в количестве $0{,}776 \cdot 10^{-2}$ г-и/л будет способствовать замедлению процессов растворения клинкерных минералов и ускорять процесс образования добавочного количества гидросиликатов кальция и гидрогранатных фаз.

Предложенный теоретический подход позволил нам разработать полифункциональную добавку и обосновать способ ее введения в бетон. Состав добавки был подобран с учетом ионного баланса различных форм кальция, кремния и алюминия, что позволило синтезировать дополнительные кристаллогидраты в процессе твердения цементного бетона. Кристаллогидраты, которые синтезируются, создают плотный защитный слой в структуре бетона, перекрывающий поступление воды как извне, так и со стороны бетона сквозь поры, капилляры, трещины и другие структурные дефекты.

Для подтверждения влияния разработанной добавки полифункционального действия на свойства бетона были изучены продукты гидратации цементной матрицы с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. Полученные результаты подтвердили, что образовавшиеся дополнительно соединения являются «безопасными» для бетона и устойчивыми во времени.

При испытании добавки в бетон в количестве 5 % (от массы цемента) образцы тяжелого бетона марок М200, М300, М400 на 30 % повысили прочность, а водонепроницаемость – на 1 ÷ 2 порядка, что дает предпосылки перевода обычного бетона в разряд гидротехнического. Полученные результаты испытаний приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты испытаний влияния разработанной добавки на свойства бетонов

Виды цементных бетонов, марок	Предел прочности при сжатии (28 сут), МПа	Водонепроницаемость, W
Без добавки:		
М200	21,10	2
М300	30,30	4
М400	41,52	4
С разработанной добавкой:		
М200	28,06	4
М300	40,28	8
М400	55,20	8

Таким образом, разработанная комплексная добавка принципиально отличается от других добавок тем, что ее сбалансированный состав позволяет создавать кристаллический барьер на ионно-молекулярном уровне и формировать структуру бетона на микро- и макроуровнях путем заращивания пор и капилляров кристаллическими новообразованиями, аналогичными по составу кристаллогидратным соединениям цементного камня.

На процессы формирования структуры бетона также значительную роль играют и знаки зарядов поверхности частиц вяжущих, продуктов их гидратации, зерен заполнителя [8].

Электрический заряд поверхности частиц водно-дисперсных систем имеет сложную природу и объясняется с помощью различных механизмов, так одна из фаз приобретает положительный, а другая – отрицательный заряд в результате процессов адсорбции или диссоциации. Примеры знаков зарядов некоторых соединений и веществ приведены в табл. 5.

Таблица 5

Знаки зарядов некоторых соединений и веществ

№ п/п	Формула соединения или название вещества	Знак заряда поверхности
1	$2\ CaO \cdot SiO_2$	Отрицательный
2	$3CaO \cdot SiO_2$	Отрицательный
3	$3CaO \cdot Al_2O_3$	Положительный
4	$4\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_20_3$	Положительный
5	CSH (B)	Отрицательный
6	C_2SH (B)	Отрицательный
7	$Ca(OH)_2$	Положительный
8	Эттрингит	Положительный
9	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	Положительный
10	C_4AH_{19}	Положительный
11	$CaS0_4 \cdot 2H_20$	Положительный
12	$CaS0_4 \cdot 0{,}5H_20$ (мембрана)	Положительный
13	SiO_2 (β-кварц)	Отрицательный
14	CaCOз (кальцит)	Отрицательный
15	$Mg(OH)_2$	Положительный
16	$A1(OH)_3$	Положительный
17	$Fe(OH)_3$	Положительный
18	Цементный камень (мембрана)	Отрицательный
19	Кварцевый песок	Отрицательный
20	Гранит (порошок)	Отрицательный

Знаки поверхностных зарядов дисперсных частиц предопределяют образование электрогомогенных и электрогетерогенных контактов при структурообразовании вяжущих систем. Если контактируют частицы с одноименно заряженными поверхностями, образуются слабые электрогомогенные контакты, если контактируют частицы с разноименно заряженными поверхностями, образуются прочные электрогетерогенные контакты. Преобладающий в структуре тип межчастичных контактов наряду с их количеством в единице сечения, определяемым дисперсностью и характером упаковки частиц, обусловливает физико-механические и гидрофизические свойства материала [9].

На основании изложенного нами в качестве минеральной добавки для повышения прочности цементно-песчаного бетона был выбран гипс. С добавкой гипса практически сразу после затворения водой образуются частицы гипса и гидросульфоалюмината коллоидной степени дисперсности. Эти частицы, а также негидратированные частицы гипса образуют электрогетерогенные контакты с частицами цемента и зернами кварцевого песка. Кроме того, электрогомогенные контакты частиц гипса между собой наиболее прочны по сравнению с остальными электрогомогенными контактами в изучаемой системе. Структуры, в которых образуется простирающийся по всему объему каркас из связанных электрогетерогенных контактов обладают высокой прочностью и водостойкостью. Для повышения прочности цементно-песчаных бетонов с добавкой гипса рекомендовалось получать изделия путем прессования [10].

Таким образом, с помощью анализа электроповерхностных свойств и взаимодействий в портландцементных системах показано, что повысить прочность цементного бетона сразу после прессования позволит добавка гипса, которая обеспечит образование в структуре бетона электрогетерогенных контактов сразу после прессования, а также образование более прочных, чем между остальными частицами, электрогомогенных контактов между частицами гипса.

Список литературы: **1.** *Бабушкин В.И, Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с. **2.** *Гаррелс Р.* Минеральные равновесия: Пер с англ. – М.: Иностр. литература, 1962. – 306 с. **3.** *Бабушкин В.И., Коломацкий А.С., Ряполов В.П.* Диаграмма состояния системы CaO–Al_2O_3–SO_3–H_2O / ЖПХ, 1990. – Т. 63. – № 6. – С. 1225 – 1230. **4.** *Комарь Н.П.* Гетерогенные ионные равновесия. Ч. 2, 1984 – 207 с. **5.** *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский П.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). – М: Атомиздат, 1971. – 231 с. **6.** *Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ (в 4-х томах). Книги 1 и 2, книга 1, 1978. – 496 с., книга 2, 1978. – 328 с., книга 1., 1981. – 472 с., книга 2, 1981. – 400 с. **7.** *Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В.* Новые аспекты термодинамики вяжущих систем // Труды междунар. научно-техн. конф. по химии и технологии цемента. – М. – 2000.- С. 122 – 133. **8.** *Бабушкин В.И., Костюк Т.А., Кондращенко Е.В.* Роль электрогетерогенных взаимодействий / Сб. докл. 2-го межд. совещ. по химии и технологии цемента. –

М., 2000. – С.86 – 87. **9.** *Плугін А.А, Бабушкін В.І., Костюк Т.А.* Управління міцністю дрібнозернистого бетону одразу після формування на основі урахування електроповерхневих властивостей його складових / Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 1999. – Вип. 7. – С. 63 – 67. **10.** *Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В,. Костюк Т.А.* Повышение прочности мелкозернистого бетона на основе учета электроповерхоностных свойств его составляющих / Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 2000. – Вип.9. – С. 145 – 150.

Поступила в редколегію 21.05.08

УДК 666. 1/2

Н.П. СОБОЛЬ, канд. техн. наук, ***С.А. ТКАЧЕВА***, студент,
О.В. САВВОВА, канд. техн. наук,
О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ ТИПА СТЕКОЛ И СПЕЙСЕРА НА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СТЕКЛОПАКЕТОВ

В статті розглянуто вплив низькоемісійного скла і заповнювача камерного простору на теплоізоляційни та оптичні показники скло пакетів. Встановлено, що найбільш позитивний ефект дає застосування низькоемісійного скла з м’яким покриттям при заповненні камерного простору аргоном. Вказані переваги використання пластичного гнучкого спейсера у порівнянні з традиційною металічною распорною рамкою.

The influence of Low-E glass and filler of chamber space on heat-isolating and optical properties of glass packets are examined in the article. It is fixed that the most positive effect is achieved by using the Low-E glass with soft cover and argon filled chamber space. Advantages of plastic flexible spacer use with conventional metal intermediate frame is given.

Производство стеклопакетов является актуальным и перспективным в связи с их широким использованием в современном строительстве благодаря высоким теплоизоляционным и эксплуатационным характеристикам, а именно отсутствию запотевания и замерзания стекол, более простым конструкциям оконных коробок и возможности улучшения внешнего вида фасадов зданий и сооружений. По сравнению с традиционным остеклением, при котором имеют место потери более 40 % тепла, использование стеклопакетов позволяет снизить этот показатель в среднем в 2 – 2,5 раза в зависимости от вида применяемого стекла и типа стеклопакета [1, 2].

Максимальный эффект сохранения тепла может быть достигнут в стек-