

влять каолиновой суспензией, дозируемой с помощью комплекса КДЖР-250. Наиболее целесообразно увлажнять песок и отходы в процессе их предварительного смешивания. Для этой цели можно использовать смесители THZ фирмы ТЕКА, оборудованные соплами-распылителями.

Существенное влияние на качество стекольной шихты оказывают очередность подачи сырьевых компонентов в смеситель и продолжительность их перемешивания. В соответствии с компонентным составом циклограмма процесса приготовления шихты предусматривает дозирование кварцевого песка и фосфоритных отходов, подачу их в смеситель и увлажнение водой или каолиновой суспензией, а затем (после увлажнения) – последовательную подачу борной кислоты и других материалов и малых добавок. Загрузка борной кислоты на увлажненные в смесителе песок и отходы обеспечивает более качественное перемешивание шихты и равномерное распределение бора, фосфора и оксида алюминия.

Дозирование сырьевых материалов и смешивание в смесителе занимают 6 мин. Излишнее время перемешивания может привести к ухудшению качества шихты из-за возможного расслоения и нежелательных реакций между компонентами. По завершении процесса перемешивания шихту в течение 1 мин выгружают из смесителя в накопительный бункер. Время одного цикла приготовления шихты 7 мин. Система АСУТП обеспечивает выполнение заданной циклограммы технологического процесса приготовления шихты. В случае получения некондиционной шихты предусмотрен ее сброс в емкость с помощью поворотного вибропитателя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов А. Д., Артамонова М. В. Стеклообразование и кристаллизация в бесщелочных алюмоборосиликатных системах с добавками  $P_2O_5$  // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1988. – Вып. 153. – С. 97–103.
2. Мулеванов С. В. Легирование стеклянной тары малыми добавками оксида фосфора // Техника и технология силикатов. – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 10–14.
3. Мулеванов С. В., Минько Н. И., Кеменов С. А. Влияние добавок оксида фосфора на некоторые структурно-зависимые свойства многокомпонентных силикатных стекол // Техника и технология силикатов. – 2007. – Т. 14, № 2. – С. 21–27.

## REFERENCES

1. Orlov A. D., Artamonova M. V. Glass formation and crystallization in the alkali-free aluminoborosilicate systems with the additives of  $P_2O_5$ . *Trudy MKhTI im. D. I. Mendeleeva*. Moscow, 1988, is. 153, pp. 97–103 (in Russian).
2. Mulevanov S. V. Doping glass containers small additives of phosphorus oxide. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2009, vol. 16, no. 1, pp. 10–14 (in Russian).
3. Mulevanov S. V., Min'ko N. I., Kemenov S. A. Effect of phosphorus oxide additives on some structural-dependent properties of multicomponent silicate glasses. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2007, vol. 14, no. 2, pp. 21–27 (in Russian).

## О ПИЛООБРАЗНОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

**Г. Н. Пшеничный, Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар**

**Ключевые слова:** стадийно-поверхностная гидратация цемента, микробетон, остаточные поверхностно-активные зоны, сбросы прочности, пилообразное твердение, надежность бетонов

**Key words:** stage-surface hydration of cement, microconcrete, residual surface-active zone, discharges strength, sawtooth hardening, reliability concrete

Пилообразность отвердевания цементных бетонов – давно установленный, экспериментально подтвержденный факт. Так почему же он игнорируется, не учитывается в научной и практической деятельности? В чем причина такого пренебрежения к столь (без преувеличения) жизненно важному свойству безальтернативного конструкционного строительного материала? Волнообразность изменения, периодичность сбросов прочности цементных бе-

тонов, известная лишь узкому кругу лиц, как правило, вызывает неподдельное удивление у бетоноведческой аудитории. А если это не аномалия (как нередко считается), а реальность, то каким образом без учета природы и закономерностей деструктивного фактора можно производить сборную и монолитную железобетонную продукцию с требуемыми свойствами и высокой эксплуатационной надежностью?

На деструктивный аспект отвердевания бетонов одним из первых обратил внимание В. А. Кинд [1], отмечавший, что «цемент, достигнув какой-то определенной прочности, дает затем заметное понижение последней с тем, чтобы вслед за этим вновь показать дальнейший рост временного сопротивления механическим усилиям. Это явление становится особенно ясным при рассмотрении результатов долгосрочных испытаний... В большинстве случаев це-

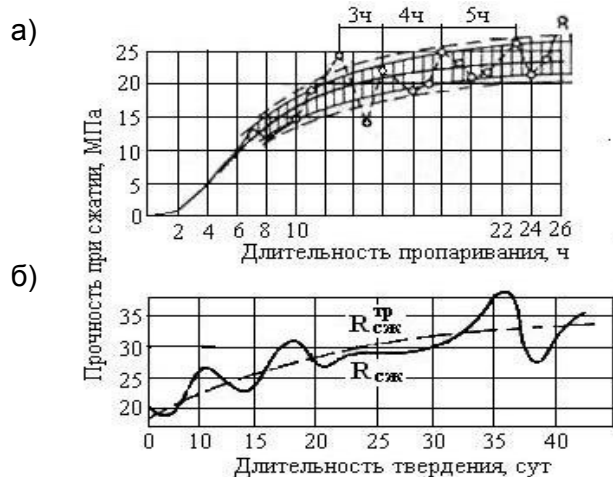


Рис. 1. Кинетика твердения цементных бетонов по данным Л. А. Малининой [5] (а) и Т. Л. Пылаевой [7] (б)

менты показывают не один, а два, три, иногда даже четыре максимума. Интересно то обстоятельство, что наибольшее число случаев для 1-го, 2-го и 3-го максимумов падает на определенные сроки твердения. Следовательно, мы здесь имеем дело с... закономерным явлением в процессе твердения портландцемента» [1]. Периодическая деструкция цементных бетонов нашла убедительное экспериментальное подтверждение в многочисленных последующих работах [2–7] (рис. 1). Тем не менее указанный деструктивный момент нередко игнорируют, относили ([8], с. 55) и сейчас относят к аномалии неких некондиционных цементов и совершенно не затрагивают в процессе подготовки специалистов строительного направления. Между тем знание этой стороны проблемы – серьезная теоре-

тическая база для научных работников и практиков, залог качества и надежности возводимых и эксплуатируемых зданий и сооружений.

Неопределенность и двусмысленность сложившейся ситуации связаны со сложностью теоретической интерпретации деструктивной проблемы. Действительно, как можно рассматривать в качестве причин периодических сбросов прочности стадийность роста кристаллических структур или их старение, злобное действие вездесущего эттрингита или замену гидроалюминатного каркаса гидросиликатным и прочие кристаллизационные метаморфозы в «не совсем» [9] кристаллическом материале? Объяснение периодической деструкции осмотическим разрушением экранных оболочек частиц вяжущего [10], различной скоростью гидратации цементных минералов [11], поздним «срабатыванием» свободных MgO и CaO [12] или пресловутых «цементных ядер» [13] также не добавляет ясности в понимании проблемы.

Перечислим не вызывающие сомнений факты:

волнообразность изменения прочности наиболее четко регистрируется на чисто цементных (без заполнителей) образцах [2], при использовании в качестве компонентов исключительно химически активных реагентов (цемента и воды);

исследования целесообразно проводить на образцах малых размеров (кубах с ребром 2 см) [2, 5], что обеспечивает относительно однородное температурно-влажностное поле по объему твердеющего цементного композита и позволяет получать акцентированные результаты;

величина сбросов прочности зависит от множества технологических факторов (расхода цемента, состава и консистенции смеси, условий твердения) и может достигать показателей, значительно превышающих допустимую 15%-ную погрешность испытаний [7];

колебания прочности сопровождают не только стадию интенсивного отвердевания, но и гораздо более поздние этапы, исчисляемые не только годами, но и десятилетиями [6], т. е. распространяются на весь период существования бетона как строительного материала;

временные интервалы между чередующимися пиками прочности при сжатии твердеющего бетона последовательно увеличиваются (рис. 1, а), что логично соотносится с повышением со временем структурно-химической завершенности процесса твердения;

начальные максимумы и, соответственно, минимумы прочности приходятся на определенные сроки твердения, что дало основание считать это явление закономерным, неотъемлемо связанным с «коллоидно-химическими преобразованиями твердеющего цемента» [1].

Чрезвычайно важна последняя позиция. При этом нельзя не отметить взаимосвязь пилообразности изменения прочности с подобным характером гидратационного твердения цемента: «Обычно принято считать, что портландцемент в виде теста или в виде раствора твердеет до определенного срока, причем нарастание прочности происходит плавно, без каких-либо скачков. В действительности же мы имеем дело с процессами, протекающими как раз скачкообразно, а не плавно» [1]. Следовательно, уточнение физической сущности, особенностей и закономерностей скачкообразности твердения цементных систем может дать ответ на многие до сих пор не решенные вопросы, в том числе позволит проанализировать деструктивный аспект. Это и является целью настоящей работы.

В качестве вяжущих веществ использовали верхнебаканский и новороссийский портландцемент ПЦ 500-Д0, а также глиноземистый цемент ГЦ-50 Пашийского металлургического цементного завода; мелким заполнителем служил низко модульный кубанский песок. Стандартным методом из цементного теста и растворных смесей изготавливали образцы-кубы с ребром 2 см, которые через сутки твердения в формах распалубливали и хранили в лабораторном столе в открытых полиэтиленовых пакетах. С трех- или четырехсуточного возраста ежедневно испытывали по три образца на прессе CONTROLS 50-C9030. Полученные данные обрабатывали и строили зависимости (рис. 2, 3), анализ которых позволил выявить следующее:

1) характер кривых имеет явно выраженный пилообразный вид – пиковые значения прочности сменяются периодами ее сбросов, причем на начальном этапе эти периоды достаточно быстротечны, а в дальнейшем снижение (повышение) прочностных показателей цементного камня становится все более растянутым во времени;

2) рассматриваемую пилообразность нередко связывают с методической погрешностью изготовления контрольных образцов, их структурной неоднородностью, проблемой воспроизводимости условий эксперимента, субъективными моментами и т. п. Разумеется, все это так. Однако при нормальной организации исследовательских работ перечисленные факторы обуславливают 10–15%-ные колебания прочности. В данном же случае имеет место заоблачный разброс показателей, достигающий при пиковых значениях прочности 30–40% и более (см. затененные области на рис. 2). Причина кроется не столько в указанных обстоятельствах, сколько в сложности прогнозирования гидратационного процесса. Имеющий место незначительный (оцениваемый долями градуса), но тем не менее достаточный для смещения скорости отвердевания выдерживаемых образцов температурный градиент определяет приобретение микробетоном к моменту испытания различных структурных состояний (упрочнительных, стабилизированных или разрушительных);

3) средний сброс прочности составляет 15–20%, однако эти скромные деструктивные проценты не должны успокаивать. При определенных обстоятельствах прочностной сброс оценивается весьма ощутимыми величинами (см., например, состав с В/Ц = 0,24 нижеследующей таблицы). Многое зависит от синхронности гидратационного срабатывания цементных частиц в объеме бетона. В случае неблагоприятного стечения обстоятельств (например, при активации адсорбционно-связанной в микробетоне воды внешними силовыми, вибрационными, термохимическими, электрофизическими и прочими воздействиями) возможно трещинообразование и даже угроза разрушения железобетона;

4) периоды пиковых значений и сбросов прочности, действительно, «падают на определенные сроки твердения» [1] (с точностью до суток по указанным в п. 2 причинам) вне зависимости от минералогического состава портландцемента, водоцементного фактора и присутствия заполнителей (см. заштрихованные области на рис. 2). Это еще раз косвенно подтверждает справедливость не традиционного сквозьрастворного, а исключительно поверхностного характера гидратации цементных минералов;

5) интервалы между пиками (сбросами) прочности закономерно увеличиваются (в исследованном временном диапазоне – с 1,5 до 4 сут); к тому же периоды сбросов прочности также заметно повышаются. Это связано с последовательным уменьшением в системе жидкой среды, повышением энергии водородных связей адсорбированных диполей и, соответственно, возрастанием временных затрат на подпитку из окружающей среды дисперсной влаги и на электроповерхностные преобразования на границе раздела фаз микробетона;

6) пилообразное «поведение» исследованных портландцементов вполне справедливо и для глиноземистого вяжущего (см. рис. 3). Отсюда следует вывод о пилообразной законо-

мерности отвердевания любых видов клинкерных вяжущих веществ и материалов на их основе. Сложно не согласиться с тем, что «... волнообразный характер роста прочности бетонов на цементе и на других минеральных вяжущих... представляет собой закономерное явление» [7];

7) конкретная величина показателя прочности, например, близкая к 70%-ной от проектной (65–70 МПа), повторяется неоднократно на протяжении достаточно длительного периода твердения (см. рис. 2). Однако все эти «прочностные достижения» едва ли можно считать достаточными для передачи на конструкцию расчетной нагрузки. Производить нагрузочное действие следует в периоды роста или пиковых прочностных значений, воздерживаясь от данного силового мероприятия в деструктивные интервалы, в моменты сбросов прочности;

8) прочность цементного камня (бетона) – динамичное, постоянно изменяющееся свойство, использование которого для оценки эффективности тех или иных факторов и воздействий требует осторожного подхода. Во всяком случае для обеспечения объективности прочностных результатов разовых испытаний (например, повсеместно применяемых 28-суточных) явно недостаточно. По всей вероятности, необходимо исследовать прочностные показатели в расширенном временном интервале (например, в возрасте 26, 27, 28, 29 и 30 сут), что позволит оценивать процесс не только в количественном, но и в качественном аспекте.



Рис. 2. Кинетика прочности образцов на новороссийском с В/Ц = 0,28 (а), верхнебаканском с В/Ц = 0,26 (б) и верхнебаканском с В/Ц = 0,30 (в) портландцементях

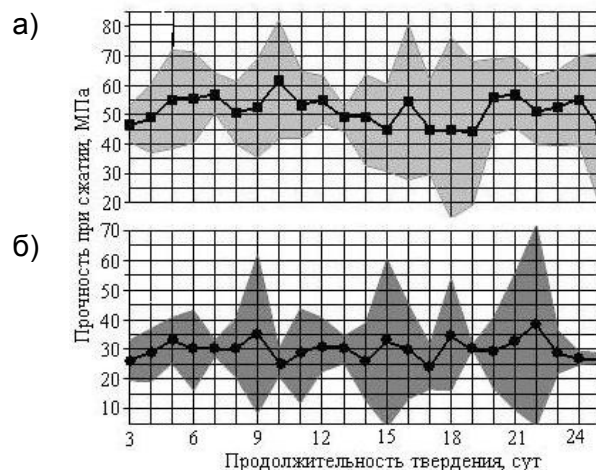


Рис. 3. Кинетика прочности образцов на глиноземистом цементе с В/Ц = 0,25 (а) и В/Ц = 0,28 (б)

**Прочность при сжатии образцов-балочек (16x4x4 см) естественного твердения на новороссийском портландцементе ПЦ 500-Д0**

В/Ц	Прочность образцов, МПа, в возрасте		
	7 сут	14 сут	28 сут
0,20	81,6 ± 6,7	56,2 ± 9,8	105,0 ± 4,0
0,24	98,8 ± 2,4	37,8 ± 1,2	99,2 ± 7,2
0,28	82,8 ± 5,8	74,9 ± 5,1	82,9 ± 3,6
0,32	65,8 ± 8,1	58,0 ± 7,6	79,0 ± 3,0

Последняя позиция требует некоторой детализации. Традиционный метод проведения испытаний и обработки данных может привести к не вполне логичным результатам. Так, представленные в работе [14] данные о прочности образцов с исследуемой расширяющей добавкой и эталонного образца вызывают определенные вопросы. Прежде всего, исходя из традиционного подхода не совсем ясна причина пониженной прочности эталонного образца в возрасте 100 сут по сравнению с 28-суточной (соответственно 48,6 и 49,4 МПа). Кроме того, различия в прочности эталонного образца и образцов из модифицированных изучаемой добавкой составов, оцениваемые в единицы и доли процента, едва ли можно признать убедительными. Эти пробелы могли бы быть устранены путем учета рассматриваемой законо-

мерности твердения цементных систем и изучения прочностных свойств не в единичных и фиксированных сроках, а в расширенных временных диапазонах.

Важно подчеркнуть, что представленные данные распространяются на цементные композиции, твердеющие при обычной ( $22 \pm 2$  °С) температуре. При иных (повышенных или пониженных) температурных условиях качественная сторона (характер процесса) не претерпит сколько-нибудь существенных изменений, в то время как в количественном аспекте (время протекания этапных моментов: гидратационных актов, сбросов прочности) можно ожидать серьезных изменений. Следовательно, скачкообразность (стадийность) структурообразования и особенности пилообразного изменения прочности в каждом конкретном случае необходимо уточнять экспериментальным путем.

Итак, в чем же заключается физическая сущность пилообразного отвердевания цементных бетонов, каковы его особенности и закономерности? Ответ на эти вопросы одновременно сложен и прост. Сложность состоит в том, что до сих пор нет ясности в понимании основополагающего аспекта – механизма превращения пластичной цементной массы в камень, движущей силы структурообразующего процесса, морфологического устройства конечного продукта. Полуторавековая дискуссия относительно правомерности отправных точек зрения (сквозьрастворной, твердофазовой, их симбиозе) не привела к желаемому результату. Трехстадийная схема твердения портландцемента и материалов на его основе умозрительна, противоречива, неоднократно подвергалась серьезной критике и до сих пор вызывает больше вопросов, чем дает ответов. В этом отношении современная теория бетоноведения, основанная на трехстадийной теории твердения, напоминает непрерывно нарастающий ком неувязок и нестыковок.

Простота же проблемы заключается в подходе к ее решению. Взаимодействие цемента с водой осуществляется на границе раздела фаз, однако не за счет вторичных и зависимых (растворительных, гидролизных, хемосорбционных, кристаллизационных и т. п.) действий, а вследствие определяющей роли электростатических преобразований. При соприкосновении реагентов в межфазной зоне формируются переходные неравновесные энергетические комплексы, включающие активные центры твердой фазы и локально рассредоточенные на минеральной подложке динамичные шатровые скопления кластеров диаметром 0,4–0,5 мкм. Эти мельчайшие сферические водные образования, обнаруженные американскими исследователями в середине прошлого столетия, рассматриваются и в более поздних работах [15, 16].

Гидратационный процесс заключается в стадийном развитии комплексов, эстафетном разрушении сетки водородных связей, концентрации диполей у адсорбционных центров, возбуждении (аккумулировании собственной энергии) системы, достижении критического уровня и распаде (появлении активных элементов  $(\text{SiO}_4)^4-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и др.). Результатом быстротечного (взрывообразного) взаимодействия активных элементов становится появление гидрата в виде локальных аморфных скоплений, покрывающих поверхность клинкерных частиц. Процесс протекает с начальным  $90 \pm 10$ -минутным индукционным (подготовительным) интервалом, превращающимся в дальнейшем в часы, сутки, месяцы, годы (рис. 4). Данная схема гидратационного процесса полностью соответствует базовому принципу кинетики гетерогенных реакций [17].

Стадийное потребление цементными минералами порций диполей вызывает развитие в межзерновых пустотах движущей силы процесса – вакуума, организующего цементные зерна, формирующего и упрочняющего микробетон посредством клеевого гидросиликата. Характерная особенность микробетона – наличие на гидратированной поверхности цементных зерен остаточных поверхностно-активных зон, обнаруживаемых электронной микроскопией в виде сферических пор и каналов в гидросиликатной массе диаметром 0,3 мкм и менее (рис. 5). Именно наличие этих зон со сгущением высокоорганизованных кластеров диполей воды и возможностью их подпитки из окружающей среды обуславливает неисчерпаемый во времени гидратационный процесс. Естественное развитие энергетических комплексов приводит к гидратационным явлениям на поздних этапах в условиях сложившейся структуры композита с сопутствующим увеличением объема твердой фазы, возникновением внутренних напряжений, ослаблением структурных связей микробетона и сбросом прочности.

Представленные данные имеют важное значение для технологии бетона вообще и монолитного строительства в частности. Поскольку вероятность сбросов прочности на поздних этапах во многом зависит от полноты и завершенности гидратационного процесса на стадии изготовления железобетонной продукции, особое внимание необходимо уделять тепловой обработке. Активация воды затворения способствует интенсификации и обеспечению пол-

ноты протекания электроповерхностных явлений, повышению оборачиваемости форм и оснастки. Безусловно, при этом следует учитывать такие факторы, как повышение энергозатрат, температурный перепад по объему бетона, микротрещинообразование, недобор прочности, перерасход дорогостоящего цемента. Однако они отходят на второй план, если на кону стоит эксплуатационная надежность сооружения.

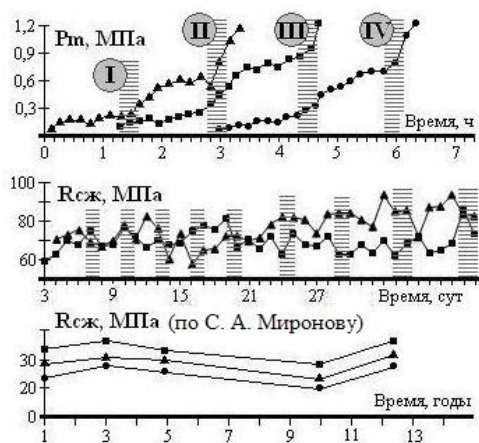


Рис. 4. Схема твердения цементных систем

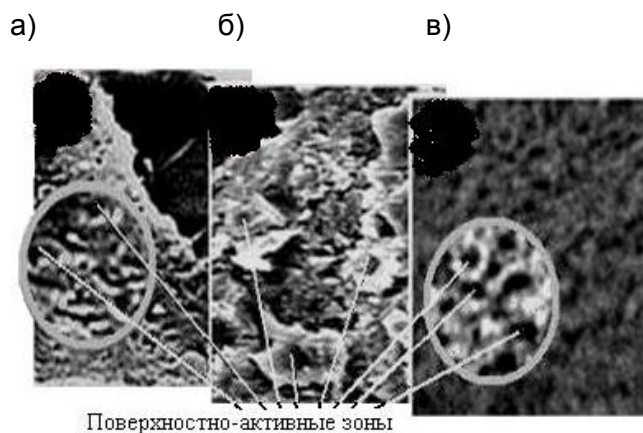


Рис. 5. Фрагменты поверхности гидратированных цементных зерен трехмесячного (а, б) и 105-летнего (в) возраста

Весьма перспективно применение хлорида кальция – как в чистом виде (до 1,5–2,0% от массы цемента), так и в сочетании с комплексными модификаторами. Отличаясь положительной (по О. Я. Самойлову) гидратацией, эта добавка практически вдвое ускоряет твердение бетона (по сравнению с нормальными условиями), обеспечивает более полное протекание гидратационного процесса. Существующие ограничения в использовании этой добавки вряд ли правомерны. Во всяком случае, прямые эксперименты давно показали ее безвредность: «опасения, что арматура будет ржаветь в бетоне с добавками хлористого кальция, неосновательны, и бояться ржавления не следует» [18].

Многие, наверное, обращали внимание на странные работы при монолитном возведении высотных зданий – усиление железобетонных колонн обоями из силового проката. Это следствие абсолютного игнорирования пилообразности отвердевания бетонов. Вряд ли в свете изложенного требуется доказывать необходимость учета фактора времени при нагружении твердеющего бетона (например, при снятии поддерживающих опор перекрытия). Силовое воздействие само по себе провоцирует активацию адсорбционно-связанной воды и химизм явления с вытекающими отсюда последствиями. Однако если эта операция совмещается с собственными деструктивными проявлениями, результат может быть весьма плачевным. Под непрерывным контролем строительной лаборатории в данном случае должны быть не столько прочностные показатели, сколько характер процесса твердения конкретного объекта, позволяющий определять структурно-стабильные сроки и назначать те или иные технологические операции.

Таким образом, твердение цементных бетонов и железобетонных конструкций – одновременно и теснейшим образом взаимосвязанное протекание позитивных (структурообразующих) и негативных (деструктивных) процессов. Подобное единство этих (с обратным вектором действия) категорий – объективная реальность, замалчивание которой, как представляется, недопустимо с позиций обеспечения производства несущих железобетонных конструкций и сооружений с требуемой эксплуатационной надежностью.

## Выводы

1. Пилообразность набора прочности цементных бетонов, заключающаяся в периодическом повышении и сбросе прочности, – не миф или аномалия, а закономерность, характерная для всех клинкерных вяжущих веществ и материалов на их основе, твердеющих при любых температурно-влажностных условиях, которую необходимо обязательно учитывать в теории бетоноведения и строительной практике.

2. Физическая сущность отмеченной немонотонности твердения – не прекращающийся ни на мгновение гидратационный процесс. Взаимодействие системы «цемент – вода» осу-

ществляется путем стадийного формирования в межфазной зоне метастабильного энергетического комплекса с его развитием, накоплением внутренней энергии (индукционный период), достижением критического уровня, распадом (появлением активных элементов  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и др.) и химизмом явления. Представленная схема – фундаментальный закон кинетики гетерогенных реакций.

3. Элементарный комплекс представляет собой адсорбированную на клинкерной подложке полимолекулярную шатровую водную структуру диаметром до 0,5 мкм, неравновесность которой определяется динамизмом (тепловым колебательным и вращательным движением) диполей и наличием под их сводами энергетически ненасыщенных активных центров твердой фазы – связей ионов кальция. Гидратационный процесс заключается в стадийном связывании цементными минералами порций диполей, заполнении клинкерной поверхности аморфным гидросиликатом, уменьшении диаметра шатровых комплексов.

4. Потребление минералами воды, в свою очередь, вызывает развитие в межзерновых пустотах движущей силы отвердевания – вакуума, организующего цементные зерна, формирующего и упрочняющего микробетон. Затвердевший цементный камень, таким образом, не кристаллический сросток или некое смешение кристаллических и гелевидных продуктов, а композит, состоящий из соединенных в единое целое поверхностно гидратированных частиц вяжущего (заполнитель) и клеевого аморфного гидросиликата.

5. Отличительная особенность микробетона заключается в наличии на гидратированной поверхности цементных частиц относительно равновесных локально рассредоточенных остаточных поверхностно-активных зон, которые легко обнаруживаются электронной микроскопией в виде сферических пор и каналов в гидросиликатной массе диаметром 0,3 мкм и менее. Позднее периодическое гидратационное срабатывание этих зон становится причиной возникновения внутренних структурных напряжений и сбросов прочности.

6. Цементный композит – система, обладающая как на ранних, так и на поздних стадиях формальными свойствами живого организма (пульсация структурно-механических характеристик) и находящаяся в непрерывающемся энергетическом развитии. Относительная стабильность системы достигается при использовании режимов и воздействий, благоприятствующих реально протекающему процессу и способствующих его более полной завершенности. Это достаточное количество воды затворения, ее активация, влажностные условия твердения, ограничение применения новомодных гиперпластификаторов, противоморозных добавок и др.

7. Прочность бетонов – динамичное, постоянно изменяющееся свойство, поэтому использовать его в качестве оценочного критерия при выполнении тех или иных силовых воздействий необходимо с определенной осторожностью. Нагружать бетон следует в периоды роста или пиковых значений прочности; нагружение в деструктивных временных интервалах может привести к негативным результатам.

8. При возведении монолитных высотных объектов важен не столько эпизодический контроль прочности несущих железобетонных элементов, сколько изучение прочностной динамики для обоснованного назначения конкретных воздействий. Иными словами, технологический процесс должен осуществляться в условиях постоянного научно-технического сопровождения. Только в этом случае можно достичь безаварийного производства конечного продукта, отличающегося повышенной эксплуатационной надежностью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кинд В. А. Химическая характеристика портландцемента. – М.-Л.: Госстройиздат, 1932. – С. 3–4.
2. Физико-механические свойства бетона / Я. Е. Иохельсон, Н. Г. Корсак, А. В. Саталкин [и др.]. – М.-Л.: Госстройиздат, 1939. – С. 86–117.
3. О выборе технологии автоматизированного изготовления крупноразмерных строительных изделий / О. П. Мчедлов-Петросян, А. Г. Бунаков, Ф. А. Латышев [и др.] // Строительные материалы. – 1961. – № 8. – С. 16–18.
4. Бобров Б. С., Генкин А. Р., Цимерманис Л. Б. Связь химических процессов и процессов структурообразования при твердении вяжущих // Гидратация и твердение цементов / под ред. Ю. М. Бутта. – Челябинск: Уральский НИИПИСМ, 1969. – С. 165–172.
5. Малинина Л. А. Тепловлажностная обработка тяжелого бетона. – М.: Стройиздат, 1977. – 160 с.
6. Миронов С. А., Малинский Е. Н. Основы технологии бетона в условиях сухого жаркого климата. – М.: Стройиздат, 1985. – С. 246–248.

7. Пылаева Т. Л. Закономерности кинетики твердения тяжелого бетона с полифункциональными добавками // Ресурсосберегающие технологии и материалы в строительстве. – Ростов-н/Д: РИСИ, 1988. – С. 81–89.
8. Боженов П. И. Цементы для производства бетонных и железобетонных изделий // Труды совещания по цементам и бетонам для гидротехнического строительства. – Л.: Лениздат, 1953. – С. 53–69.
9. Ученым удалось определить структуру застывшего цемента // Технологии бетонов. – 2009. – № 11–12. – С. 5.
10. Шейкин А. Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. – М.: Стройиздат, 1974. – 191 с.
11. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Влияние алюмоферритов кальция и температуры обжига на кинетику образования и свойства алита // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – М., 1961. – Вып. XXXVI. – С. 84–93.
12. Овчаренко Г. И., Хижинкова Е. Ю., Калашников С. А. Собственные деформации вяжущих, содержащих свободные оксиды кальция и магния // Наука и инновации в строительстве: сб. тр. Международного конгресса SIB-2008. – Воронеж: ВГАСУ, 2008. – Т. 1, кн. 2. – С. 369–374.
13. Бабков В. В., Сахибгареев Р. Р. Потенциал структурообразования и самозалечивания цементных систем на поздних стадиях твердения // Наука и инновации в строительстве: сб. тр. Международного конгресса SIB-2008. – Воронеж: ВГАСУ, 2008. – Т. 1, кн. 2. – С. 463–469.
14. Титов М. Ю. Эффективность применения расширяющих добавок для водонепроницаемых конструкций // Технологии бетонов. – 2014. – № 12. – С. 14–19.
15. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л. Г. Шпынова, В. И. Чих, М. А. Саницкий [и др.]. – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1981. – 160 с.
16. Пшеничный Г. Н. Хроническая проблема бетоноведения // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 3. – С. 4–11.
17. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
18. Москвин В. М. Ускорение твердения бетона введением специальных добавок // Технология бетона: сб. научно-исследовательских работ / под ред. Б. Г. Скрамтаева. – М.-Л.: Госстройиздат, 1934. – С. 69–107.

## REFERENCES

1. Kind V. A. *Khimicheskaya kharakteristika portlandtsementa* [Chemical characterization of Portland cement]. Moscow-Leningrad: Gosstroyizdat, 1932, pp. 3–4 (in Russian).
2. Iokhel'son Ya. E., Korsak N. G., Satalkin A. V., et al. *Fiziko-mekhanicheskie svoystva betona* [Physical and mechanical properties of concrete]. Moscow-Leningrad: Gosstroyizdat, 1939, pp. 86–117 (in Russian).
3. Mchedlov-Petrosyan O. P., Bunakov A. G., Latyshev F. A., et al. On the choice of automated manufacturing technology of large-scale construction products. *Stroitel'nye materialy*, 1961, no. 8, pp. 16–18 (in Russian).
4. Bobrov B. S., Genkin A. R., Tsimermanis L. B. Communication of chemical processes and processes of structure formation during solidification binders. *Gidratatsiya i tverdenie tsementov* / ed. by Yu. M. Butt. Chelyabinsk: Ural'skiy NIIPISM, 1969, pp. 165–172 (in Russian).
5. Malinina L. A. *Teplovlazhnostnaya obrabotka tyazhelogo betona* [Steam curing heavy concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1977, 160 p (in Russian).
6. Mironov S. A., Malinskiy E. N. *Osnovy tekhnologii betona v usloviyakh sukhogo zharkogo klimata* [The basic technology of concrete in a dry hot climate]. Moscow: Stroyizdat, 1985, pp. 246–248 (in Russian).
7. Pylaeva T. L. The kinetics of hardening of heavy concrete with multifunctional additives. *Resursosberegayushchie tekhnologii i materialy v stroitel'stve*. Rostov-on-Don: RISI, 1988, pp. 81–89 (in Russian).
8. Bozhenov P. I. Cements for the production of concrete products. *Trudy soveshchaniya po tsementam i betonam dlya gidrotekhnicheskogo stroitel'stva*. Leningrad: Lenizdat, 1953, pp. 53–69 (in Russian).
9. Scientists were able to determine the structure of the cured cement. *Tekhnologii betonov*, 2009, no. 11–12, p. 5 (in Russian).
10. Scheykin A. E. *Struktura, prochnost' i treshchinostoykost' tsementnogo kamnya* [Structure, strength and fracture toughness of cement paste]. Moscow: Stroyizdat, 1974, 191 p (in Russian).
11. Butt Yu. M., Timashev V. V. Effect of calcium alyumoferrit and firing temperature on the kinetics of formation and properties of alite. *Trudy MKhTI im. D. I. Mendeleeva*. Moscow, 1961, is. XXXVI, pp. 84–93 (in Russian).



12. Ovcharenko G. I., Khizhinkova E. Yu., Kalashnikov S. A. Own deformation binders containing free calcium and magnesium oxides. *Nauka i innovatsii v stroitel'stve: sb. tr. Mezhdunarodnogo kongressa SIB-2008*. Voronezh: VGASU, 2008, vol. 1, book 2, pp. 369–374 (in Russian).
13. Babkov V. V., Sakhigareev R. R. Potential of structure formation and self-healing cement systems in the late stages of hardening. *Nauka i innovatsii v stroitel'stve: sb. tr. Mezhdunarodnogo kongressa SIB-2008*. Voronezh: VGASU, 2008, vol. 1, book 2, pp. 463–469 (in Russian).
14. Titov M. Yu. Effectiveness of extending additives for watertight structures. *Tekhnologii betonov*, 2014, no. 12, pp. 14–19 (in Russian).
15. Shpynova L. G., Chikh V. I., Sanitskiy M. A., et al. *Fiziko-khimicheskie osnovy formirovaniya struktury tsementnogo kamnya* [Physical and chemical bases of formation of cement paste structure]. L'vov: Vyshcha shkola. Izd-vo pri L'vov. un-te, 1981, 160 p (in Russian).
16. Pshenichnyy G. N. Chronic problem of concrete studies. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 3, pp. 4–11 (in Russian).
17. Kouznetsova T. V., Kudryashev I. V., Timashev V. V. *Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov* [Physical chemistry of binders]. Moscow: Vysshaya shola, 1989, 384 p (in Russian).
18. Moskvina V. M. Acceleration of concrete hardening by the introduction of special additives. *Tekhnologiya betona: sb. nauchno-issledovatel'skikh rabot* / ed. by B. G. Skramtaev. Moscow-Leningrad: Gosstroyizdat, 1934, pp. 69–107 (in Russian).

## **ВЛИЯНИЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ ЭТТРИНГИТА**

**С. В. Самченко, Е. М. Макаров,**

**Московский государственный строительный университет**

**Ключевые слова:** этtringит, гидратация, суперпластификатор, рост кристаллов, морфология кристаллов

**Key words:** ettringite, hydration, superplasticizer, crystal growth, crystal morphology

В настоящее время сухие строительные смеси используют как для реставрации памятников архитектуры и ремонта зданий и сооружений, так и для производства строительных и отделочных работ. Для придания специальных свойств строительным растворам применяют в основном пластификаторы и ускорители процесса твердения [1, 2], а цементам – тонкодисперсные добавки [3–6]. Введение в состав вяжущих композиций кремнеземсодержащих компонентов, таких как микрокремнезем, трепел и тонкомолотый кварц, позволяет получать структуру камня, армированную высокоосновными и низкоосновными гидросиликатами кальция [7–9].

Сухие смеси, предназначенные для проведения реставрационных и ремонтных работ, а также для создания декоративных покрытий различной фактуры и цветовой гаммы, содержат многофункциональные химические добавки, которые включают эфиры целлюлозы, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы и ингибиторы. Как правило, эти добавки вводят в незначительных количествах, но они существенно влияют на процессы гидролиза и гидратации вяжущих композиций, а следовательно, и на морфологию образующихся кристаллогидратов.

Как было установлено в работе [10], наиболее подходящими вяжущими для сухих строительных смесей, используемых при выполнении реставрационных работ, являются цементы алюминатного или сульфоалюминатного твердения. Основной армирующий кристаллогидрат при твердении таких цементов – это этtringит, морфология которого зависит от многих факторов и в первую очередь от состава жидкой фазы [11, 12].

В настоящей работе исследовано влияние поверхностно-активных веществ на поликарбоксилатной основе (суперпластификатор Melflux) на образование и рост кристаллов этtringита (тригидросульфоалюминат кальция ТГСАК). При этом были использованы вяжущие композиции, состоящие из алюминатного цемента и гипса (А + Г). Суперпластификатор Melflux вводили в состав композиции в количестве 0,3% от массы вяжущего. Образцы готовили путем сухого смешивания компонентов и затворяли водой до получения теста нормальной густоты. Затворенные образцы твердели в нормальных условиях в течение 1, 3, 6,