**Физико-химические процессы, в твердеющем на морозе бетоне**

*Аннотация*. Рассматривается физико-химическая природа и механизм возникновения внутренних напряжений в процессе кристаллизованного структурного образования в бетоне. С течением времени изменяется структура бетона за счет продуктов гидратации цемента. Влияние раннего замораживания на структуру бетона не однозначно. Рассмотрены положительное и отрицательное влияние раннего замораживания бетона на свойства бетона.

*Ключевые слова.* Деструктивные явления, реологическое состояние системы, трешинообразование, формировании структуры, микроструктурные деформации.

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN HARDENING IN FROST CONCRETE**

*Annotation.* The physicochemical nature and mechanism of the occurrence of internal stresses in the process of crystallized structural formation in concrete are considered. Over time, the structure of concrete changes due to the products of cement hydration. The effect of early freezing on concrete structure is not straightforward. The positive and negative effects of early freezing of concrete on the properties of concrete are considered.

*Keywords.* Destructive phenomena, rheological state of the system, crack formation, structure formation, microstructural deformations.

Определенный теоретический и практический интерес представляют работы, опубликованные в 1990 г. [1,2] , где предложен энергетический вариант оценки трещиноустойчивости асфальтобетонов и на его основе разработан критерий трещиноустойчивости , представляющий собой отношение прочности, при растяжении R к модулю упругости «Е». Установлено , что прочность при растяжении является одним из главных факторов энергий разрушения: чем больше прочность, тем больше энергии необходимо затратить, чтобы разрушить материал. Модуль упругости «Е» является главным фактором накопления работы температурных напряжений, и чем он меньше, тем меньше эти напряжения и их работа, и тем больше трещиноустойчивость . Для предотвращения трещинообразования на асфальтобетонном покрытии необходимо выполнение условия:

R\E ≥ m\* α \* a \*√ 2n (1)

где m - коэффициент усталости, который при малом количестве циклов (n=100...200 циклов) равен m=1,5;

α - коэффициент линейного температуного расширения асфальтобетона;

а - амплитуда колебания температуры;

т - количество дней в году с температурой ниже 0°С.

С использованием уравнения (1) вычислены минимально допустимые значения критерия трещиностойкости для условий Якутска, Омска, Актау, которые составили соответственно 8,4\*10-3, 6,3\*10-3,4,8\*l0-3

Развивая мысль авторов дальше, и считая, что отношение R\E есть предельная деформация асфальтобетонного покрытия при растяжении, приходим к подтверждению мнения Ю.А. Нелиндера, считавшего, что главным фактором, способствующим, сохранению наружного слоя бетона является его предельная деформация при растяжении , т.е. допустимая предельная деформация вычисленная автором для конкретных условий Якутска, Омска, Актау является верным.

Напряжения, возникающие воздействия температурно-влажностных деформаций, вызывают изменение плотности в раннем возрасте из-за его пластичности. Известно так же, что коэффициент Пуассона у раствора существенно возрастает с увеличением напряжений благодаря повышению его поперечной деформативности за счет пор и появления микротрещин. В то же время наличие большого объема воды и воздуха в бетоне отрицательно сказывается на формировании структуры твердеющего бетона. При расширении или замерзании воды возникает градиент давления. Возникновению внутреннего давления способствует так же миграция влаги вследствие наличия температурного влажностного градиента как в самом бетоне, так и между бетоном и окружающей средой. На возникновение в бетоне избыточного давления оказывает влияние много факторов: содержание воды и воздуха; структура пор и капилляров; параметры экзотермии цемента; условия теплообмена с окружающей средой; сроки воздействия температурных и влажностных деформаций на твердеющий бетон. Отсутствие в данное время методов и приборов учета влияния всех этих факторов на деформативность и прочность бетона, не позволяет с достаточной точностью и достоверностью прогнозировать конечную прочность бетона при раннем его замораживании. По этому проводимые в ряде работ опытные значения деформативности и прочности бетона при раннем замораживании сильно различаются, однако они помогают, хотя бы примерно оценить их порядок величин.

Одним из возможных, хотя и косвенных способов определения нарушения структуры бетона при раннем замораживании является измерение температурных деформаций. Исследования, проведенные Глазыриной Е.Г., показали, что при охлаждении свежеотформатированного бетона до -90°С размеры образца уменьшаются из-за увеличения плотности воды и температурного сжатия, составляющих бетонной смеси, а так же в результате потери воды при дальнейшем понижении температуры вода превращается в лед. Расширение воды при превращении в лед не компенсируется температурным сжатием заполнителей, цемента, воздуха, а поэтому линейные размеры образца увеличиваются. При оттаивании бетона размеры образца несколько увеличиваются вследствие температурного расширения материалов в момент плавления льда происходит усадка, связанная с уменьшением объема тающего льда. В дальнейшем бетон вновь значительно расширяется в результате термического расширения его компонентов, которое затем сменяется обычной влажностной усадкой. Часть этих деформаций необратимые, поэтому образец часто сохраняет остаточное расширение. Величина остаточной деформации характеризует степень протекания деструктивных процессов.

По мере повышения начальной прочности в результате химического и физического связывания воды, а так же со структурной порового пространства цементного геля, максимальные и остаточные температурные деформации в процессе замерзания и оттаивания уменьшаются, а прочность бетона при последующем твердении в нормальных условиях достигает проектных значений.

Известно, что в ряде случаев после замораживания цементного  
теста, раствора и бетона в раннем возрасте в последующем, твердевших в нормальных условиях они приобретают даже более высокую прочность, чем образцы- близнецы стандартною твердения. При этом было установлено, что превышение прочности после замораживания в раннем возрасте наблюдается у тощих растворов и керамзитбетона и других бетонов низких марок [2]. Растворы жирных составов и керамзитбетон марок выше 50 снижают прочность после раннего замораживания.

Понижение прочности так же, как и повышение ее, вследствие раннего замораживания бетона объясняется одними исследователями [3,4] структурными изменениями и плотностью цементного клея. При этом структурные изменения действуют всегда отрицательно. Важнейшим фактором, влияющим на прочность цементного камня и бетона при раннем замораживании является фактическое водоцементное отношение. Фактическое водоцементное отношение отличается от первоначального. При уменьшении водоцементного отношения у бетона, подвергшегося замораживанию, создаются предпосылки к повышению прочности по сравнению с твердевшим в нормальных условиях.

Другие исследователи , например, И.А. Киреенко [1] повышение прочности бетона при замораживании объясняет уплотнением гелевых оболочек кристаллами льда при замерзании воды затворения. Кристаллы льда , по его мнению расклинивают и измельчают зерна клинкера. В результате большая часть его вовлекается в процессы гидратации твердения.

Критикуя гипотезу И.А. Кириенко, И.Н. Ахвердов и Э.Л.Каплан [4], они объясняют наблюдаемое в ряде случаев повышение прочности бетона, подвергшегося в раннем возрасте замораживанию постепенным замерзанием жидкой фазы,в нем концентрация и плотность цементного геля повышаются. Замерзающая вода отжимает продукты гидратации к поверхности клинкерных зерен. Однако постепенное замерзание воды при охлаждении бетона тем не менее разрушает контакт между цементным тестом и крупным заполнителем. И прочность такого бетона будет ниже, чем у бетона твердеющего в нормальных условиях.

Таким образом, основными причинами понижения или повышения прочности замораживаемого бетона являются физические процессы и технологические факторы. При замерзании жидкой фазы химические реакции полностью не прекращаются, а лишь замедляется их скорость. Замораживание не снижает способности цемента к гидратации и не изменяет фазовый состав новообразований. Микроструктурные деформации (уплотнение и разуплотнение) цементного геля при замораживании и оттаивании не могут явиться основной причиной деструктивных процессов. Их следует считать не главной, а второстепенной причиной в деформировании структуры и в последующем наборе прочности бетона.

Замораживание бетона и раствора в раннем возрасте сопровождается увеличением их прочности. Дополнительный источник цементации - лед, который обладает различной прочностью, плотностью, текучестью в точках контакта его с твердыми составными бетона под действием внешней нагрузки. Льдоцементные связи упрочняются с понижением температуры вследствие уменьшения подвижности атомов водорода в кристаллической решетке льда.

Исследования калориметрическим. дилатометрическим, ультразвуковым, кондуметрическим и другими методами показали, что с понижением температуры за нуль вода в бетоне не сразу переходит в лед. Вода, адсорбированная микрокристаллами гидросиликата кальция, содержащаяся в контракционных порах геля, замерзает при температурах -30°С. -40°С и ниже. Процессы гидратации цемента замедляются, но полностью не прекращаются. В то же время в результате экзотермичееких реакций гидратации цемента выделяется тепло, которое вызывает таяние льда.

При полном замерзании воды в порах и капиллярах твердение бетона прерывается. Но реакционная способность клинкера при низких температурах сохраняется, кроме этого зерна клинкера окружены оболочками геля гидросиликата кальция, который в зависимости от сроков замораживания имеет различную проницаемость. Вода, окружающая гелевые оболочки, при замерзании увеличиваясь в объеме оказывает давление на них, вызывая микродеформации и микротрещины в оболочке. Тем самым открывается доступ воды к негидратированной части зерен клинкера. Микродеффекты оболочки геля возможны при небольшой их толщине и прочности. Следовательно, больший прирост прочности после оттаивания характерен для бетонов замороженных с небольшой прочностью (15-20% марочной). В свежезамороженном бетоне гелевых оболочек практически еще нет, а с прочностью до замораживания 70-80% от марочной они, с одной стороны достаточно прочные, а с другой стороны - в бетоне содержится недостаточное количество воды, давление которого при замерзании оказывается недостаточным для указанных выше микро деформациям.

Справедливость описанного механизма твердения бетона при замораживании подтверждается опытными данными, а так же твердением бетонов с противоморозными добавками, снижающими температуру замерзания воды.

Для иллюстрации этого в табл. 1 [5] приведены температуры замерзания водных растворов некоторых добавок.

Таблица 1 Температура замерзания водных растворов солей.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| NaCI | | KCI | | Na2C03 | | К2С03 | |
| Концент рация в  % | Тем-ра замерзан ия в 0С | Концентр ация в % | Тем-ра замерзан ия в °С | Концентр ация в % | Тем-ра замерза ния в °С | Концент рация в  % | Тем-ра замерза ния в °С |
| 5 | -3,1 | 5 | -2,4 | 5,8 | -2,1 | 5 | -и |
| 10 | -6,7 | 10 | -4,9 | - | - | 10 | -3,6 |
| 15 | -11,0 | 15 | -7,6 | - | - | 15 | -5,9 |
| 20 | -16,5 | 19,7 | -10,6 | - | - | 20 | -8,9 |
| 23,3 | -21,2 |  |  | - | - | 40,8 | -36,5 |

Из этих данных видно, что температура замерзания раствора зависит от концентрации до определенного предела. И минимальная температура замерзания поступает в определенный момент насыщения раствора ионами добавки.

**Список использованной литературы**

1. Александровский С.В. Расчет бетонных и железобетонных конструкции на температурные и влажностные воздействия.-М.: .: Стройиздат, 1966. - 443 с
2. Шестаков В,Н. Проектирование морозостоикой дорожной одежды.Сб. научных тр. СибАДИ- Омск,1999г- с.125-132
3. Шестаков В.В., Шестаков В,Н. Вероятностные методы расчета остывания бетона оснований дорог. Сб. научных тр. СибАДИ- Омск,2002 г- с.135-142
4. Бабков В. В., Мохов В. Н., Полак А. Ф. Механика разрушения и проч­ность кристаллизационного сростка // Гидратация и структурообразование неорга­нических вяжущих: Мат-лы координац. совет, при НИИЖБ. - М., 1977. - С. 39-50
5. Бржанов Р.Т. , Чекимбаев А.Ф., Алдабергенов М.К. Термодинамические функции силикатов щелочных , щелочно- земельных и двухвалентных элементов.Тезисы докладов Республиканской науч. практич. конференций «Биолого-химические и физико-тех. методы и средства в современных исследованиях» Кустанай. 1996 г. стр. 102- 10

© Бржанов Р.Т.