

2. Динамичность – выражается в отклике физической, архитектурной структуры технопарка на изменения во внешних и внутренних условиях. Эта особенность характеризует развитие технопарков во времени и необходимость подхода при проектировании, как к открытым системам, способным не только к экспансивному развитию, так и к структурным трансформациям [8].

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Переслегин С. Б. Ресурсы Будущего: «войны не будет, но будет такая борьба за мир...» [Электронный ресурс] / С. Б. Переслегин // «Российское Экспертное Обозрение». – 2008. – №1(24). – Режим доступа: <http://www.rusrev.org/content/review/print.asp?ids=162&ida=2173> (дата обращения: 29.08.10).
2. Громов Г. История Кремниевой долины – кратко о главном [Электронный ресурс] / Г. Громов // Онлайн издательство WDigest. – 2010. – Режим доступа: <http://www.wdi->

- [gest.ru/silicon\\_valley\\_history.htm](http://gest.ru/silicon_valley_history.htm) (дата обращения: 29.08.10).
3. Красильников В.А. Промышленное зодчество и экология: Справ. Пособие. - М.: Стройиздат, 1992. - 216 с.
4. Колясников В.А. Экологический подход к формированию композиции города: Учеб. Пособие. - Екатеринбург: УралАРХИ, 1993. - 152 с.
5. Шукшунов В.Е., Сенин А.А. Концепция создания научных и технологических парков, Санк-Петербург, 1993.
6. Дергачев В. Геоэкономика: учебник для вузов / В. Дергачев. – Киев: ВИРА-Р, 2002. – 512 с.
7. Лавров А. А. Особенности функционирования высокотехнологических кластеров в Китае и Японии [Электронный ресурс] / А. А. Лавров // Электронная библиотека ТГУ – 2009. – Режим доступа: <http://sun.tsu.ru/mminfo/000063105/329/image/329-182.pdf> (дата обращения: 29.08.10).
8. Рыков К.Н. Особенности архитектурной организации структур технопарков/ К. Н. Рыков// «Архитектон: известия вузов». - 2010. - №31.

УДК 691.54

**Сопов В.П.**

*Харьковский национальный университет строительства и архитектуры*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛЬДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

**Анализ проблемы.** Цементный камень представляет собой капиллярно-пористое тело с широким спектром размеров пор – от 2 до 1000 нм, большинство из которых частично или полностью заполнены водой.

Установлено, что на морозостойкость бетона влияет более 190 факторов. Как показал А.М. Подвальный [1] с помощью комбинаторного анализа, уже при учете 25 важнейших факторов и трех интенсивностях каждого из них число возможных сочетаний имеет порядок 1030. Это делает нереальным точный расчет морозостойкости. Речь может идти лишь об ориентировочных количественных оценках, что само по себе является достаточно важным.

К важнейшим эксплуатационным факторам, кроме числа циклов замораживания и оттаивания, относятся степень водонасыщения и температура замораживания бетона. Ранее предполагалось, что передача напряжений на стенки пор бетона осуществляется при непосредственном воздействии кристаллизующегося льда за счет увеличения объема на 9% во время замерзания воды [2]. Эти представления привели к концепции критического насыщения бетона водой при его замораживании. Объем свободных воздушных пор должен быть примерно 9 %, чтобы изменение объема при замораживании воды не приводило к деструкции бетона.

По гипотезе гидростатического давления воды Т. Пауэрса [3] на стенки пор

давит не сам лед, а вода, на которую передается давление льда. По мнению Т. Пауэрса главной причиной разрушения бетона при попеременном замораживании и оттаивании является гидравлическое давление, создаваемое в порах и капиллярах бетона под влиянием замерзающей воды в результате сопротивления гелевой составляющей цементного камня. В пользу корректности данной гипотезы говорит тот факт, что вода, заполняющая капиллярные поры, не может, как правило, полностью превратиться в лед из-за отсутствия необходимого места и поэтому передает давление льда на стенки пор. Эта гипотеза также хорошо объясняет механизм защитного действия воздушных пор, в которые оттесняется незамерзшая вода без нарушений структуры бетона. Разрушение бетона происходит тогда, когда объем условно замкнутых пор постепенно заполняется водой и они не могут выполнять функции резервных (демпферных). В соответствии с гипотезой гидравлического давления напряжения, возникающие в бетоне, будут пропорциональны скорости замораживания, количеству оттесняемой жидкой фазы и ее вязкости и обратно пропорциональны проницаемости цементного камня.

Однако, гипотеза гидростатического давления не может объяснить ряд явлений, наблюдаемых при действии отрицательных температур на бетон. Так, при увеличении скорости замораживания разрушение ускоряется, тогда как давление льда при этом не возрастает. Кроме того, даже при заполнении пор менее чем на 90% наблюдается разрушение бетонов при попеременном замораживании-оттаивании.

Целью данной работы является определение закономерностей льдообразования при замораживании цементного камня и роли гелевой и капиллярной составляющей.

**Материалы и методы исследования.** Для анализа процессов льдообразования в работе были исследованы образцы 4 основных минералов цементного клинкера и 4 вида цементов: портландцемент, шлакопортландцемент, высокоалюминатный и безгипсовый.

Для исследования применялся метод термопорометрии на основе дифференциальная сканирующей калориметрии [4].

**Льдообразование при замораживании твердеющих клинкерных минералов.**

Гидросиликаты кальция типа  $CSH(I)$ ,  $CSH(II)$  и гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$  являются продуктами гидратации  $C_3S$  и  $C_2S$  в нормальных условиях. Наиболее часто наблюдаемой формой гидросиликатов кальция являются тонкие пластинки или листочки толщиной в одну или две молекулы. По мнению Т.В. Кузнецовой и В.В. Тимашева [5], трехкальциевый силикат гидратируется в виде волокнистых (нитевидных) гелеобразных гидросиликатов с размерами менее 1 мкм. Вид и характер новообразований при гидратации  $C_3S$  и  $C_2S$  практически идентичны, однако в камне  $C_3S$  значительно больше  $Ca(OH)_2$ . Таким образом, твердеющие силикаты кальция представляет собой аморфную массу из небольших пластинок со случайными кристаллическими фрагментами, обладающие поровой структурой в виде неотъемлемой части гидросиликатов кальция – гелевой микропористости с радиусами пор 2...5 нм и некоторого количества капиллярных пор 10...70 нм. Размеры и количество капиллярных пор зависят от внешних факторов и условий гидратации силикатов кальция.

При замораживании твердеющих образцов на основе трехкальциевого силиката наблюдаются 2 фазовых перехода воды в лед в интервалах  $-5...-11^{\circ}C$  и  $-45...-50^{\circ}C$  (рис. 1). Первый из них обусловлен льдообразованием в капиллярных порах, второй – в гелевых. На ранних стадиях количество гидратных фаз сравнительно мало, поэтому поровая структура представлена только капиллярными порами.

В ходе гидратации снижается количество образующегося льда. При этом по мере формирования гидросиликатов кальция происходит перераспределение объемов капиллярных и гелевых микропор в сторону увеличения последних. При замораживании образцов твердеющего  $C_3S$  в 1 сут вся свободная вода замерзает в интер-

вале температур  $-4...-9^{\circ}\text{C}$ , что соответствует льдообразованию в капиллярных порах. К 7 сут уже почти 50% льда образуется в гелевых порах.

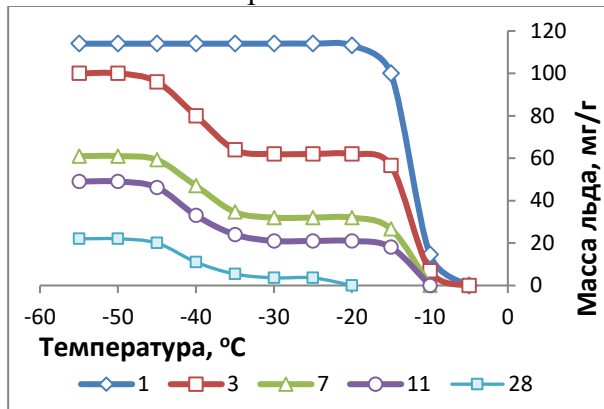


Рис. 1. Льдообразование при замораживании твердеющего  $\text{C}_3\text{S}$

Данные рис. 1 показывают увеличение массы льда при замораживании образцов на основе  $\text{C}_3\text{S}$  по мере снижения температуры. Видно, что при замораживании 1-суточных образцов наблюдается один фазовый переход с максимумом при  $-6^{\circ}\text{C}$ , масса образующегося льда  $I_m$  составила 120 мг/г. В ходе дальнейшей гидратации масса льда снижается до 95, 55, 50 и 25 мг/г, в 3, 7, 11 и 28 сут соответственно. При этом доля льда, образующегося в гелевых порах, возрастает по мере твердения  $\text{C}_3\text{S}$  от 0% в 1 сут до 80% в 48 сут.

Анализ 3D-модели замораживания образцов твердеющего  $\text{C}_3\text{S}$  (рис. 2) показал, что по мере развития реакций гидратации рефлексы образцов на основе твердеющего трехкальциевого силиката смещаются из зоны средней опасности В в практически безопасную зону С с меньшими показателями льдообразования. Уменьшаются значения всех трех параметров: массы льда  $I_m$ , температуры кристаллизации  $T$  и  $S_{\text{ice}}$ . К 7 сут рефлексы входят в область С, температура кристаллизации опускается ниже  $-30^{\circ}\text{C}$ . Это свидетельствует о высокой морозостойкости образцов.

Характер льдообразования при замораживании образцов на основе  $\text{C}_2\text{S}$  вследствие более низкой интенсивности гидратации существенно отличается от  $\text{C}_3\text{S}$ . По Т.В. Кузнецовой [5], степень гидратации двухкальциевого силиката через 1 сут в

нормальных условиях составляет только 5-10, а к 10 сут достигает 10-20%. По нашим данным [6] значение  $\alpha$  для твердеющего  $\text{C}_2\text{S}$  в 1 сут составляет 15%, а на 7 сут 24%. Для трехкальциевого силиката характерны значения 22-25 и 75-80%, соответственно.

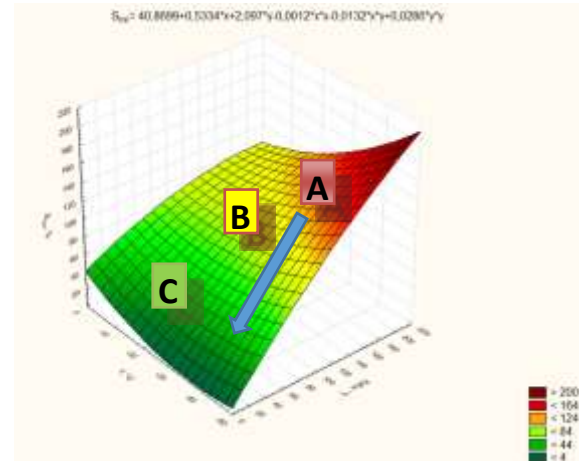


Рис. 2. 3D-модель замораживания образцов твердеющего  $\text{C}_3\text{S}$

Естественно, что установленный многими авторами замедленный характер гидратации  $\text{C}_2\text{S}$  и формирования структуры гидросиликатов сказывается на параметрах льдообразования при замораживании твердеющих образцов.

Видно, что скорость снижения массы образующегося при замораживании образцов льда  $I_m$  по мере гидратации меньше, а абсолютные значения  $I_m$  значительно выше, чем у  $\text{C}_3\text{S}$ . Действительно, за 14 сут  $I_m$  уменьшается со 180 до 125 мг/г. Для трехкальциевого силиката  $I_m$  изменяется со 120 до 45 мг/г. Температуры фазовых переходов при замораживании  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  аналогичны и расположены в интервалах  $-5...-10$  и  $-40...-45^{\circ}\text{C}$ .

Распределение пор по размерам в образцах на основе силикатов кальция в виде двух интервалов создает предпосылки для возникновения гидравлического давления. При замерзании жидкости в порах кристаллической структуры увеличивающийся в объеме лед оттесняет незамерзшую воду в воздушные поры.

Характер формирования структуры камня на основе  $\text{C}_3\text{A}$  обуславливает существенное отличие параметров льдообразования при его замораживании. Сразу по

сле соприкосновения с водой на поверхности зерен  $C_3A$  образуется рыхлая оболочка из пластинчатых кристаллов гидроалюмината кальция, которая не препятствует подводу воды. Вследствие этого структурообразование в ходе гидратации  $C_3A$  протекает очень быстро и уже через 1 сут гидратация практически прекращается. Дальнейшее изменение структуры обусловлено переходами метастабильных гидроалюминатов в стабильные.

Кристаллическая структура гидроалюминатов кальция с крупными – до 20...70 нм мезокапиллярами предопределяет наличие одного максимума при сравнительно высоких температурах  $-3...-7^{\circ}C$ . При замораживании образцов на основе трехкальциевого алюмината поровая жидкость замерзает сразу за один переход во всей структуре. Подобный характер льдообразования не создает предпосылок для развития гидравлического давления. Давление на воду, возникающее при росте кристаллов льда, непосредственно передается на твердую матрицу. Возрастает вероятность проявления кристаллизационного и осмотического давлений. При этом, осмос, связанный с повышением концентрации ионов при льдообразовании обуславливает подвод воды извне, или к замедлению льдообразования. Однако, более низкая прочность гидратных новообразований при твердении образцов на основе трехкальциевого алюмината может стимулировать образование и развитие дефектов структуры. При этом вполне вероятно, что деструктивные процессы могут развиваться быстрее, чем при твердении силикатных фазах цементного клинкера.

Результаты экспериментального определения параметров льдообразования при замораживании образцов на основе  $C_3A$  представлены на рис. 3. Высокая скорость гидратации предопределила время испытаний до 7 сут. Экспериментальные кривые в диапазоне от  $-20$  до  $-50^{\circ}C$  свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов в этом интервале температур. Из данных рис. 3 видно, что температура кристаллизации поровой жидкости практиче-

ски не меняется по мере гидратации и составляет  $-5...-6^{\circ}C$ . Масса льда в течение 7 сут снижается со 145 мг/г до 60 мг/г.

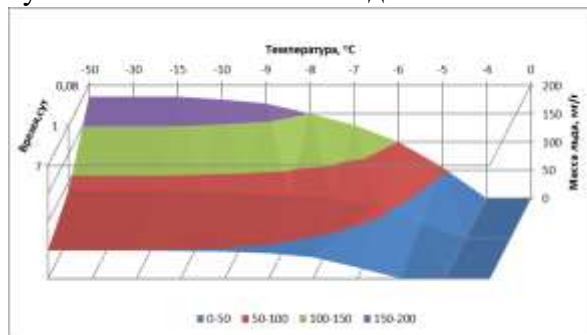


Рис. 3. Льдообразование при замораживании образцов на основе  $C_3A$

Рассмотрим характер распределения параметров льдообразования трехкальциевого алюмината в пространстве 3D-модели (рис. 4).

Видно, что по мере гидратации снижается только масса образующегося льда  $I_m$ . Температура кристаллизации  $T_f$  и мера опасности  $S_i$  практически не изменяются. Рефлексы замораживаемых образцов трехкальциевого алюмината находятся в пределах опасного пояса «А» во всем диапазоне замораживания. Как указывалось в работе [7], цементы с повышенным содержанием  $C_3A$  отличаются низкими противоморозными качествами.

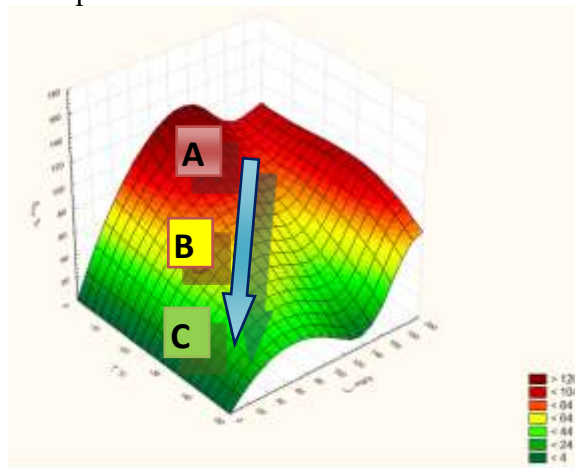


Рис. 4. 3D-модель замораживания твердеющего  $C_3A$

При гидратации четырехкальциевого алюмоферрита образуются кристаллы  $C_4AH_{13}$  и  $C_3AH_6$ , а также гидроферриты  $C_4FH_{13}$  и  $C_3FH_6$ , структура которых аналогична соответствующим гидроалюминатам кальция. Однако в большом объеме выделяются их твердые растворы в

виде гексагональных кристаллов  $C_4^{(A/F)}H_{19}$  и  $C_3^{(A/F)}H$  и игольчатых кристаллов  $C_4F \cdot 3CaO \cdot H_3$ . Результаты исследования закономерностей льдообразования при замораживании образцов на основе  $C_4AF$  близки к данным, соответствующим трехкальциевому алюминату. Единственный фазовый переход происходит при температурах  $-4 \dots -9^\circ C$ . Уменьшение массы льда  $I_m$  в ходе гидратации в образцах происходит несколько медленнее, чем для  $C_3A$ . Оценка льдообразования с помощью 3D-модели (рис. 5) показывает, что рефлексы образцов  $C_4AF$  располагаются в области А.

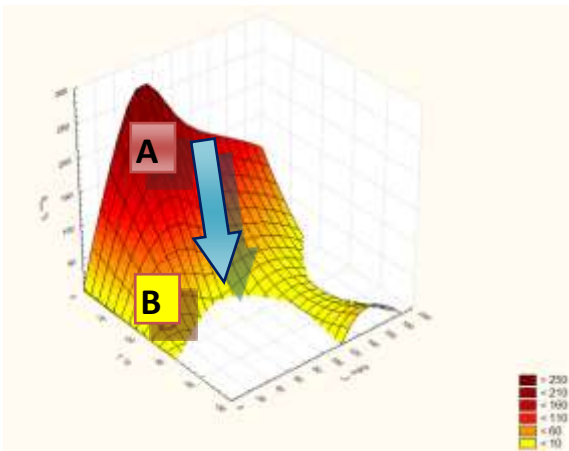


Рис. 5. 3D-модель льдообразования при замораживании твердеющего  $C_4AF$

При твердении цементного камня формируются взаимодействующие структуры – гидросульфалюминатная, гидроалюминатная и гидросиликатная. Поскольку портландцемент на 70-80% состоит из  $C_3S$  и  $C_2S$ , то в цементном камне преобладают фазы аналогичные тем, которые образуются при гидратации этих минералов. Поэтому продукты гидратации цемента состоят из коллоидных частиц гидросиликатного геля и незначительного количества сравнительно больших кристаллических пластинок  $Ca(OH)_2$  и сульфалюминатов. Морфологически гидросиликатный гель цементного камня представляет собой смесь волокнистых и игольчатых элементов, а также небольших округлых чешуек диаметром до 10 нм. По мнению Ю.М. Бутта, В.М. Колбасова [8] основными продуктами гидратации портландцемента являются гидросиликаты  $C_2SH_2$ ,  $CSH(B)$ , гидроалюминаты  $C_3AH_6$ ,

$C_4AH_{11-19}$ , а также  $Ca(OH)_2$  и  $CaCO_3$ . Поровая структура цементного камня по характеру распределения пор по размерам сходна со структурой камня  $C_3S$ , однако необходимо отметить, что полиминеральный камень обладает большей плотностью при тех же условиях твердения [9].

Характер льдообразования аналогичен наблюдавшемуся при замораживании образцов на основе трехкальциевого силиката.

Через 1 сут при замораживании цементного камня регистрируется фазовый переход в интервале температур  $-6 \dots -8^\circ C$ , соответствующий кристаллизации воды в порах радиусом около 10 нм. По мере развития структурообразования в цементном камне формируется гидросиликатный гель и проявляется низкотемпературный максимум при  $-40 \dots -50^\circ C$ . Масса льда, образующегося при замораживании портландцементного камня в равные сроки твердения выше, чем в камне на основе  $C_3S$ , что подтверждает взгляды авторов [9].

По мере гидратации масса образующегося льда снижается со 130 мг/г в 1 сут до 25 мг/г на 28 сут. Для 1-суточных образцов вся свободная вода замерзает в интервале  $-5 \dots -25^\circ C$  с максимумом при  $-15^\circ C$ . В ходе гидратации количество образующегося при  $-15^\circ C$  снижается и в образцах, выдержанных в нормальных условиях в течении 28 сут, фазовых переходов при этой температуре не наблюдается. При этом происходит увеличение доли воды в порах гидросиликатного геля. Так, на 3 сут в порах гидросиликатного геля переходит в лед 45, а в 28 сут – 80% воды.

Вследствие различий в льдообразовании при замораживании твердеющих минералов следует ожидать изменение характера кристаллизации поровой жидкости при разных минералогических составах цемента. На массу льда и температуру кристаллизации наиболее значительно влияет содержание алюминатной фазы. С повышением в цементе содержания  $C_3A$  возрастает количество пор в цементном камне. При увеличении содержания  $C_3A$  с 6.5 до 9% общая масса льда при замораживании возрастает с 75 до 140 мг/г (рис. 6).

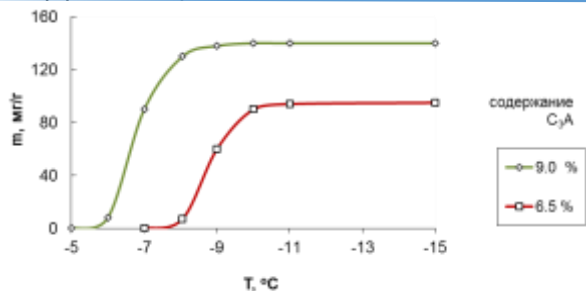


Рис. 6. Влияние содержания  $C_3A$  на льдообразование при замораживании цементного камня

Показателен характер льдообразования при замораживании безгипсового портландцемента. Отсутствие сульфата кальция в системе обеспечивает синтез новообразований без эттрингитоподобных фаз. Следствием этого становится необычная реология таких цементных паст. Пластифицирующая способность таких цементов примерно в 1,5 раза выше по сравнению с суперпластификатором С-3 в дозировках около 1 %.

Сравнительный анализ льдообразования различных видов цементов представлен на рис. 7.

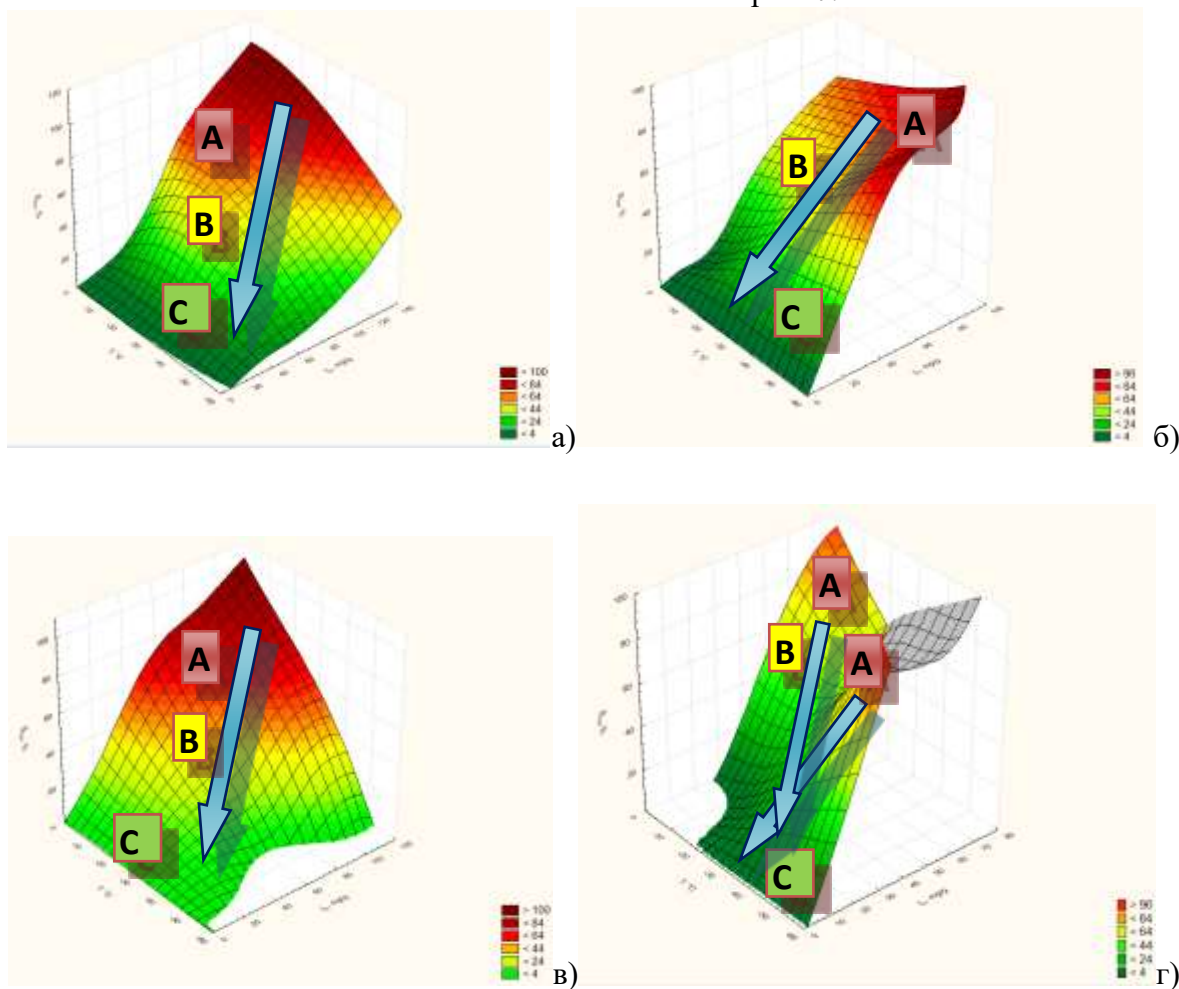


Рис. 7. Особенности льдообразования при замораживании твердеющих цементов  
 а) портландцемент; б) шлакопортландцемент; в) высокоалюминатный цемент; г) безгипсовый цемент

Как видно из рис. 7, для цементов а) и в) опасно льдообразование при температурах от 0 до  $-30^{\circ}C$ . При более низких температурах льдообразование не вызывает напряжения достаточные для возникновения трещин в структуре цементного камня. Для высокоалюминатных цементов

опасное льдообразование имеет более широкую область, чем для образцов с низким содержанием алюминатов.

Льдообразование в твердеющем шлакопортландцементе обусловлено наличием в структуре камня промежуточных между капиллярными и гелевыми пор. Как следствие этого, опасное льдообразования

для образцов из шлакопортландцемента смещается в область более низких температур. Разрушение цементного камня может происходить в диапазоне  $-25...-45^{\circ}\text{C}$ .

Для безгипсового цемента наиболее высокой является мера опасности льдообразования «В». Лишь в узкой области  $0...-5^{\circ}\text{C}$  и  $-45...-50^{\circ}\text{C}$  льдообразование может вызвать напряжения, достаточные для возникновения незначительных трещин.

**Выводы.** На основе анализа экспериментальных данных установлены и классифицированы основные закономерности льдообразования при замораживании твердеющих вяжущих веществ.

Установлено, что замораживание образцов на основе  $\text{C}_3\text{S}$  сопровождается двумя максимумами фазового перехода при температурах  $-7...-12$  и  $-40...-50^{\circ}\text{C}$ , что соответствует льдообразованию в порах между кристаллами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  радиусом  $10...20$  нм и микропорах  $\text{CSH}$ -геля, радиусом  $1.5...4$  нм.

Показано, что льдообразование при замораживании образцов на основе  $\text{C}_3\text{A}$  происходит при температурах  $-4...9^{\circ}\text{C}$  в порах радиусом  $20...70$  нм между кристаллами  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и  $\text{C}_4\text{AH}_{11-19}$ .

Отмечены тенденции уменьшения параметров льдообразования при увеличении времени твердения до замораживания. Для  $\text{C}_3\text{S}$  характерно снижение значений массы образующегося льда, температуры кристаллизации и меры опасности льдообразования. Напротив, в случае  $\text{C}_3\text{A}$  обнаружено, что на фоне снижения массы образующегося льда, мера опасности и температура кристаллизации поровой жидкости остаются практически постоянными.

Характер льдообразования при замораживании образцов на основе  $\text{C}_3\text{S}$  создает предпосылки для развития гидравлического давления, а в цементном камне на основе  $\text{C}_3\text{A}$  доминируют кристаллизационный и осмотический типы давлений.

Образование взаимопроникающих гидросульфоалюминатной и гидросиликатной структур при гидратации цемента обуславливает наличие двух максимумов льдообразования при температурах  $-4...-$

$10$  и  $-40...-45^{\circ}\text{C}$  в капиллярных порах радиусом  $10...70$  нм и  $\text{CSH}$ -геля, радиусом  $2...6$  нм, соответственно.

Установлено, что при увеличении в составе цемента доли  $\text{C}_3\text{A}$  с  $6.5$  до  $9\%$  общая масса образующегося льда  $I_m$  возрастает с  $75$  до  $140$  мг/г.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Подвальный А. М. Расчетная оценка факторов, влияющих на морозостойкость бетона. // Инженерно-физический журнал. – 1974. – т. 26. - №6. – с. 1034-1043.
2. Красильников К.Г., Тарасов А.Ф. Фазовые переходы влаги в порах цементного камня и бетона // Физико-химические исследования бетонов и их составляющих. Тр. НИИЖБ. - вып. 17. - 1975. - С. 100.
3. Powers T.C. The Mechanism of Frost Action in Concrete. // Cement, Lime, Gravel. - 1966. - 41.- №5. - P. 143-148, P. 181-185.
4. Сопов В.П., Ушеров-Маршак А.В. Анализ льдообразования при замораживании твердеющих минеральных вяжущих. // Коллоидный журнал. 1998, № 1, т. 60. – с. 68-72.
5. Кузнецова Т.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. - 384 с.
6. UsheroV-Marshak A.V., Sopov V.P. Studying of cement hydration by method of differential scanning calorimetry. / Науковий вісник будівництва. Харьков: ПФ «Михайлов», № 67. – 2012. - с. 143-153.
7. Саталкин А.В., Сенченко Б.А. Раннее нагружение бетона и железобетона в мостостроении. М.: Автотрансиздат, 1956. – 216 с.
8. Бутт Ю.М., Колбасов В.М. и др. Гидротермальная обработка бетона при атмосферном давлении. М.: Стройиздат, 1974. - 325 с.
9. Чеховский Ю. В., Берлин Л. Е. О кинетике формирования поровой структуры цементного камня // Шестой междунар. конгр. по химии цемента. Т. II-1. - М.: Стройиздат. 1976. - С. 294-297.