

УДК 666.97

## ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВОК

Асп. ГУЩИН С. В.<sup>1)</sup>, докт. техн. наук, проф. БАБИЦКИЙ В. В.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

E-mail: vvbabitski@mail.ru

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 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 настоятельно необходима. Исследованы процессы замерзания водных растворов противоморозных добавок и твердения цементного теста с ними. Предложена методика определения температуры замерзания водных растворов химических добавок различного назначения. На примере добавок нитрата кальция и формиата натрия установлена идентичность температуры замерзания водного раствора химической добавки и цементного теста с равной концентрацией добавки в поровой жидкости теста. Показана возможность оценки эффективности действия противоморозных добавок по кинетике изменения температуры цементного теста с добавками посредством его последовательного замораживания и размораживания. Предложена методика оперативной оценки области применения химических добавок для бетонирования изделий при отрицательных температурах. Методика не требует дефицитного и дорогостоящего испытательного оборудования, применима в рядовых строительных организациях, доступна работникам низкой квалификации. Показана возможность разработки оригинальной методики проектирования состава бетона, основывающейся на оперативных определениях эффективности одинарных и комплексных противоморозных добавок.

**Ключевые слова:** бетон, противоморозные добавки, эффективность, методика оценки.

Ил. 8. Табл. 4. Библиогр.: 20 назв.

## RAPID TEST METHOD FOR EVALUATION OF ANTIFREEZE ADDITIVE EFFICIENCY

GUSHCHIN S. V.<sup>1)</sup>, BABITSKY V. V.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Usage of chemical additives while executing concrete works at negative temperatures is considered as a convenient and economical method. Range of the used antifreeze additives is rather wide. A great number of new additives are advertised but their characteristics have not been practically studied. Evaluation of the antifreeze additive efficiency is unfortunately rather long process and it does not provide comprehensive data on concrete structure formation processes. Due to this development of rapid and comprehensive methodology for construction companies is urgently required. Freezing processes of antifreeze additive aqueous solutions and hardening of cement paste with them have been investigated in the paper. The paper proposes a methodology for determination of freezing point for aqueous solutions of chemical additives of various applications. Identity of freezing point for a chemical additive aqueous solution and cement paste with an equal concentration of the additive in the paste pore fluid has been determined while taking calcium nitrate and sodium formate additives as an example. The paper demonstrates the possibility to evaluate efficiency of antifreeze additive action on the basis of kinetics in temperature changes of the cement paste with additives by its consecutive freezing and defrosting. A methodology for operational evaluation in the field of chemical additive application for concreting items at negative temperatures has been offered in the paper. The methodology does not require deficient and expensive test-equipment. It can be applied at ordinary construction companies and it is comprehensible for personnel of low-qualification. The paper shows the possibility to develop an original methodology for designing concrete structure which is based on operating efficiency determinations for single and integrated antifreeze additives.

**Keywords:** concrete, antifreeze additives, efficiency, evaluation methodology.

Fig. 8. Tab. 4. Ref.: 20 titles.

**Введение.** Применение химических добавок в технологии производства бетонных работ при низких температурах представляет собой один из наиболее широко распространенных мето-

дов 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. В свою очередь, температура замерзания бетонной смеси определяется температурой замерзания поровой жидкости (косвенно – температурой замерзания водного раствора добавки, используемой для затворения сухих компонентов бетона). Характеристики таких добавок представлены как в нормативных документах, например в ТКП 45-5.03-21-2006 «Бетонные работы при отрицательных температурах воздуха. Правила производства», так и в многочисленных литературных источниках [1–8].

При этом гамма рекомендуемых добавок с каждым годом растет – в различных проспектах, статьях, на совещаниях и симпозиумах рекламируются многочисленные химические добавки – как действительно эффективные, так и относящиеся к разряду «чудесных». Закономерен вопрос: как строительные организации могут выделить и использовать именно те добавки, какие им нужны, основываясь на экспериментальной проверке их свойств, а не рекламе? Для этого существуют стандартизированные методики оценки эффективности противомороз-

ных добавок, представленные в ГОСТ 28084–89 «Жидкости охлаждающие низкотемпературные. Общие технические условия» и ГОСТ 30459–96 «Добавки для бетонов. Методы определения эффективности».

**Антифризное действие противоморозных добавок.** Рассмотрим технику проведения эксперимента, позволяющую практически в любой строительной организации оперативно, за несколько суток, определить эффективность противоморозной добавки, которая складывается из возможности снижения температуры замораживания и влияния данной добавки (или комплекса добавок) на кинетику структурообразования цементного теста (цементного камня), бетонной смеси (бетона). Что касается определения температуры замерзания водного раствора противоморозной добавки (или иной, поскольку данная величина является характеристикой, определяющей область применения добавки), то существует методика определения данной температуры, описанная в ГОСТ 28084–89. Она предполагает, что испытуемая жидкость помещается в холодильник и охлаждается при постоянном перемешивании до появления в ней кристаллов льда. Этот момент определяется визуально, когда невооруженным взглядом отмечается в жидкости помутнение как признак начала кристаллизации. Температура, при которой заметили помутнение, фиксируется как температура начала кристаллизации. Вполне работоспособна и обратная методика, согласно которой раствор добавки вначале замораживают, а затем (опять-таки визуально) уже при положительной температуре фиксируют температуру оттаивания раствора. Естественно, описанная техника определения температуры замерзания несовершенна, поскольку подвержена влиянию человеческого фактора и может приводить к значительным погрешностям в результатах.

Авторы статьи предлагают методику, основанную на известном эффекте неизменности температуры при достижении температуры замерзания жидкости (в рассматриваемом случае – химической добавки). То есть на кривой «время – температура жидкости» наблюдается четко выраженная «ступенька», что связано с образованием новых кристаллов при замерзании жидкости, контактирующей с охлаждающей средой и, естественно, отбором теплоты. Общая темпе-

ратура замерзающей жидкости при этом не изменяется. Такая схема замораживания характерна для жидкостей с наличием центров кристаллизации. В противном случае наблюдается некоторое кратковременное снижение температуры с последующим ростом до температуры кристаллизации и опять-таки образованием «ступеньки» (горизонтального участка). В этом случае при оценке температуры замораживания кратковременный спад температуры следует игнорировать. Установка для исследования кинетики замораживания достаточно проста.

Датчик температуры (DS 1921) помещается в алюминиевый пенал, закрытый теплоизолирующей пробкой, а пенал, в свою очередь, – в поплавок, плавающий на поверхности исследуемой жидкости. Емкость с раствором добавки помещается в морозильную камеру (в рассматриваемом случае обычный бытовой морозильник, обеспечивающий температуру среды минус 18 °С) и замораживается при температуре, заведомо ниже температуры замораживания жидкости. Датчик DS 1921 периодически (в соответствии с заданной частотой) записывает температуру среды. Затем полученная информация с помощью компьютера выдается в виде таблицы, строится график изменения температуры и фиксируется момент замораживания добавки. Примеры таких графиков применительно к сравнительно малоизученным противоморозным добавкам – нитрату кальция (НК) и формиату натрия (ФН) – приведены на рис. 1, 2. Наличие описанного выше незначительного снижения температуры можно заметить, например, на рис. 1, 2 для высоких концентраций НК и ФН (30 и 14 % соответственно) через 3,5–4,0 ч после начала замораживания.

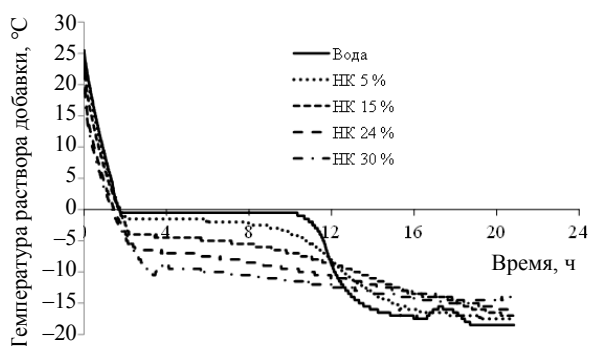


Рис. 1. Изменение температуры раствора добавки НК в процессе замораживания

Полученные численные значения «ступенек», соответствующих температурам замораживания растворов, приведены в табл. 1.

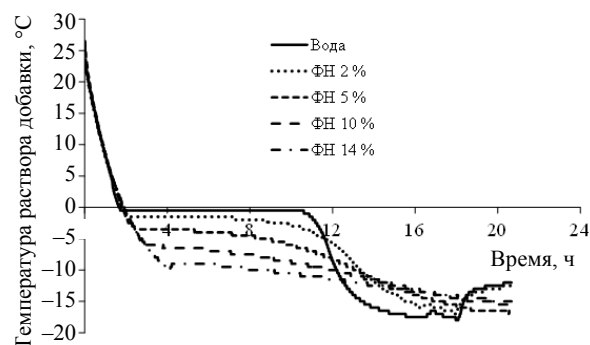


Рис. 2. Изменение температуры раствора добавки ФН в процессе замораживания

Таблица 1

Температура замораживания растворов добавок НК и ФН

Концентрация раствора, %	Температура замораживания раствора, °С	
	НК	ФН
0	-0,5	-0,5
2	–	-1,5
5	-1,5	-3,5
10	–	-6,0
14	–	-9,0
15	-4,0	–
24	-6,5	–
30	-9,0	–

Наблюдается достаточно устойчивая зависимость температуры замораживания растворов НК ( $t_{зНК}$ ) и ФН ( $t_{зФН}$ ) от их концентраций ( $C_{НК}$ ) и ( $C_{ФН}$ ):

$$t_{зНК} = -0,0037C_{НК}^2 - 0,1679C_{НК} - 0,5396; \quad (1)$$

$$t_{зФН} = -0,0064C_{ФН}^2 - 0,5078C_{ФН} - 0,534. \quad (2)$$

По антифризному действию добавка формиата натрия более предпочтительна, поскольку при равных концентрациях температура замораживания водного раствора ФН существенно выше, чем НК.

Согласно описанной методике проведены эксперименты с общеизвестными добавками, часть которых представлена в табл. 2. В этой же таблице даны сравнительные характеристики по температуре замораживания противоморозных добавок, взятые из ТКП 45-5.03-21-2006, а также дублируемые в практически неизменном виде другими нормативными документами и литературными источниками.

Как видно из табл. 2, для ХК наблюдается практически полная сходимость. Имеются некоторые малосущественные отличия для ХН.

Таблица 2

**Температура замерзания растворов добавок хлорида натрия (ХН), хлорида кальция (ХК) и нитрита натрия (НН)**

Концентрация раствора добавки, %	Температура замерзания раствора, °С, по методике	
	ТКП 45-5.03-21-2006	предлагаемой
ХН		
2	-1,2	-2,0
8	-5,2	-6,0
14	-10,1	-11,0
19	-15,3	-16,5
–	-21,1	-23,0
ХК		
4	-2,0	-2,5
10	-5,7	-6,0
14	-9,5	-9,5
19	-15,9	-15,5
НН		
4	-1,8	-2,0
12	-5,8	-5,0
19	-10,0	-8,5
25	-15,7	-11,5

Что касается НН, достаточно широко используемого в практике зимнего бетонирования, то в области высоких концентраций наблюдается значительное отклонение. Следует отметить наличие разницы в определениях температуры замерзания и для иных добавок, не приведенных в табл. 2. Если принять, что предлагаемая методика более точна (а это еще требует доскональной проверки), чем описанная в ГОСТ 28084–89, то для некоторых добавок следует корректировать области их применения в зимнем бетонировании.

**Структурообразование цементного теста при положительной температуре.** 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 отдельные характеристики бетона. Достаточно убедительный пример – добавка поташа ( $K_2CO_3$ ), снижающая при концентрации 40 % температуру замерзания водного раствора до

минус 36,5 °С, но существенно уменьшающая морозостойкость бетона (важнейшая характеристика, определяющая его долговечность) [9]. 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, 6, 7, 10], 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 сут. 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 [11–16]. Однако имеется и препятствие к широкому использованию данного метода – для его реализации необходимо специализированное оборудование (калориметры), доступное лишь для солидных научных организаций.

В БНТУ предложена упрощенная методика, основывающаяся на использовании датчиков DS 1921 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 [17–20]. Методика заключается в следующем. Приготавливают цементное тесто с различным начальным водосодержанием и добавками. Тесто укладывают в формы, представляющие собой пластмассовые стаканчики

диаметром 70 мм и высотой 80 мм, на высоту 70 мм, затем уплотняют в зависимости от его консистенции встряхиванием, постукиванием или кратковременным виброуплотнением на встряхивающем столике. На поверхность цементного теста устанавливают запрограммированные датчики температуры, стаканчики закрывают крышками и помещают в гнезда термокассеты, выполненной из пенопласта и обеспечивающей минимальную эмиссию теплоты. Запись изменения температуры производят в течение суток. Затем строят 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 варьирования температуры цементного теста относительно начальной показывает, 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 ( $\tau_{tmax}$ ) до экстремума ( $t_{max}$ ), что позволяет рассчитать скорость подъема температуры ( $v_t$ ). Эти три численных параметра 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 удельное тепловыделение цемента ( $q_{ц}$ ), в частности в конце эксперимента, то есть в 24 ч ( $q_{ц24}$ ). Этот параметр характеризует уже влияние исследуемых добавок на свойства цементного камня (бетона) в более поздние сроки твердения.

В соответствии с данной методикой проведены исследования различных противоморозных добавок. Примеры изменения температуры и полученные результаты обработки кривых для добавок НК и ФН представлены на рис. 3, 4 и в табл. 3.

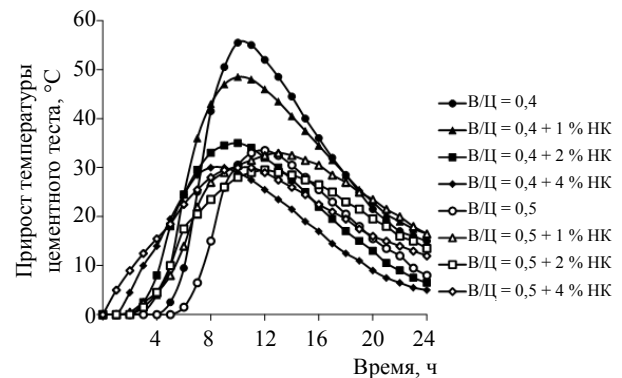


Рис. 3. Кинетика изменения температуры цементного теста с добавкой НК

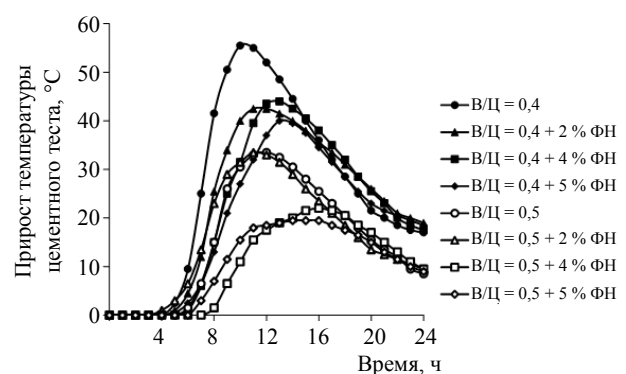


Рис. 4. Кинетика изменения температуры цементного теста с добавкой ФН

Таблица 3

Параметры твердеющего цементного теста

Добавка, %	$\tau_{ин}$ , ч	$\tau_{tmax}$ , ч	$t_{max}$ , °С	$v_t$ , °С/ч	$q_{ц24}$ , кДж/кг
НК, В/Ц = 0,4					
–	5,5	10,0	55,0	10,9	237
1	4,5	10,0	48,5	7,7	238
2	3,5	10,0	35,0	4,5	211
4	2,5	8,0	30,0	4,4	199
НК, В/Ц = 0,5					
–	7,0	12,0	33,5	5,5	219
1	4,5	13,0	33,0	3,2	247
2	4,5	12,0	29,5	3,1	236
4	1,5	10,0	30	2,8	242
ФН, В/Ц = 0,4					
–	5,5	10,0	55,5	10,9	237
2	6,5	11,0	42,5	8,1	228
4	7,0	13,0	44,0	6,3	224
5	7,0	13,0	40,0	5,7	216
ФН, В/Ц = 0,5					
–	7,0	12,0	33,5	5,5	219
2	6,0	11,0	33,5	5,5	223
4	9,0	16,0	22,0	2,3	177
5	8,0	14,0	19,5	2,3	178

Добавка НК с ростом содержания снижает продолжительность индукционного периода вне зависимости от водоцементного отношения, т. е. способствует ускорению схватывания цемента, и это соответствует приводимым в разных источниках данным. Однако снижение как максимальной температуры, так и скорости подъема температуры показывает, что отнесение этой добавки к классу эффективных ускорителей твердения (что в последнее время сопровождается интенсивной рекламой) сомнительно. Естественно, данный вывод основывается только на результатах испытания добавки применительно к использованному цементу и в дальнейшем требует дополнительных исследований по кинетике изменения прочностных характеристик цементного камня.

Что касается добавки ФН, 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 обеих добавок заметна тенденция интенсификации процессов твердения с уменьшением водоцементного отношения.

**Структурообразование цементного теста, последовательно замораживаемого и размораживаемого.** Описанная методика, применяемая при твердении цементного теста при положительных температурах, была несколько видоизменена для изучения антифризного действия противоморозных добавок и структурообразования бетона. В соответствии с ней после приготовления цементного теста и укладки его в стаканчик пенал с датчиком температуры (как в описанной выше методике определения температуры замораживания раствора добавки) углубляли в цементное тесто. Стаканчик помещали в морозильную камеру (бытовой морозильник), охлажденную до температуры минус 18 °С. Затем примерно через сутки стаканчики с цементным тестом извлекали из морозильника, устанавливали в термостат (кассета, выполненная из пенопласта с гнездами для установки стаканчиков [17]) и выдерживали в лабораторных условиях при положительной температуре. В случае необходимости оценки иных свойств цементного камня параллельно изготавливали и испытывали образцы аналогичного состава, но без контроля изменения

температуры теста. По окончании испытаний образцы-цилиндры извлекали из стаканчиков и испытывали, например на сжатие.

Примеры полученных данных по кинетике изменения температуры цементного теста с водоцементным отношением 0,3 и добавками НК (1, 2 и 4 % от массы цемента) и ФН (2, 4 и 5 % от массы цемента) представлены на рис. 5, 6. В опытах использовали цемент ОАО «Красносельскстройматериалы» марки 500 плотностью 3100 кг/м<sup>3</sup>.

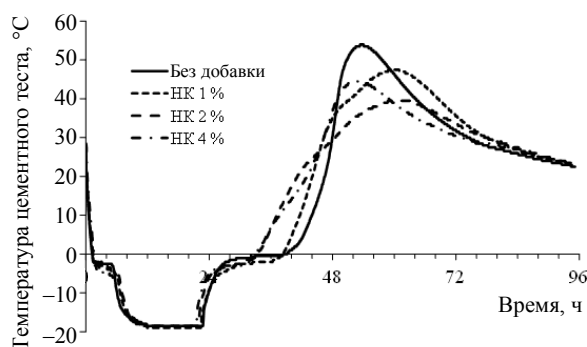


Рис. 5. Изменение температуры цементного теста с добавкой НК в процессе замораживания при температуре минус 18 °С и последующего размораживания при температуре ±18 °С

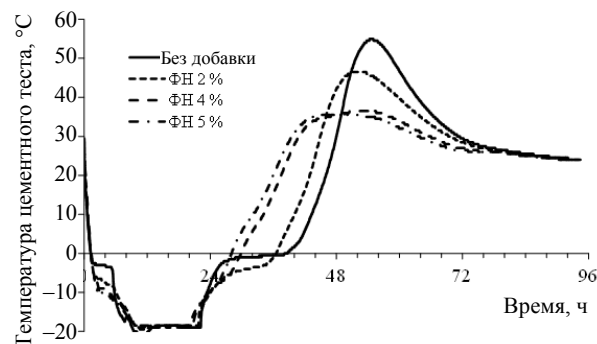


Рис. 6. Изменение температуры цементного теста с добавкой ФН в процессе замораживания при температуре минус 18 °С и последующего размораживания при температуре ±18 °С

На графиках фиксировали «ступеньки» как при замораживании теста, так и при его размораживании. Соответствующие значения температуры приведены в табл. 4. Следует отметить, что эти величины примерно идентичны. Поэтому температуру замерзания цементного теста можно фиксировать как в процессе его замораживания, так и размораживания в зависимости от продолжительности горизонтально-го участка, что повышает точность измерений.

Таблица 4  
Характеристики цементного теста  
с противоморозными добавками НК и ФН

Параметр	Без добав-ки	НК			ФН		
		1,0	2,0	4,0	2,0	4,0	5,0
Дозировка добавки, % от массы цемента	0	1,0	2,0	4,0	2,0	4,0	5,0
Содержание добавки в 1 м <sup>3</sup> цементного теста, кг	0	16,1	32,1	64,2	32,1	64,2	80,3
Концентрация раствора добавки в цементном тесте, %	0	3,2	6,3	11,8	6,3	11,8	14,3
Температура замораживания раствора добавки, °С	-0,5	-2,5	-3,5	-4,5	-4,0	-7,4	-9,1
Температура замораживания цементного теста, °С	-2,0	-2,5	-3,5	-4,5	-6	-9	-10
Температура оттаивания цементного теста, °С	-1,5	-2,5	-4,0	-4,5	-4	-8	-9

Полученные результаты позволили сопоставить температуры замораживания цементного теста, т. е. поровой жидкости в нем, и водного раствора добавки равной концентрации. Для этого необходимо рассчитать концентрацию добавок НК и ФН в поровой жидкости цементного теста и затем температуру их замораживания. Знание водоцементного отношения позволяет, произведя элементарные расчеты, получить искомые данные.

Расход цемента на 1 м<sup>3</sup> цементного теста

$$\rho_{\text{ц}} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{\text{ц}}} + \frac{V}{\rho_{\text{в}} \cdot W/C}}, \text{ кг}, \quad (3)$$

где  $V/C$  – водоцементное отношение (в рассматриваемом случае  $V/C = 0,3$ );  $\rho_{\text{ц}}$ ,  $\rho_{\text{в}}$  – плотность цемента и воды ( $\rho_{\text{ц}} = 3100 \text{ кг/м}^3$  и  $\rho_{\text{в}} = 1000 \text{ кг/м}^3$ ).

Расход воды

$$V = \rho_{\text{ц}} \frac{V}{C}. \quad (4)$$

Для исследуемого цементного теста с  $V/C = 0,3$  расход цемента на 1 м<sup>3</sup> цементного теста

составляет 1606 кг, а расход воды – 482 кг. Далее по содержанию противоморозных добавок и объему воды в цементном тесте рассчитывали концентрацию НК и ФН в поровой жидкости, а по формулам (1) и (2) – предполагаемую температуру замораживания их водных растворов (табл. 4).

Из полученных данных следует важный вывод: температура замораживания раствора противоморозной добавки примерно соответствует температуре замораживания (оттаивания) цементного теста. А это ставит под сомнение, во-первых, мнение о том, что температура замораживания бетона с противоморозной добавкой определенной концентрации ниже температуры замораживания водного раствора этой добавки и, во-вторых, методику оценки эффективности противоморозных добавок согласно ГОСТ 30459–96 «Добавки для бетонов. Методы определения эффективности».

В соответствии с СТБ 1112–98 «Добавки для бетонов. Общие технические условия» к противоморозным добавкам относятся такие вещества, которые обеспечивают твердение бетона при отрицательных температурах. Эффективность противоморозной добавки (по ГОСТ 30459–96) определяют по набору прочности бетона, твердевшего при отрицательной температуре. Подразделяются они на две группы. К I группе относятся те, в которых прочность бетона основного состава (с добавкой), твердевшего при температуре минус  $(15 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 28 сут., составляет не менее 30 % от прочности бетона контрольного (без добавки) состава, твердевшего при температуре  $(20 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом в возрасте 28 сут. нормального твердения прочность бетона основного состава должна быть не менее 90 % прочности бетона контрольного состава. Для добавок II группы температура замораживания составляет не минус  $(15 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ , а минус  $(7 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . Соответствие же прочностей бетона основного и контрольного составов такое же, как и для добавок I группы.

Расход компонентов бетона основного и контрольного составов идентичен: расход цемента составляет  $350 \text{ кг/м}^3$ , а доля песка в смеси заполнителей – 0,4. Удобоукладываемость бетонной смеси должна соответствовать марке П1. Концентрацию раствора противоморозной добавки ( $A_n$ ) следует рассчитывать по формуле

$$A_n = \frac{(100-i)A_k}{100-0,01A_k i}, \quad (5)$$

где  $A_k$  – концентрация водного раствора добавки, начало замерзания которого соответствует назначенной температуре испытания бетона, %;  $i$  – допускаемая расчетная льдистость бетона, % (принимают 45–60 % при температуре выдерживания бетона от минус (5–30) °С соответственно).

В соответствии с рассчитанными значениями приготавливают водные растворы исследуемой противоморозной добавки, которые используют для затворения сухих компонентов бетонной смеси. Дополнительно изготавливают еще серии контрольных образцов с измененными значениями  $A_n$  на  $\pm 1$  %.

Произведем расчеты. Предположим, испытывается противоморозная добавка ХН. Допустим, она относится к I группе, т. е. испытания необходимо проводить при температуре минус  $(15 \pm 5)$  °С. Согласно данным, приведенным в табл. 2, концентрация раствора ХН ( $A_k$ ) для этой температуры должна быть около 19 %. Приняв льдистость  $i$  изменяющейся от 45 до 60 %, получаем по (5) величины  $A_n$  от 11,4 до 8,6 %.

Предположим, что при указанных величинах  $A_n$  бетон замерзнет при температуре около минус 15 °С. Однако если основываться на полученных данных о соответствии температуры замерзания раствора добавки и цементного теста (следовательно, и бетонной смеси) с этой добавкой, то температура замерзания будет от минус (6,0–7,5) °С, а не минус 15 °С. Конечно, авторы далеки от утверждения о том, что методика испытаний эффективности противоморозных добавок в соответствии с ГОСТ 30459–96 требует немедленной корректировки, но, безусловно, необходима постановка дополнительных экспериментов для уточнения ее положений в свете получения информации о кинетике тепловых процессов при твердении бетона, а не только взаимного соответствия прочностных характеристик.

Вернемся к рис. 5, 6. Естественно, при температурах, ниже температуры замерзания цементного теста, процессы гидратации цемента прекращаются, поэтому эту часть графика как не несущую дополнительную информацию можно удалить (рис. 7, 8).

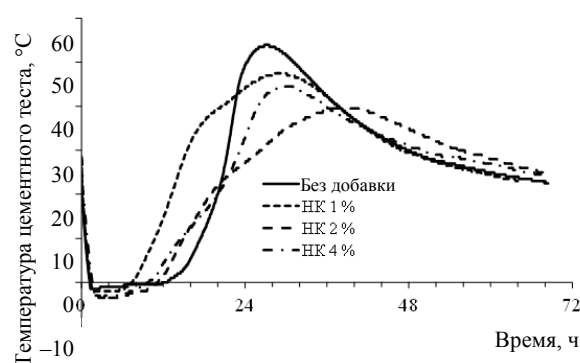


Рис. 7. Структурообразование цементного теста с добавкой НК при температурах, выше температуры замерзания

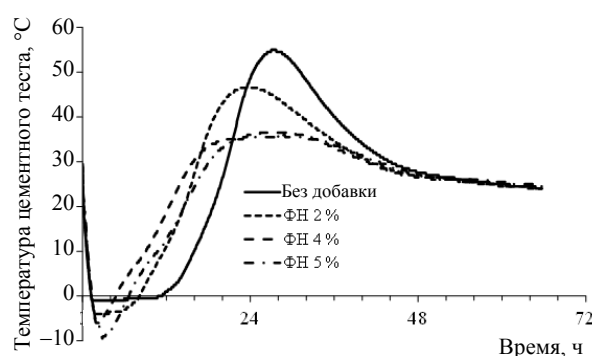


Рис. 8. Структурообразование цементного теста с добавкой ФН при температурах, выше температуры замерзания

Сравним рис. 3 и 7, 4 и 8 или сопоставим результаты, представленные на рис. 7, 8 с параметрами твердеющего теста (табл. 3). В принципе, несмотря на уменьшение водоцементного отношения до 0,3 (рис. 7, 8) в сравнении с 0,4 и 0,5 (табл. 3), тенденция изменения температуры цементного теста сохраняется. Для добавки НК характерно сокращение длительности индукционного периода с ростом дозировки, но для добавки ФН имеет место обратная картина. Для обеих добавок максимальная температура цементного теста присуща тесту без добавок, а с увеличением дозировки она уменьшается. В целом же можно отметить, что общие тенденции изменения температуры цементного теста при температурах, выше температуры замерзания, примерно соответствуют параметрам, полученным при испытаниях по отработанной методике. Это позволяет предложить экспресс-методику оценки эффективности противоморозных добавок методом калориметрии.



Предположим, необходимо рассчитать состав бетона, твердеющего при заданной отрицательной температуре. Инженер-технолог рассчитывает водоцементное отношение бетонной смеси, обеспечивающее заданные параметры бетона на имеющемся цементе, и соответствующее водоцементное отношение цементного теста. Далее выбираются (по наличию, дефицитности, цене и пр.) предполагаемые противоморозные добавки. Приготавливается несколько вариантов цементного теста с различными дозировками добавок. Устанавливаются датчики температуры. Затем по описанной методике цементное тесто замораживается в имеющейся в наличии морозильной камере и размораживается. Строятся графики изменения температуры. Определяются температура замораживания и параметры твердеющего теста при температуре, превышающей температуру замораживания. Выбирается добавка, отвечающая заданным требованиям. И наконец проектируется окончательный состав бетона. По мнению авторов, предлагаемая техника оценки эффективности противоморозных добавок оперативно учитывает требования к бетонной смеси по удобоукладываемости, заданные требования к бетону, особенности используемого вяжущего. При этом выбор добавки, особенно новой, не описанной в литературе, основывается не на рекламе (зачастую недобросовестной), а на конкретных экспериментальных результатах.

### ВЫВОДЫ

1. Предложена методика определения температуры замерзания водных растворов химических добавок различного назначения, исключая влияние человеческого фактора и тем самым повышающая достоверность получаемых результатов.

2. Исследованы температуры замерзания широко используемых в практике зимнего строительства противоморозных добавок. Показано, что для раствора добавки нитрата натрия высокой концентрации установленная температура замерзания существенно выше, чем приведенная в литературных источниках.

3. На примере добавок нитрата кальция и формиата натрия выявлена идентичность температуры замерзания водного раствора химической добавки и цементного теста с равной концентрацией добавки в поровой жидкости теста. Показана возможность оценки антифризного

действия противоморозных добавок по кинетике изменения температуры цементного теста с добавками посредством его последовательно замораживания и размораживания.

4. Предложена методика оперативной оценки области применения химических добавок для бетонирования изделий при отрицательных температурах. Методика не требует дефицитного и дорогостоящего испытательного оборудования, применима в рядовых строительных организациях, доступна работникам низкой квалификации.

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

### ЛИТЕРАТУРА

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. Рагинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
5. Технология и методы зимнего монолитного бетонирования / Э. И. Батыновский [и др.]. – Минск: БНТУ, 2005. – 238 с.
6. 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.
7. Лагойда, А. В. Зимнее бетонирование с использованием противоморозных добавок к бетону / А. В. Лагойда // Бетон и железобетон. – 1984. – № 9. – С. 23–26.
8. Гендин, В. Я. Области применения способов зимнего бетонирования / В. Я. Гендин, В. К. Кузьмин // Бетон и железобетон. – 1987. – № 5. – С. 12–13.
9. Грапп, А. А. Структура и морозостойкость бетонов с противоморозными добавками / А. А. Грапп, В. Б. Грапп, А. С. Каплан // Второй Междунар. симпозиум по зимнему бетонированию. – М.: Стройиздат, 1975. – С. 60–68.
10. 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.
11. Огороков, С. Д. Тепловыделение бетона в условиях зимнего бетонирования / С. Д. Огороков, А. А. Парийский // Второй Междунар. симпозиум по зимнему бетонированию. – М.: Стройиздат, 1975. – С. 130–139.
12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. Ушеров-Маршак, О. В. Калориметрия цементу і бетону: вибрані праці / О. В. Ушеров-Маршак // Відп. ред. В. П. Сопов. – Харьков: Факт, 2002. – 183 с.

16. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны: теория и практика / В. Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.

17. Биби́к, М. С. Оценка кинетики твердения цементного камня с использованием термодатчиков системы «Термохрон» / М. С. Биби́к, В. В. Бабицкий // Строительная наука и техника. – 2010. – № 4 (31). – С. 23–26.

18. Бабицкий, В. В. Прогнозирование характеристик твердеющего тяжелого бетона / В. В. Бабицкий, С. Д. Семенюк, М. С. Биби́к // Ресурсоэкономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць. – Рівне, 2009. – Вип. 18. – С. 3–12.

19. Биби́к, М. С. Определение основных периодов трапецидального режима тепловлажностной обработки бетона / М. С. Биби́к, В. В. Бабицкий, С. Д. Семенюк // Ресурсоэкономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць. – Рівне, 2011. – Вип. 22. – С. 22–28.

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

Поступила 03.09.2015

#### REFERENCES

1. Mironov, S. A. (1950) *Theory and Methods for Cold-weather Concreting*. Moscow, State Publishing House of Construction Literature. 266 p. (in Russian).

2. Mironov, S. A., & Lagoyda, A. V. (1975) *Concrete Curing in Freezing Temperatures*. Moscow, Stroyizdat. 158 p. (in Russian).

3. Besser, Ya. R. (1976) *Methods for Cold-Weather Concreting*. Moscow, Stroyizdat. 168 p. (in Russian).

4. Ramachandran, V. S., Feldman, R. F., Kollepari, M., Malkhotra, V. M., Dolch, V. L., Mekhta, P. K., & Ratinov, V. B. (1988) *Concrete Additives. Reference Manual*. Moscow, Stroyizdat. 575 p.

5. Batianovskiy, E. I., Golubev, N. M., Babitsky, V. V., & Markovskiy, M. F. (2005) *Technology and Methods for Cold-Weather Cast-in-Situ Concreting*. Minsk: BNTU. 238 p. (in Russian).

6. Barabanshchikov, Yu. G. (1980) *Issledovanie Nekotorykh Aspektov Tverdeniya Betona pri Otritsatelnykh Temperaturakh. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Investigations of Some Aspects in Concrete Curing at Negative Temperatures. Abstract of Ph.D. Thesis in Engineering Science]. Leningrad, 16 p. (in Russian).

7. Logoyda, A. V. (1984) Cold-Weather Concreting while Using Anti-Frost Concrete Additive. *Beton i Zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete], 9, 23–26 (in Russian).

8. Gendin, V. Ya., & Kuzmin, V. K. (1987) Application Fields of Methods for Cold-Weather Concreting. *Beton i Zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete], 5, 12–13 (in Russian).

9. Grapp, A. A., Grapp, V. B., & Kaplan, A. S. (1975) Structure and Frost Resistance of Concrete with Anti-Frost Additives. *2<sup>nd</sup> International Symposium on Cold-Weather Concreting*. Moscow, Stroyizdat, 60–68 (in Russian).

10. Rozenberg, T. I., Tokar, V. B., & Mamedov, A. A. (1975) Investigation of Processes on Curing of Concrete with Complex Additives at Temperature Lower than 0 °C. *2<sup>nd</sup> International Symposium on Cold-Weather Concreting*. Moscow, Stroyizdat, 152–163 (in Russian).

11. Okorokov, S. D., & Pariysky, A. A. (1975) Concrete Heat Liberation under Conditions of Cold-Weather Concreting. *2<sup>nd</sup> International Symposium on Cold-weather Concreting*. Moscow, Stroyizdat, 130–139 (in Russian).

12. Mchedlov-Petrosyan, O. P., Usherov-Marshak, A. V., & Urzhenko, A. M. (1984). *Heat Liberation when Hardening and Curing of Binders and Concrete*. Moscow, Stroyizdat. 224 p. (in Russian).

13. Usherov-Marshak, A. V., Pershina, L. A., & Krivenko, P. V. (1997) Assessment of Hydration Heat Contribution in Energy Balance for Hardening and Curing of Binders and Concrete. *Beton i Zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete], 3, 12–14 (in Russian).

14. Usherov-Marshak, A., Tsiak, M., Sopov, V., & Siniakin, A. (2001) Calorimetry as a Basis for Information Technology of New Generation Concrete. *Prospects for Development of New Technologies in Construction and Training of Personnel in the Republic of Belarus: Collection of Research Papers. 7<sup>th</sup> International Scientific and Methodological Workshop*. Brest: BrGTU [Brest State Technical University], 364–370 (in Russian).

15. Usherov-Marshak, A. V. (2002) *Kalopimetriia Tsementu i Betonu. Vibriani Pratsi* [Cement and Concrete Calorimetry. Selected Papers]. Kharkov, Fakt. 183 p. (in Ukrainian).

16. Batrakiy, V. G. (1998). *Modified Concrete. Theory and Practice. 2<sup>nd</sup> Revised and Corrected Edition*. Moscow, Stroyizdat. 768 p. (in Russian).

17. Bibik, M. S., & Babitsky, V. V. (2010) Assessment of Kinetics in Hardening of Cement Stone while Using Calorimetric Gauge of “Termokhron”-System. *Stroitelnaya Nauka i Tekhnika* [Construction Science and Technique], 4 (31), 23–26 (in Russian).

18. Babitsky, V. V., Semeniuk, S. D., & Bibik, M. S. (2009) Prediction of Characteristics for Curing Heavy-Weight Concrete. *Resursoekonomnii Materiali, Konstruktsii, Budivli ta Sporudi: Zbirnik Naukovikh Prats* [Resource Saving of Materials, Structures, Buildings and Constructions. Collection of Scientific Papers]. Rovno, 18, 3–12 (in Ukrainian).

19. Bibik, M. S., Babitsky, V. V., & Semeniuk, S. D. (2011) Determination of Main Periods for Trapezoidal Regime of Concrete Curing. *Resursoekonomnii Materiali, Konstruktsii, Budivli ta Sporudi: Zbirnik Naukovikh Prats* [Resource Saving of Materials, Structures, Buildings and Constructions. Collection of Scientific Papers]. Rovno, 22, 22–28 (in Ukrainian).

20. Bibik, M. S. (2014) Influence of Mineral Additives on Cement Heat Liberation and Efficiency Assessment of their Application. *Resursoekonomnii Materiali, Konstruktsii, Budivli ta Sporudi: Zbirnik Naukovikh Prats* [Resource Saving of Materials, Structures, Buildings and Constructions. Collection of Scientific Papers]. Rovno, 28, 13–22 (in Ukrainian).

Received 03.09.2015