

ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет інженерно-технологічний
Кафедра будівництва та професійної освіти

Пояснювальна записка

до магістерської кваліфікаційної роботи

на тему: **«Енергозберігаючий спосіб прискорення
твердіння бетону у початковий період»**

КРМ.192 БЦмд_21 ПЗ

Виконав: здобувач вищої освіти
за освітньо-професійною програмою
«Технології будівельних конструкцій,
виробів і матеріалів»
спеціальності 192 «Будівництво та
цивільна інженерія»
ступеня вищої освіти магістр
групи 192БЦмд_21
Черкас Андрій Олександрович
Керівник: Попович Н.М.

Полтава 2025 року

ВСТУП

Бетон являє собою штучний кам'яний матеріал, що формується внаслідок тверднення оптимально підібраної суміші в'язучого компонента, заповнювачів та води. Багаторічна практика його застосування у всіх сферах будівництва доводить, що ключовою умовою ефективності та надійності бетонних конструкцій є відповідність показників якості матеріалу специфіці його роботи в елементах споруд. Урахування цих особливостей є визначальним під час формування проектних вимог і розроблення раціональних складів бетону, здатних забезпечити необхідний комплекс експлуатаційних властивостей, тобто в процесі багатопараметричного проектування бетонних сумішей. Незважаючи на значну увагу, яку приділяють цій проблематиці впродовж розвитку бетознавства, визначення оптимального складу бетону й сьогодні залишається одним із найактуальніших завдань галузі.

Головним компонентом бетону, що визначає його основні властивості, є в'язучі речовини. Залежно від їх виду розрізняють цементні, силікатні, гіпсові, шлакопужні, полімербетонні та полімерцементні бетони. Найбільш широко у будівельній практиці застосовують цементні бетони, які характеризуються універсальністю, здатністю тверднути та нарощувати міцність як у повітряному, так і водному середовищі, стійкістю до агресивних впливів, а також придатністю до виготовлення конструкцій найрізноманітніших форм і призначення [1].

Для коригування властивостей бетону й бетонних сумішей у їх склад вводять різноманітні хімічні добавки. Вони можуть пригальмовувати або сповільнювати стужавіння, підвищувати пластичність суміші, покращувати формуваність, прискорювати тверднення, збільшувати міцність та морозостійкість, а також модифікувати інші експлуатаційні параметри матеріалу [2]. Виконання сучасних вимог до бетону часто неможливе без використання модифікаторів і пластифікаторів – добавок, які забезпечують

потрібні технологічні та технічні характеристики відповідно до завдань проектувальників і виконавців робіт.

Сучасна технологія бетону демонструє тенденцію до створення й застосування комплексних, поліфункціональних добавок, що одночасно впливають на декілька параметрів матеріалу: тривалість тужавіння, рухливість, швидкість росту міцності, тепловиділення, корозійну стійкість тощо. Значна частина таких добавок ефективна не лише у бетоні, але й у цементно-піщаних розчинах.

Оптимальною для будівельної практики є бетонна суміш із високою рухливістю, помірно уповільненим тужавінням, інтенсивним набором ранньої міцності, широкими можливостями застосування та здатністю формувати конструкції без суттєвих витрат на гідроізоляційні заходи. Водночас основою залишається забезпечення необхідної міцності й довговічності конструкцій, тобто їх здатності впродовж тривалого часу протистояти механічним навантаженням і впливам агресивного середовища. Саме тому використання мімічних добавок у сучасному будівництві є не лише рекомендованим, а й фактично обов'язковим.

Очевидно, що застосування модифікаторів бетону забезпечує як технологічні, так і економічні переваги. Добавки дозволяють зменшити енергоситрати під час укладання, скоротити витрати цементу, зберегти необхідну рухливість суміші, підвищити довговічність конструкцій і досягти високих показників ранньої та кінцевої міцності бетону.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальні відомості про портландцемент

Портландцемент – гідралічна в'язуча речовина, яку виготовляють спільним тонким подрібненням клінкеру з гіпсом або іншими добавками.

Портландцементний клінкер отримують випалюванням до спікання (при температурі приблизно 1450°C) сировинної суміші певного складу, що забезпечує синтез переважно високосиликатних силікатів кальцію. Гіпс до складу портландцементу вводять для регулювання строків тижавлення й підвищення міцності.

Сировиною для виготовлення портландцементного клінкеру можуть бути карбонатні породи (приблизно 75%) в суміші з алюмосилікатними речовинами (25%). Як карбонатні породи використовують вапняки, крейду, вапняки-черепашники, вапнякові туфи, а як алюмосилікатний компонент – глини, але при відповідному економічному обґрунтуванні можна застосовувати суглинки, леси, аргіліти та глинисті сланці. Також як сировину використовують природні суміші вапняків із глинами – мергелі.

До найпоширеніших побічних продуктів, придатних для виробництва портландцементного клінкеру, відносять доменні гранульовані шлаки, які завдяки хімічному складу (SiO_2 – 38...40%, CaO – 42...44%, Al_2O_3 – 5...14%) іноді використовуються замість частини глинистого або карбонатистого компонентів.

З метою коригування складу шихти також застосовують електротермофосфорні шлаки, паливні золи, відходи вуглезбагачення та різні шлами, в тому числі нефеліновий (білий), монокальцієвий і червоний [3].

1.2 Характеристика хіміко-мінералогічного складу портландцементного клінкеру

Під час випалювання сировинної суміші відбуваються фізичні та фізико-хімічні перетворення у складі шихти, що приводять до спікання та формування

зерен клінкеру розміром 20...30 мкм, мінералогічний та хімічний склад яких різко відрізняється від складу вихідної сировини.

Хімічний склад клінкеру представлений чотирма основними оксидами, мас. %: CaO – 63...67; SiO_2 – 20...24; Al_2O_3 – 4...9, Fe_2O_3 – 2...4. Їхній загальний вміст становить 95...97%; в невеликій кількості залежно від виду сировини, що застосовується, в клінкері містяться також MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 та ін. Під час аналізу якості клінкеру визначають не тільки загальну кількість окремих оксидів, але й ступінь зв'язування CaO і SiO_2 .

Оксид кремнію SiO_2 зв'язує CaO в силікати, здатні до гідралічного твердіння. Збільшення вмісту SiO_2 у клінкері викликає сповільнення тужавіння та твердіння, в той же час такі цементи мають високу міцність в пізні строки твердіння, їх класифікують як цементи з помірним темпомовиділенням, що відрізняються водо- і сульфатостійкістю.

Підвищення у складі клінкеру оксиду алюмінію Al_2O_3 зумовлює швидке тужавіння і прискорене твердіння цементу, але одночасно негативно впливає на сульфато- та морозостійкість.

Оксид заліза Fe_2O_3 є не тільки фарбувальним оксидом, але й плавнем, що поліпшує спікання клінкеру. Цементи з підвищеним вмістом Fe_2O_3 і малим вмістом глинозему характеризуються достатньо високою сульфатостійкістю. За швидкістю зростання міцності вони наближаються до висококремнеземистих.

Оксиди калію та натрію негативно впливають на процеси гідратації цементу, призводять до утворення висолів на поверхні виробів. Крім того, луги здатні до взаємодії з активним кременеземом заповнювачів і викликають надлишкове розширення та руйнування будівельного розчину і бетону. Ось чому в цементах, наприклад, для гідротехнічного будівництва, кількість лужних оксидів не повинна перевищувати 0,6%.

У процесі випалювання сировинної суміші до спікання ($T=1450^\circ\text{C}$) утворюються чотири основні мінерали (фази) цементного клінкеру:

трикальцієвий силікат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – *аліт*; двокальцієвий силікат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – *беліт*; трикальцієвий алюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; чотирикальцієвий алюмоферит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Скорочений умовний запис цих мінералів відповідно такий: C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF . Звичайно, це не чисті мінерали, а тверді розчини, склад і будова яких залежить від складу сировинної суміші, толкості її помелу, режиму термічної обробки та багатьох інших факторів.

Відносний вміст цих мінералів у портландцементному клінкері може бути в таких межах, %: C_3S – 45...60, C_2S – 20...30; C_3A – 4...14; C_4AF – 10...18. Крім кристалічних мінералів, у складі клінкеру ідентифікують периклаз, MgO , вільний оксид кальцію CaO та клінкерне скло, яке має змінний склад та містить підвищену кількість Al_2O_3 і Fe_2O_3 .

Аліт C_3S є найважливішою фазою клінкеру і представлений твердим розчином, що модифікований іонами Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Форма кристалів пластинчаста або шестигрунта. Аліт швидко реагує з водою і відіграє головну роль у синтезі міцності штучного каменю, особливо на ранніх стадіях твердіння.

Беліт C_2S зазвичай існує у вигляді β -модифікації. Ця фаза повільно реагує з водою і не впливає на міцність штучного каменю на ранніх стадіях гідратації. В пізні строки твердіння (після 1 року) помітні характеристики зразків, що отримані на основі гідратованих в екстремових умовах аліту та беліту, майже не відрізняються.

Вміст мінералів-силікатів у клінкері становить приблизно 75%, а решту 25% становить проміжна речовина або фаза, яка заповнює об'єм між кристалами аліту і беліту. Ця фаза може бути представлена алюмоферитами кальцію, кристалами C_3A та клінкерним склом, що не встигло закристалізуватись. Залежно від швидкості охолодження вміст склоподібної фази може змінюватись від 1 до 22%, в нормально охолоджених клінкерах утворюється приблизно 6...12% скла. Склоподібна фаза має різний склад, в якому завжди є деяка кількість оксидів Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O .

На фізико-механічні властивості цементу впливає не тільки мінералогічний склад клінкеру, але й розмір та форма зерен окремих мінералів. Найсприятливішою є дрібнокристалічна структура мінералів, що синтезується при швидкому охолодженні клінкеру.

Трикальційовий алюмінат C_3A – фаза кубічної сингонії, структура якої модифікована за рахунок присутності іонів S^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ . Вона входить до складу клінкеру як проміжна речовина, представлена складними твердими розчинами, що швидко піддаються гідратації та твердінню з утворенням штучного каменю невеликої міцності. Наявність трикальцієвого алюмінату може бути причиною виникнення сульфатної корозії бетону.

Чотирикальційовий алюмоферит C_4AF – феритна фаза, модифікована різними іонами, входить до складу клінкеру як проміжна речовина.

Оксид магнію піддається повільній гідратації з утворенням $Mg(OH)_2$, що призводить до збільшення об'єму. Якщо його вміст у клінкері перевищує 5%, то він може бути причиною нерівномірності зміни об'єму цементу та розтріскування бетону.

Оксид кальцію перебуває у клінкері у вільному стані, вміст його не повинен перевищувати 1%, оскільки, перехід CaO в гідратну форму $Ca(OH)_2$ призводить до нерівномірної зміни об'єму та руйнування бетону або бурхливого розчину.

За мінералогічним складом є такі види портландцементу: високоалітовий – $C_3S > 50\%$; алітовий – $C_3S - 50...60\%$; белітовий – $\beta-C_2S > 35\%$; алюмінатний – $C_3A > 12\%$; алюмоферитний – $C_3A < 2\%$, $C_4AF > 18\%$ [3].

1.3 Гідратація клінкерних мінералів і портландцементу

В основі цементуючої речовини портландцементу лежать гідратовані з'єднання вищезгаданих матеріалів. Слідом гідратованих з'єднань значно більше, ніж тих, що забезпечують твердіння неорганічним матеріалам [4].

Портландцемент включає, з одного боку C_3S , C_3A , C_2S , C_4AF і $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, з іншого – кристалічну й скловидну фазу. При помелі в цемент

вводять мінеральні добавки, а сам клінкер вміщує різні домішки. Тому процеси твердіння досить складні.

Внаслідок змішування цементу з водою відбувається його гідратація, яка призводить до тужавлення та твердіння цементного тіста з утворенням штучного (цементного) каменю.

Тужавлення портландцементного тіста – це втрата його пластичності без значного розвитку міцності штучного каменю, що утворюється.

Твердіння обумовлене комплексом хімічних, фізико-хімічних та фізичних процесів, які мають місце при взаємодії клінкерних мінералів з водою, і пов'язані із структуроутворенням та нарощуванням міцності штучного каменю у часі.

При взаємодії цементу з водою слід розрізняти первинні й вторинні реакції. Первинні хімічні процеси – це взаємодія вихідних клінкерних мінералів з водою, вторинні – хімічні реакції гідратованих новоутворень один із одним, з гіпсом, неорганічними солями тощо.

На сьогодні отримані фундаментальні дані щодо механізму твердіння цементу. На їхній основі розроблені й використовуються в технології отримання бетону методи, які дозволяють впливати на процес твердіння цементу й властивості бетону.

Гідратація C_3S

Трикальцієвий силікат – найважливіший компонент портландцементного клінкеру, з ним пов'язана більшість технічних властивостей затвердлого цементного каменю, тому вивченню процесів його гідратації присвячено дуже багато літератури. Однак, на дивлячись на різноманітність методів дослідження (електронна растрові мікроскопія, калориметрія, аналіз рідкої фази, ІІІ-спектроскопія, термолюмінесценція), механізм реакції C_3S з водою остаточно ще не встановлений.

Аліт піддається гідратації з утворенням *гідросилікатів кальцію та портландиту*:



На гідратацію C_3S , як і інших клінкерних мінералів, впливає температура (із зміною температури змінюється ступінь гідратації), розмір кристалів, а в деяких випадках і склад новоутворень. Так, при нормальній В/Т ступінь гідратації C_3S через 12 год при 5°C становить 0, при 20°C – 30%, при 50°C – 60%.

Під час гідратації C_3S за гідротермальних умов склад продуктів реакції змінюється. При температурі $80 - 120^\circ\text{C}$ кінцевим продуктом гідратації C_3S є C_2SH (В), в інтервалі $120-175^\circ\text{C}$ – C_2SH (А) і Ca(OH)_2 , в інтервалі $175-200^\circ\text{C}$ – суміш C_2SH_2 , C_2SH (А), C_2SH (С) і Ca(OH)_2 . При температурах понад 200°C C_2SH (С) і Ca(OH)_2 , що утворилися спочатку, переходять у стабільний за цих умов C_3SH_2 .

На швидкість гідратації C_3S впливають електроліти та органічні добавки. Значно прискорюють гідратацію хлориди, броміди, сульфати, нітрати, хромати лужних і лужноземельних металів. Сповільнюють гідратацію Ca(OH)_2 , а також фториди, фосфати й солі, катіони яких утворюють нерозчинні гідроксиди. Більшість органічних добавок сповільнює гідратацію. Прискорення гідратації при наявності домішок пояснюється зменшенням тривалості індукційного періоду через інтенсифікацію процесу утворення зародків, сповільнення гідратації викликається гальмуванням процесу утворення зародків. Введення затравок прискорює гідратацію, але не впливає на міцність C_3S .

Гідратація C_2S

Двокальцієвий силікат міститься у клінкері в метастабільній β -формі, стабілізованій добавками. Порівняно з C_2S швидкість гідратації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ невелика.

Бетон гідратується з утворенням таких самих продуктів як і аліт, але в іншому співвідношенні:

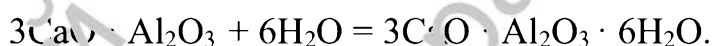


Під час гідратації C_2S в інтервалі температур $80-120^{\circ}C$ утворюються такі самі продукти, що й при кімнатній температурі, в інтервалі $120-180^{\circ}C$ – C_2SH_4 , що виникає спочатку і перетворюється на C_2SH (А), який при тривалій витримці або підвищенні температури переходить у C_2SH (С).

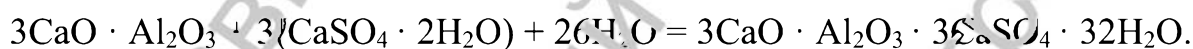
Гідратація алюмініатів

Гідралічна активність алюмініатів кальцію зумовлена тим, що іони Al^{3+} у них перебувають у нестійкій для них чотирьохкратній координації. Можливість утворення гідроксильних груп у алюмініатах і алюмоферитах виражена більше, ніж у силікатах, що пов'язано з нижчою міцністю зв'язків у тетраедрах $[AlO_4]^{5-}$ порівняно з тетраедрами $[SiO_4]^{4-}$.

Трикальцієвий алюмініат гідратується з утворенням гідроалюмінату кальцію:



В разі використання гіпсу (як добавки) при гідратації алюмініату кальцію також можливе утворення *етрингіту*:



Гідратація цементу

Після замішування цементу з водою спочатку утворюється рихла коагуляційна структура, що володіє тиксотропністю. Під час перемішування тіста контакти, що виникають між гідратними новоутвореннями окремих фракцій цементу, руйнуються й тісто зберігає рухливість.

Чим довше триває гідратація, тим більше стає гідратних новоутворень й вище щільність структури. Час, протягом якого утворюється безперервно ущільнююча коагуляційна структура, є періодом тужавіння, тобто формування структури. Тужавіння цементу слід розглядати як первинну стадію загального процесу твердіння [5].

Реакції гідратації розпочинаються відразу ж після замішування цементу з водою. Вже через кілька хвилин розчин, що заповнює простір між зернами

цементу, стає перенасиченим відносно сульфату й гідроксиду кальцію, що виділяються під час гідролізу аліту. Висока концентрація іонів кальцію та сульфат-іонів утримується в тісті протягом певного часу, що залежить від вмісту в цементі лугів: чим більше в цементі лугів і чим раніше вони починають розчинятися, тим скоріше зменшується перенасичення розчину відносно іонів кальцію.

Крім іонів кальцію й сульфат-іонів у поровому просторі міститься також деяка кількість іонів алюмінію, заліза та кремнію. Концентрація окремих іонів у поровому просторі не залишається сталою, а змінюється із збільшенням ступеня гідратації цементного тіста.

Оскільки основним мінералом портландцементного клінкеру є аліт, то в процесі гідратації цементу, як і при гідратації аліту можна виділити індукційний, індукційний та постіндукційний періоди, які виявляються менш чітко, ніж під час гідратації аліту [6].

Період кристалізації, під час якого концентрація іонного розчину не змінюється, називається індукційним (латентним або прихованим). Тривалість періоду індукції можливо змінити фізичним впливом на розчин, наприклад шляхом механічних (вібраційних) коливань, інтенсивного перемішування, а також використання різноманітних силових полів та випромінювання. Ряд дослідів показав, що фізичний вплив на іонні розчини сприяють виникненню центрів кристалізації, і залежно від ступеню насичення інтенсивність такого впливу має бути різною. Цей процес суттєво залежить також від концентрації розчину, наявності в ньому домішок та інших [7].

На гідратацію як цементу, так і окремих мінералів, великий вплив чинить температура навколишнього середовища. При низьких температурах вона різко гальмується, а при температурах, нижчих за -10°C ,— припиняється. Механізм гідратації практично не змінюється, але значно тривалішим стає індукційний період. При температурах вищих за нормальну, гідратація значно

прискорюється, причому гідратація C_2S прискорюється більшою мірою, ніж C_3S .

1.4 Твердіння бетону – складний фізико-хімічний процес

З хімічної точки зору процес твердіння бетону супроводжується глибоким фізичним явищем: поступове загустіння цементного тіста й виокремлення єдиного конгломерату з гідратованих та негідратованих частинок.

Реакція гідратації починається відразу після замішування цементу з водою і вже через кілька хвилин розчин, що заповнює простір між зернами цементу стає перенасиченим відносно сульфату і гідроксиду, що виділяються під час гідролізу аліту (C_3S). Оскільки аліт – основний мінерал портландцементу, то процес гідратації проходить у декілька етапів:

- ✓ *період твердіння* – розчинення мінералів цементу у воді і утворення перенасичених хімічних систем.

До першої групи гідратних новоутворень належать: гідросилікат Ca , який утворюється з аліту й беліту.

- ✓ *колоїдизація (тужавлення)* – характеризується новоутвореннями у колоїдальній системі (гель).

До другого періоду відноситься утворення $Ca(OH)_2$ з аліту та беліту. Навколо зерен виникають оболонки з новоутворень, що перешкоджають проникненню води до частинок клінкеру.

У зв'язку з переходом новоутворень у більш термодинамічну форму відбуваються явища, які супроводжуються зміною сил взаємодії частинок. В середині них розростаються крупніші кристалічні новоутворення, що створюють каркас цементного каменю, який пронизує основну масу гелеподібного гідросилікату Ca .

Далі настає явище *когутації (стягування)*, тобто ущільнення цементного каменю. Кількість вільної води зменшується і настає загустіння цементного тіста й бетонна суміш втрачає рухливість. Цей період називають періодом тужавлення, – третій етап твердіння.

З наростанням механічної міцності за рахунок ущільнення структури та збільшення її кристалічної фази період твердіння супроводжується явищем кристалізації. Тобто перетворення колоїдної гелевої фази в кристалічну.

Процес твердіння й гідратації триває довгий час, але із затухою інтенсивністю. В кінці настає такий період, коли гідратні оболонки навколо зерен цементу стають щільними й проникнення води до центру цементного зерна призупиняється. Тоді і закінчується наростання міцності цементного тіста в бетоні. В результаті частина зерен цементу в ядрі залишається не прогідратованою водою (30–35% від маси цементу) [8].

2.5 Методи управління структуроутворенням в'язучих речовин

Серед найбільш важливих факторів, визначючих міцність в'язучих матеріалів, необхідно відмітити такі: мінералогічний склад цементу; КТД; тонкість помелу та гранулометрія цементу; вміст тонкомелених мінеральних добавок; вид та кількість водорозчинних хімічних добавок; спосіб і ступінь ущільнення; умови твердіння (температура, вологість, тиск, хімічний склад середовища); тривалість твердіння; ступінь гідратації; стехіометричний склад новоутворень; мікроструктура, текстура цементного каменю та інше [6].

До факторів, що суттєво впливають на інтенсивність твердіння бетону відносять:

- 1) марка цементу;
- 2) початковий вміст води замішування;
- 3) різні види добавок.

Активність цементу (марка) залежить від його мінералогічного складу та тонкості помелу. Для одержання швидкотвердуючих бетонів рекомендується застосовувати алітсво-алюмінатний цемент з кількістю аліту 50-55%.

З ростом тонкості помелу цементу прискорюється його твердіння. Оптимальним прийнято вважати помел з поверхнею 4500-5000 $\text{см}^2/\text{г}$. Більш

тонкий помел потребує більшої кількості цементу не окупується

активності

Зменшення початі прискорення твердіння гідратації цементу щільності цементу

до 20%
до 10%

Вважається, що в строго зазначеному діапазоні температур пластичної міцності та теплового розширення структура утворення колоїдна структура – найбільш ефективно управляюча матриця. Вібрування на кінці першої стадії дозволяє підвищити міцність цементу.

Застосовують з метою зменшення витрат цементу, що дають можливість оптимізувати технологію виготовлення бетонних конструкцій

процесами цементування, що дає можливість зменшити витрати на виготовлення бетонних конструкцій

для зменшення витрат цементу

Крім добавок, розробленні й використовуються різноманітні хіміко-технологічні прийоми, що дозволяють інтенсифікувати виробництво залізобетонних виробів і конструкцій. До них відносяться теплова обробка при атмосферному та підвищеному тиску, завчасно паро- й електророзгрів сумішей, нагрів бетону токами СВЧ, електромагнітна обробка, води замішування, ультразвукова активація цементу та ін. Найбільш поширене в технології збірного залізобетону із всіх перелічених методів отримали теплова обробка і використання хімічних добавок в бетон [11].

1.6 Класифікація добавок для бетону

Застосування добавок охоплює широкий діапазон сучасного будівництва, починаючи від виготовлення цементних розчинів і закінчуючи складними бетонними спорудами (фундаменти, басейни, злітно-посадочні смуги аеродромів тощо).

Різнманітність добавок дозволяє підвищити морозостійкість бетону, поліпшити перекачування суміші за допомогою насосів, прискорити її твердіння, зменшити усадку, отримати легкий бетон при застосуванні піноутворювачів та багато іншого.

Найбільш поширеними модифікаторами є так звані пластифікатори, дозволяють розріджувати бетонну суміш для зручності подальшої переробки. Можна домогтися такого ж результату додаванням додаткової води, але при цьому губиться щільність, міцність бетону, мають місце усадочні тріщини й тривале висихання конструкції для продовження оздоблювальних робіт.

Застосування пластифікаторів досить універсально: з їх допомогою можна підвищити щільність (водонепроникність) і міцність бетону, зменшивши кількість води (до 30%) в суміші при збереженні її рухливості, знизити кількість води й цементу та удержати бетон з низькою усадкою.

Хімічні добавки класифікують за основним ефектом дії:

- 1) що регулюють властивості бетонних сумішей: *пластифікуючі добавки* – збільшують рухливість бетонної суміші;

стабілізуючі добавки – попереджають розшарування бетонної суміші;
водоутримуючі добавки;

2) добавки, які регулюють тужавлення бетонних сумішей і твердіння бетону: добавки, що прискорюють або зменшують швидкість твердіння, що забезпечують твердіння при негативних температурах (протиморозні);

3) що регулюють щільність і пористість бетонної суміші та бетону: газоутворюючі, пінотворюючі, ущільнювальні;

4) добавки – регулятори деформацій бетону;

5) що підвищують захисні властивості бетону сталі, інгібітори корозії сталі;

6) добавки – стабілізатори, що підвищують стійкість бетонних сумішей проти розшарування;

7) добавки, які надають бетону спеціальні властивості: гідрофобізаційні добавки – зменшують змочування бетону; антикорозійні добавки – підвищують стійкість в агресивних середовищах; фарбувальні – підвищують бактеріцидні та інсектицидні властивості; електроізоляційні; протирадіаційні [13].

Діючи нормативи [13] та [14] класифікують добавки за призначенням:

а) добавки, які регулюють властивості бетонних і розчинних сумішей:
а) пластифікуючі (I група суперпластифікатори, II група силікопластифікуючі, III група середньопластифікуючі, IV група слабкопластифікуючі);

б) стабілізуючі;

в) водоутримуючі;

г) такі, що поліпшують перекачування;

д) такі, що регулюють зберігання бетонних сумішей;

е) такі, що сповільнюють тужавлення;

ж) такі, що прискорюють тужавлення;

и) поризуючі (для легких бетонів повітровтягувальні, піноутворюючі, газоутворюючі, табл. 1.1);

2) добавки, які регулюють тверднення бетонів і розчинів:

а) такі, що сповільнюють тверднення;

б) такі, що прискорюють тверднення (табл. 1.1);

3) добавки, які підвищують міцність і (або) корозійну стійкість, морозостійкість бетону і залізобетону та знижують проникність бетону:

а) водонепроникуючі (I, II, III, IV групи);

б) колючі;

в) газоутворюючі;

г) повітровтягувальні (табл. 1.1);

д) такі, що підвищують захисні властивості бетону за відношенням до сталевих арматур (інгібітори корозії сталі);

4) добавки, які надають бетонам і розчинам спеціальні властивості:

а) протиморозні (забезпечують тверднення при мінусових температурах, (табл. 1.1));

б) гідрофобізуючі (I, II і III групи).

В.Е. Ратінов [2] за механізмом дії добавок розподіляє їх на 4 класи (з групами):

1) речовини, що змінюють розчинність мінеральної в'язучої речовини і не вступають з нею в хімічну реакцію:

1.1 електроліти, що містять однакові з в'язучою речовиною іони;

1.2 електроліти, що не містять однакові з в'язучою речовиною іони;

1.3 неелектроліти;

2) речовини, що реагують з мінеральною в'язучою речовиною з утворенням комплексних сполук розжорозчинних або таких, що мало дисоціюють (табл. 1.1):

2.1 електроліти, що беруть участь у реакціях приєднання з утворенням:

– подвійної солі типу $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot (10 \div 12) \cdot \text{H}_2\text{O}$, де X – однозарядний аніон (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- і т.д.) або $\frac{1}{2}$ двозарядного аніона (CO_3^{2-} , SO_4^{2-});

– гідроксисолі, наприклад гідроксихлориди $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $m = 1$ або 12 ; гідроксинітрати $\text{CaO} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $m = 0,53$; гідроксинітриди $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.2 електроліти, що беруть участь у реакціях заміщення;

3) готові центри кристалізації “затримки” – неорганічні мікродисперсні продукти гідратації в’язучої речовини або споріднені речовини: для гіпсу (півгідрату) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – двогідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для портландцементу – гідроксиди кальцію, мікрокремчезем, метакаолін;

4) органічні поверхнево-активні речовини (ПАА), що адсорбуються на поверхні твердої фази (табл. 1.1):

4.1 такі, що гідролізують пластифікуючі добавки: лігносульфонати, сульфомеламінформальдегіди, сульфонафталинформальдегіди, поліакрилати, поліакрилати;

4.2 такі, що гідрофобізують гідрофобізуючі, повітрягуквальні добавки: етилсілконат, метилсілконат, алюмометилсілконат, абітат натрію, фенілетоксисилоксан, поліідроксилоксани, деревний пек.

Таблиця 1.1

Розповсюджені добавки-електроліти: прискорювачі твердіння, протиморозні, інгібітори корозії сталі, ущільнюючі

Назва	Хімічна формула	Позначення	Призначення				Клас за В.Б.Рагіном
			прискорювачі твердіння	протиморозні	інгібітори корозії сталі	ущільнюючі	
Хлорид натрію	$NaCl$	ХН	+	+			1.2; 2.1
Хлорид кальцію	$CaCl_2$	ХК	+	+			1.1; 2.1
Хлорид заліза	$FeCl_3$	ХЖ				+	2.2
Нітрит натрію	$NaNO_2$	НН		+	+		1.2; 2.1
Нітрат натрію	$NaNO_3$	НН ₁	+				1.2; 2.1
Нітрат кальцію	$Ca(NO_3)_2$	НК	+	+			1.1; 2.1
Нітрит-нітрат кальцію	$Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2$	ННК	+	+			1.1; 2.1
Нітрит-нітрат-хлорид кальцію	$Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2 + CaCl_2$	ННХК	+	+			1.1; 2.1
Поташ	K_2CO_3	П	+	+			2.2
Сульфат натрію	Na_2SO_4	СН	+				1.2; 2.1
Сульфат алюмінію	$Al_2(SO_4)_3$	СА				+	2.2
Сульфат заліза	$Fe_2(SO_4)_3$	СЖ				+	2.2
Тринафтофосфат	Na_3PO_4	ТНФ	+				2.2
Тетраборат натрію (бура)	$Na_2B_4O_7$	ТБН (Б)			+		2.2
Хромат натрію	$Na_2Cr_2O_7$	БХН			+		2.2
Хромат калію	$K_2Cr_2O_7$	БХК			+		2.2
Аміачна вода	NH_4OH	АВ		+			2.1
Карбамід	$CO(NH_2)_2$	М		+			2.1
Нітрат кальцію з карбамідом	$Ca(NO_3)_2 + CO(NH_2)_2$	НКМ		+			1.1; 2.1

1.7 Добавки-прискорювачі твердіння бетону

В теперішній час існує безліч робіт з питань визначення впливу неорганічних добавок на властивості цементу. Введенням таких і інших солей регулюють найважливіші технічні властивості, особливо це стосується комплексних добавок.

Одні й ті ж добавки залежно від їх кількості і мінералогічного складу цементу діють по різному.

Водорозчинні солі, що використовують у якості домішок до цементів, можуть суттєво змінювати структуру й об'єм пор цементного каменю і впливати тим самим на його технічні властивості. Так, добавка NaNO_2 знижує сумарну пористість затвердлого C_3S при одночасному перерозподілі солей пор в цементному камені у бік зменшення їх розміру. Природно, що такий камінь буде володіти кращими технічними властивостями [2].

Використовуючи хімічні добавки, можна спрямовано впливати на процес гідратації цементів, підсилювати гідратацію найбільш структурно-активних фаз клінкеру і, навпаки, подавляти гідратацію тих мінералів клінкеру, які негативно впливають на міцність й довговічність цементного каменю.

Одна й та ж добавка, залежно від її дозування, може підсилювати гідратацію різних клінкерних фаз. Наприклад, нітрит натрію у кількості до 5% ініціює гідратацію C_3S , а при більш високих концентраціях – C_3A .

Відносна зміна ступеню гідратації C_3S і C_3A може бути і при насиченні рідкої фази оксидами, що входять у склад самого цементу. Якщо ступінь гідратації C_3S в воді 26,5%, у розчині гіпсу – 54,0%, то у розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 49,5%.

Хлориди, головним чином CaCl_2 , прискорюють тухавлення й твердіння цементу, підвищують його марочність, збільшують тепловиділення окремих мінералів і цементу в цілому, підвищують морозостійкість. Хлорид кальцію покращує процес синтезу гідросульфатомінералу кальцію. AlCl_3 , FeCl_3 і деякі інші утворюють колоїдні гідроксида, а в подальшому і кальцієві солі, наприклад, гідроферити кальцію, знижують проникність цементного каменю. Хлорид цинку уповільнює процеси тухавлення й твердіння цементу в перші строки, але покращує структуроутворення цементного каменя, збільшуючи його міцність в пізні терміни твердіння [15].

Хлориди за ефективністю дії до 28 діб твердіння можна розташувати у наступний ряд: $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{еталон}$.

Поступове зменшення різниці механічної міцності зразків, одержаних із додаванням CaCl_2 і без нього, свідчать про те, що дії добавки виявляється переважно на ранніх стадіях процесу, тому що на більш пізніх етапах велика кількість гелю буде перешкоджати дифузії води. З цього слідує, що на пізніх стадіях процес гідратації C_3S без добавки хлориду кальцію проходить більш інтенсивно, ніж у її присутності [16].

Хлориди мають ряд недоліків: збільшують усадочні явища, й сприяють корозії арматур в бетоні. Навпаки, нітрати інтенсифікують процеси твердіння, утворюють більш щільні структури цементного каменю, зменшують усадку і не викликають корозію арматури. Але NaNO_3 і KNO_3 погіршують характеристики міцності, їх слід використовувати в комплексі з іншими неорганічними солями або разом із вапняком або молоком [15].

Розчинні сульфати в окремих випадках позитивно впливають на процеси твердіння, тому що збільшують розчинність клінкерних мінералів і сприяють синтезу гідросульфаталюмінатів кальцію.

Розчинні карбонати сприяють синтезу $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ із деяким уповільненням процесу гідратації C_3A і підвищенням кінцевої міцності цементного каменю.

При нормальній і зниженій температурах добавка NaNO_2 по різному впливає на гідратацію усіх чотирьох клінкерних мінералів, скорочує тривалість індукційного періоду гідратації C_3S [17].

При 20°C NaNO_2 у кількості 2% скорочує індукційний період з 7 год. до 20 хв. Дія нітритів натрію на кінетику гідратації C_3S в ранні терміни подібна впливу тепловологісної обробки, яка прискорює гідратацію C_3S тільки після утворення зародків гідросилікатів (для чого незалежно від температури потрібно 15-20 хв. Добавка NaNO_2 знижує основність гідросилікатної фази, сприяє утворенню гідросилікатного гелю із підвищеною стійкістю до процесів старіння й позитивно впливає на формування структури пор у C_3S , що твердіє.

Але негативно впливає на міцність C_2S , яка знижується в 1,5 рази порівняно з бездобавочним білітом.

Механізм дії $NaNO_2$ полягає в зміні складу і властивостей рідкої фази в цементі, що гідратується, що у свою чергу, викликає зміну швидкості гідратації, властивостей і складу гідратних фаз, які обумовлюють багато властивостей цементного каменю.

В останній час з'явилася тенденція до розробки й використання комплексних добавок в бетон, які відрізняються поліфункціональністю своєї дії. Одночасно вони впливають на декілька характеристик бетону: терміни тужаріння, рухливість, темп росту міцності, тепловиділення, усадку, корозійну стійкість, морозостійкість та ін.

Застосування комплексних добавок викликає необхідність посилити ефект, досягнутий при введенні однокиспентної добавки (підвищення міцності), або усунути її шкідливу побічну дію (корозія арматури, усадка та ін.) [8].

Введення комплексу солей $CaCl_2 + NaNO_2$ дозволяє практично повністю виключити корозію арматури, викликану агресивними іонами хлору, і підвищити ефект збільшення міцності, досягнутий введенням хлориду кальцію.

Використання добавки Na_2SO_4 (0,8-1,2%) + СДБ (0,15-0,2%) дозволяє знизити витрати цементу на 8-10%. Економити цемент і зменшувати цикл пропарювання дозволяє також добавка СДБ + $NaOH$. Розроблені довговісні добавки на основі $NaOH$ і СДБ, що дозволяють знизити витрати цементу і зменшити цикл тепловологісної обробки.

Г.С. Рєва запропонував комплексну добавку, що складається із хлориду кальцію і сульфату натрію, яка призводить при певних умовах до більш інтенсивного твердіння, ніж можна із цих добавок окремо. Оптимальне дозування добавки встановлюється зазвичай дослідним шляхом [5].

Добавка Na_2SO_4 при збільшенні міцності відразу після пропарювання переважала більшість солей. Необхідно враховувати також, що сульфат натрію недорогий та доступний продукт. Сульфати підвищують розчинність клінкерних мінералів портландцементу по кремнезему, а хлориди збільшують розчинність по вапну. При сумісному введенні вказаних солей слід чекати підвищення ступеня конгруентності розчинності цементу, завдяки чому більш повно будуть використані його в'язучі властивості.

Досліджувались також комплекси солей сульфату натрію з хлоридами натрію, калію, амонію, магнію, які не утворюють нерозчинних сполук з сульфатами і дозволяють сумісну підготовку компонентів добавки. Оскільки іони хлору є агресивними по відношенню до сталеві арматури, додатково розв'язувалась задача по розробці комплексних добавок на основі сульфату натрію з компонентами, які не викликають корозію сталі.

Застосовувались нітрати натрію, калію, амонію та тіосульфат натрію. Вибір додаткових компонентів був обумовлений результатами, отриманими при дослідженні однокомпонентних добавок, а також технологічністю, вартістю і доступністю солей.

Добавки електролітів вибірково впливають на активність клінкерних мінералів цементу. В результаті змінюється основність гідросилікатів, утворюється гідроксид кальцію різного ступеню кристалізації, який в процесі твердіння зазнає структурних змін. На стабільність складу продуктів новоутворень впливає склад введеної добавки. Підвищена міцність цементного кам'яка з добавкою $\text{KCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ пов'язана не зі збільшенням ступеня гідратації в'язучого, а зі зміною фазового складу продуктів гідратації та гідросилікатів.

На характер структуроутворення цементно-водної дисперсії і на властивості затверділого матеріалу суттєвий вплив мають кінетичні характеристики рідини замішування. Спрямована зміна властивості води,

хімічного та структурно-утворювальних компонентів являється одним із шляхів підвищення в'язучих властивостей цементу [6].

Оптимальні добавки електролітів надають системі цемент – вода складний фізико-хімічний вплив, в результаті якого модифікуються процеси гідрато- та структуроутворення.

Введення комплексної добавки $KCl+Na_2SO_4$ змінює кінетику структуроутворення цементної дисперсії по співвідношенню з бездобавочним складом, так як компоненти добавки являються прискорювачами твердіння цементу. Проте у ранні терміни ріст пластичної міцності цементної пасти при введенні добавки уповільнюється у порівнянні з еталоном. Таке явище кривих залежить від впливу розчинних іонів на структуру води замішування рідкої фази. Негативно гідратовані іони K^{1+} та SO_4^{2-} змінюють кінетичні характеристики води: збільшується дифузія та рухливість іонів, знижується в'язкість.

Переважаюча кількість хімічних добавок, таких як $CaCl_2$, $NaCl$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , K_2CO_3 , $Ca(NO_3)_2$ та інші, викликає стиснення дифузійного шару іонів. Це послаблюється дією сил відштовхування та сприяє більш активному прояву сил тяжіння між частинками твердої фази як в початковій, так і в затвердінній стадії формування коагуляційної структури цементного гелю. Крім того, деякі електроліти прискорюють закінчення індукційного періоду, тобто тужавіння, підвищуючи міцність цементного каменю [18].

1.8 Процеси структуроутворення в присутності комплексних добавок

Механізм дії добавок може бути різним. При введенні неорганічних солей виникають важкорозчинні сполуки за рахунок взаємодії вапна та добавок, це сприяє додатковому гідролізу клінкерних мінералів і, як наслідок, збільшенню об'єму твердої фази. Окремі добавки підвищують розчинність вапна і також прискорюють гідратацію клінкерних мінералів. Є відомості, що добавки здійснюють каталітичну дію за рахунок утворення проміжних сполук.

Розглядаючи процес твердіння портландцементу у присутності добавок, необхідно враховувати не тільки його мінералогічний склад, але й етап твердіння, вид добавки та її кількість. У цьому зв'язку на різному етапі твердіння може бути й різний механізм дії добавки. У першу мить, коли має місце переважно розчинний механізм гідратації, відбувається пригнічення процесу гідратації і гідролізу вихідних матеріалів. Інтенсифікація цього процесу відбувається і на наступних етапах, але в меншій мірі. Збільшення концентрації солі зверху оптимальної не дає позитивного впливу, а тільки погіршує результати. Причина полягає в тому, що малі концентрації неорганічних солей сприяють розриву водневих зв'язків, води, переорієнтації окремих її групувань із заміщенням молекул H_2O іонами солі. З ростом концентрації розчину ступінь такого заміщення зростає із виникненням нової упорядкованості гідратованих іонів. Тому розчин електроліту поступово приймає будову самої солі і його активність зменшується.

Стійка система, що складається із відносно крупних цементних частинок, осідає повільно, і утворений осад має достатньо щільну структуру, так як частинки твердої фази, що осаджуються, не злипаються й вільно скоюються. Коагулятивна система осідає швидше й утворений осад не має такої щільної структури, оскільки частинки при осадженні злипаються в будь-якому розташуванні. Таким чином, в процесі самоущільнення цементного гелю при рівних початкових концентраціях твердої фази коагуляційна структура може бути невпорядкованою через велику кількість випадкових факторів, що впливають на її формування. Для того щоб перетворити коагуляцію в направлений процес шляхом збільшення активності сил внутрішньої взаємодії (тяжіння) між частинками різноманітної крупності, необхідно застосовувати високочастотне вібрування, сприяючи не тільки компактному просторовому розміщенню частинок твердої фази, але й інтенсифікації іонного обміну на стадії зародження мікрокоагуляційної структури цементного гелю.

На підтвердження вище наведеному можна привести результати досліджень. Із них слідує, що із збільшенням вмісту CaCl_2 в межах 0,5 – 5% маси цементу часу, на протязі якого по приладу Віка фіксується початок і кінець тужавіння, значно скорочується. Прискорення CaCl_2 відчувається тим більше, чим більше його міститься у цементному гелі і менше в ньому води. При 5% CaCl_2 початок тужавлення цементного гелю настає через 10 хвилин, а кінець тужавіння співпадає з цим же часом, тобто він відсутній. По мірі збільшення вмісту води в цементному гелі з добавкою CaCl_2 тужавіння уповільнюється і між початком та кінцем є інтервал часу.

Виходячи з цього, процес насичення іонами рідкого середовища цементного гелю, по деякій аналогії із встановленими термінами “початок і кінець тужавлення”, може бути умовно охарактеризованим початком і кінцем індукційного періоду.

Через недосконалості коагуляційного структуроутворення цементного гелю при спонтанному протіканні процесу в подальшому не повністю реалізуються потенційні властивості кристалізаційної структури цементного каменю. Якщо під час індукційного періоду тиксотропно зруйнувати сили зв'язку в цементному гелі, то при їх відновленні утворюються умови для активізації сил взаємодії між частинками твердої фази й зміцненням мікроструктури цементного каменю, тому підвищується щільність коагуляційної структури і в результаті цього міцність цементного каменю [18].

1.9 Вплив центрів кристалізації на протікання твердіння цементу

Велику роль в твердінні цементу відіграють мінеральні “затравки” – центри кристалізації.

Процес твердіння можна прискорити введенням невеликої кількості тонкомеленого затверділого цементу [19]. Можливо, часточки затверділого цементу діють як центри кристалізації, тому в тісті спрощується виникнення гідратних фаз і прискорюється гідратація. Але більш ефективнішими є добавки, що слугують одночасно і затравкою, і реагентом для синтезу гелю й

фази, що розширюється, зануреної в цей гель. Такі добавки містять, як правило, сульфати й алюмінати. Затравки вводять у цемент в кількості 10%. Вони підвищують міцність із 0,5 до 14,0-18,5 МПа через 10 годин твердіння, із 60,0 до 70,0-80,0 МПа через 28 діб. Особливістю таких цементів є скорочені терміни тужавіння (початок тужавіння настає через 20-45 хв).

У всіх процесах гідратації й структурного утворення велику роль зіграє структура води замішування. Введення оптимальних мікродобавок мінеральних частинок призводить до розпорядкування структури води замішування, до збільшення кількості вільних молекул, внаслідок чого підвищується її фізико-хімічна й структуроутворююча активність в дисперсній системі.

1.10 Висновки літературного огляду

Спираючись на зібрану інформацію, робимо такі висновки:

1. Основними напрямками технічного прогресу в технології бетонних робіт є: прискорення твердіння бетону, зменшення витрат цементу, зниження енерговитрат, збільшення довговічності конструкцій. Одним із шляхів розв'язання цих задач є використання добавок в бетон.

2. Застосування добавок є найбільш ефективним способом, що підвищує якість бетонів та не вимагає великих капітальних затрат. Грамотне застосування цільових комплексних добавок дозволяє вирішити будь-які проблеми, пов'язані з отриманням бетонів із заданими властивостями.

Як правило, вони двокомпонентні. Завдяки певним комбінаціям бетонні заводи отримують високоміцні бетони з унікальними характеристиками. Адже, одні й ті ж добавки залежно від їх кількості і мінералогічного складу цементу діють по-різному.

3. Процес твердіння цементу можна підвищити введенням невеликої кількості мінеральної “затравки” – високодисперсних речовин.

Затравки підвищують міцність із 0,5 до 14,0-18,5 МПа через 10 годин твердіння, із 60,0 до 70,0-80,0 МПа через 28 діб. Можливо, часточки

тонкомеленого цементу діють як центри кристалізації, тому в тісті спрощується виникнення гідратних фаз і прискорюється гідратація.

4. Хлориди, нітрати, нітроти, розчинні сульфати і карбонати широко використовуються, мають позитивний ефект, але їх дія залежить від концентрації добавок, мінерального складу цементу, періоду твердіння цементу.

Найбільш відомий – хлорид кальцію. Сприяє збільшенню міцності в усі терміни твердіння, але хлорид-іони агресивні відносно арматури залізобетону. Нітрати є інгібіторами корозії арматури, однак зменшують швидкість гідратації двокальцієвого силікату.

5. Щоб збільшити швидкість твердіння цементу, необхідно підвищити розчинність клінкерних мінералів по кремнезему і до вапну, а такий характер розчинності забезпечує комплексна добавка із сульфатів і хлоридів.

Введення комплексу солей хлориду кальцію і нітриту натрію дозволяє практично повністю виключити корозію арматури й підвищити ефект збільшення міцності, досягнутий введенням хлориду кальцію. Тому може бути доцільним використанням комплексної добавки із хлориду кальцію, сульфату натрію і нітриту натрію.

РОЗДІЛ 2

МЕТА РОБОТИ ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ

Мета роботи: встановити оптимальний склад та методіку застосування комплексної хімічної добавки і високодисперсних мінеральних центрів кристалізації для управління кінетикою структуроутворення цементного тіста та підвищення ранніх і нормативних показників міцності бетону, з одночасною оцінкою їх впливу на тепловиділення при твердінні.

Задачі досліджень:

1. Підібрати раціональний склад комплексної хімічної добавки з використанням: CaCl_2 , FeCl_3 , NaNO_2 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , гідратованого цементу.

2. Розробка способу приготування високодисперсних мінеральних речовин – центрів кристалізації з виконанням трьохфакторного експерименту.

Дослідити вплив тонкості помелу мінеральної затравки на кінетику процесів структуроутворення цементного тіста і швидкість набору міцності.

3. Дослідження динаміки зміни міцності зразків залежно від змінних факторів експерименту.

4. Провести аналіз впливу добавок на тепловиділення при твердінні цементу.

Об'єкт дослідження: процеси гідратації та структуроутворення цементного тіста і бетону за умов введення комплексної хімічної добавки та високодисперсних мінеральних центрів кристалізації.

Предмет дослідження: закономірності впливу компонентів комплексної добавки (CaCl_2 , FeCl_3 , NaNO_2 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , гідратований цемент), а також параметрів отримання високодисперсних мінеральних затравок.

РОЗДІЛ 3 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Планування експерименту

Планування експерименту – це комплексна процедура вибору числа дослідів й умов їх проведення, необхідних та достатніх для розв’язання поставленої задачі з необхідною точністю.

В теорії планування експерименту застосовують регресивні математичні моделі у вигляді: $y = \varphi(x, \theta)$, де θ – вектор параметрів моделі. Для одержання лінійних регресивних моделей використовують плани першого порядку: $y(x, b) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_jx_j + \dots + b_nx_n$. У цьому рівнянні визначенню підлягають коефіцієнти регресії «b».

Планування експериментів та вибір складу цементу з використанням математично-статистичних методів рекомендується проводити при використанні складу цементу з вмістом різних хімічних добавок; при побудові залежностей, необхідних для коригування складу у процесі його виготовлення, а також у випадку використання автоматичних систем керування технологічним процесом.

В нашому випадку було проведено трьохфакторний експеримент. Матриця планування експерименту наведена в таблиці 2.1.

Експеримент, у якому реалізуються всі можливі поєднання рівнів факторів, називається повним факторним експериментом – ПФЕ, кількість дослідів у якому: $N = K^n$, де N – кількість дослідів; K – кількість рівнів, n – кількість факторів.

Для спрощення записів та послідовних розрахунків верхній рівень факторів позначається символом (+1), середній (0), а нижній (-1).

Часто при записі плану проведення експерименту цифри не вказують і кодовий запис рівнів факторів має вигляд відповідно: “+”, “0”, “-”.

Використані хімічні добавки: хлорид кальцію (CaCl_2) – 0,5%; нітрит натрію (NaNO_2) – 0,5%; сульфат натрію (Na_2SO_4) – 0,5%, вміст яких постійний у всіх дослідях.

Планування експерименту

Змінні фактори:

X_1 – вміст СРН, %: 1,5; 3,0; 4,5;

X_2 – тривалість поєдну СРН, год: 2; 4; 6;

X_3 – ступінь нейтралізації СРН, %: 30; 60; 90.

Таблиця 3.1

Матриця планування експерименту

№ досліджу	Рівні змінних факторів		
	X_1	X_2	X_3
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	-1	-1
7	+1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	+1	0	0
10	-1	0	0
11	0	+1	0
12	0	-1	0
13	0	0	+1
14	0	0	-1
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

3.2 Приготування розчинів добавок

Хімічні добавки вводились в цементне тісто у вигляді водного розчину.

Для розрахунків необхідної кількості розчинів визначалась їх густина і вміст твердої речовини. Густина вимірювалася за допомогою ареометра.

Вміст твердої речовини знаходився за табличними даними стосовно кожного виду добавки [20]. Витрати матеріалів для проведення експерименту наведені в таблиці 3.2.

В процесі розрахунків користувались наступними даними:

CaCl_2 $\rho_m = 1,17 \text{ г/см}^3$; $C = 234 \text{ г/л}$;

Na_2SO_4 $\rho_r = 1,12 \text{ г/см}^3$; $C = 145,5 \text{ г/л}$;

NaNO_2 $\rho_m = 1,13 \text{ г/см}^3$; $C = 226 \text{ г/л}$

3.3 Розрахунок кількості хімічних добавок і води

Кількість води замішування визначаємо з урахуванням вмісту води в розчинах хімічних добавок і СН:

$$V_{\text{води}} = V_{\text{р-ну}} \cdot \rho_n - m_g,$$

де $V_{\text{води}}$ – об'єм води, см^3 (мл);

$V_{\text{р-ну}}$ – об'єм розчину, см^3 (мл);

ρ_n – густина розчину добавки, г/см^3 ;

m_g – маса добавки, в перерахунку на суху речовину, г.

1) CaCl_2

Вміст CaCl_2 0,5% від маси цементу (350 г), тобто 1,75 г.

Тобто:

234 г/л – 1000 мл

1,75 г – x;

$$\text{то } x = \frac{1,75 \cdot 1000}{234} = 7,5 \text{ мл (8 мл)}.$$

Отже, необхідно 8 мл розчину CaCl_2 .

Визначаємо масу розчину: $m = V \cdot \rho_r = 8 \cdot 1,17 \text{ г/см}^3 = 9,36 \text{ г}$.

Кількість CaCl_2 : 0,5% – 1,75 г.

Кількість води: $V_{\text{води}} = 9,36 - 1,75 = 7,61 \text{ мл}$.

2) NaNO_2

Вміст NaNO_2 0,5% від маси цементу (350 г), тобто 1,75 г.

Якщо:

$$226 \text{ г/л} - 1000 \text{ мл}$$

$$1,75 \text{ г} - x;$$

$$\text{то } x = \frac{1,75 \cdot 1000}{226} = 7,7 \text{ мл (8 мл)}.$$

Отже, необхідно 8 мл розчину NaNO_2 .

Визначаємо масу розчину: $m = V \cdot \rho_m = 8 \cdot 1,13 \text{ г/см}^3 = 9,04 \text{ г}$.

Кількість NaNO_2 : 0,5% – 1,75 г.

Кількість води: $V_{\text{води}} = 9,04 - 1,75 = 7,29 \text{ мл}$.

3) Na_2SO_4

Вміст Na_2SO_4 0,5% від маси цементу (350 г), тобто 1,75 г.

Якщо:

$$145,5 \text{ г/л} - 1000 \text{ мл}$$

$$1,75 \text{ г} - x;$$

$$\text{то } x = \frac{1,75 \cdot 1000}{145,5} = 12,0 \text{ мл}.$$

Отже, необхідно 12 мл розчину Na_2SO_4 .

Визначаємо масу розчину: $m = V \cdot \rho_m = 12 \cdot 1,12 \text{ г/см}^3 = 13,44 \text{ г}$.

Кількість Na_2SO_4 : 0,5% – 1,75 г.

Кількість води: $V_{\text{води}} = 13,44 - 1,75 = 11,69 \text{ мл}$.

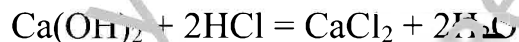
4) HCl

Для визначення кількості соляної кислоти для нейтралізації гідроксиду кальцію в мінеральній добавці спочатку визначався загальний вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ методом об'ємного титрування.

Триплікати помелу СРН – 2 год

Для наважки СРН 21 г (С/8 г сухої речовини) витрачено 15,1 мл розчину соляної кислоти (1,04 г HCl).

За стехіометричним рівнянням:



вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ складає 1,65 г, або 15,5%.

$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74$ г/моль, $M(\text{HCl}) = 73$ г/моль.

Для наважки СРН 5,25 г (1,5% від маси цементу) витрати кислоти повинні складати для часткової нейтралізації відповідно: 30% – 3,5 мл; 60% – 7 мл; 90% – 10,5 мл.

Тривалість помелу СРН – 4 год

Для наважки СРН 14,2 г (5,4 г сухої речовини) витрачено 14,6 мл розчину соляної кислоти (1,01 г HCl).

Вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ складає 1,02 г, або 18,8%.

Для наважки СРН 10,5 г (3% від маси цементу), витрати кислоти повинні складати для часткової нейтралізації, відповідно: 30% – 7 мл; 60 % – 14 мл; 90% – 21 мл.

Тривалість помелу СРН – 6 год

Для наважки СРН 23,5 г (10,72 г сухої речовини) витрачено 18,5 мл розчину соляної кислоти (1,28 г HCl).

Вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ складає 1,30 г, або 12,1%.

Для наважки СРН 15,75 г (4,5% від маси цементу) витрати кислоти повинні складати для часткової нейтралізації, відповідно: 30% – 10,5 мл; 60% – 21 мл; 90% – 31,5 мл.

5) Витрати суспензії СРН

Вміст СРН 1,5% від маси цементу складає 5,25 г.

Тривалість помелу СРН – 2 год, 4 год, 6 год:

1,5% – 16,25 г СРН	1,5% – 13,7 г	1,5% – 13,7 г
3% – 32,5 г СРН	3% – 27,4 г	3% – 27,4 г
4,5% – 48,75 г СРН	4,5% – 41,1 г	4,5% – 41,1 г

Вміст води в суспензії СРН визначаємо за формулою:

$$W = \frac{m_{\text{CPH}} \cdot W_{\text{CPH}}}{100\%},$$

де m_{CPH} – вміст мінеральної добавки, г;

W_{CPH} – вологість мінеральної добавки, %.

Вологість СРН при помелі на протязі 2 год становить 67,7%; 4 год – 38,5%, 6 год – 38,3%. Вологість СРН встановлювалась дослідним шляхом.

Щоб знайти необхідну кількість добавочної води, для кожного дослідження окремо, потрібно від нормальної густоти (НГ) 25,4% (89 мл на 350 г цементу) відняти кількість води, що знаходиться у розчинах хімічних добавок і СРН.

Загальні витрати матеріалів для проведення експерименту наведено в таблиці 3.2.

3.4 Визначення нормальної густоти цементного тіста

Нормальна густота цементного тіста визначались за стандартною методикою, що викладена в [21].

3.5 Визначення термінів тужавлення

Терміни тужавлення цементу визначались за стандартною методикою, що викладена [21].

3.6 Визначення характеристик міцності

Терміни тужавлення цементу визначались за стандартною методикою, що викладена [21].

3.7 Визначення температури гідратації цементного тіста

Вплив хімічних добавок та високодисперсної мінеральної заправки на протікання екзотермічних процесів твердіння цементного тіста досліджували за допомогою спеціалізовано виготовленого “приладу-термосу”. Внутрішня частина приладу, вигляд збоку та зверху зображено на рисунках 3.1-3.3.

Основною задачею було концентрувати й фіксувати тепло, яке виділяє цемент при гідратації. Для цього досліджувані зразки помістили в прилад на дерев'яні підставки, ізолювали від зовнішнього середовища за допомогою мінеральної вати, яка захищала дно приладу та пінопласту, який

розташовувався біля стінок і в складі кришки термосу. Всі можливі отвори ізолювали, щоб не було ніякого доступу повітря. Це дало змогу повністю контролювати температуру всередині приладу без втрат теплоти.

Внутрішню частину приладу розігрівали до $+18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (за допомогою вбудованої лампи, яка підключалась до електромережі) і спостерігали за зміною температур зразків протягом 1,5 годин за встановленими термометрами.

Термометри заглиблювали у металеві “втулки”, в які наливали 1-2 мл технічного (термостійкого) масла. Таким чином можна було виміряти температуру зразків, яка передавалася через “втулки”, розміщені в цементному тісті до термометрів.

Всього було виготовлено 16 зразків по 4 за один дослід (термометри і зразки цементного тіста нумерувалися для подальшої ідентифікації отриманих результатів). Відповідно, було використано 5 термометрів, один із них застосовувався для контролю температури всередині приладу.

Досліди проводилися зі змінними факторами, які наведені в матриці планування експерименту (табл. 5.2). Приготування та розрахунок кількості хімічних добавок та води аналогічний дослідом на визначення міцності портландцементу (пункти 3.2, 3.3).

РОЗДІЛ 4 ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Портландцемент

Для проведення експериментів застосовувався портландцемент марки ПЦ І-500-Н ВАТ “Евроцемент-Україна”, м. Балаклія.

Результати випробувань порівнювалися з вимогами [29] і наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Результати випробувань портландцементу

Найменування показників	Вимоги нормативного документу	Результати випробувань
Тонкість помелу, %	Проходження через сито №008 не менше 88%	90
Границя міцності при стиску у віці 28 днів, МПа	50-60	58
Тужалення цементу:		
Початок	Не раніше 60 хв	2 год
Кінець	Не пізніше 10 год	8 год
Питома поверхня, cm^2/t	Не нормується	2500

4.2 Вода

Вода для проведення випробувань повинна відповідати вимогам [26].

Вода для зразків використовувалась водопровідна. Річкова, озерна та вода із штучних водойм придатна також, якщо вона не забруднена в неприпустимих межах стічними викидами, солями, мастилами тощо. У морській воді у великій кількості містяться розчинні солі, сульфат-іони, хлор-іони.

Можна застосовувати воду, яка показує слабо кислу чи слабо лужну реакцію, що визначається значенням водневого показника рН у межах 4,0-12,5 і відповідає технічним умовам. На застосування стічних вод, крім того, потрібно одержати дозвіл санепідемстанції.

Органічні речовини у воді, особливо такі, що містять цукор та феноли, сповільнюють процес гідратації цементу й знижують міцність бетону. Вміст кожного з них не повинен перевищувати 10 мг/л води.

Домішки нафтопродуктів, масел, жирів, осідаючи на поверхні цементних зерен, сповільнюють їх гідратацію, а вкриваючи заповнювачі, перешкоджають їхньому зчепленню з цементним каменем. Тому на поверхні води замішування не повинно бути плівок цих домішок.

4.3 Хімічні добавки

Хлорид кальцію

Для випробувань застосовувався кальцій хлорид 2-водний, чистий ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [31]

Зовнішній вигляд: плавлений продукт білого кольору, добре розчинний у воді та спирті.

Область застосування: в хімічній промисловості, хімлабораторіях як реактив при аналізах, холодителів техніці, будівництві та виготовленні будівельних матеріалів (як прискорювач процесу зведення бетонів, при виготовленні силікатної цегли, тротуарної плитки) тощо.

Показники якості чистого хлориду кальцію наведені в таблиці 4.2

Таблиця 4.2

Показники якості хлориду кальцію

Найменування показників	
Вміст, мас. част., %	
Хлориди (Cl)	<0,05
Нитрит натрію (NaNO ₂)	
Нитрат натрію (NaNO ₃)	
Сумарно азоту	
Водянистість	
Вміст, мас. част., %	

Нітрит натрію

Натрій азотнокислий (чистий для аналізу) – NaNO₂ згідно [31].

Зовнішній вигляд: білий або злегка жовтуватий кристалічний порошок, добре розчинний у воді, не гігроскопічний.

Область застосування: у хімічному синтезі, харчовій промисловості, будівництві, як протиморозна добавка при зведенні монолітних бетонних і залізобетонних конструкцій, в якості інгібітора атмосферної корозії та ін.

Показники якості чистого для аналізу натрію азотнокислого наведені в таблиці 4.3

Таблиця 4.3

Показники якості натрію азотнокислого

Найменування показників	Норма, мас. част., %
Нітрит натрію (NaNO ₂)	>99
Нерозчинні у воді речовини	<0,005
Хлориди (Cl)	<0,01

Сульфати (SO ₄)	<0,01
Залізо (Fe)	<0,0004
Калій (K)	<0,001
Важкі метали (Pb)	<0,0005

Сульфат натрію

Сульфат натрію кристалізаційний (сірчаноокислий натрій) – Na₂SO₄ згідно [31].

Зовнішній вигляд: безбарвні кристали або порошок білого кольору, розчинний у воді, не злежується, малогігроскопічний.

Область застосування: при переробці деревини, в будівництві як проморозна добавка та прискорювач твердіння бетонної суміші, в виробництві синтетичних миючих засобів, розчини сульфату натрію використовуються як акумулятор тепла в пристроях, що зберігають сонячну енергію.

Показники якості сірчаноокислого натрію наведені в таблиці 4.4 згідно [31].

Таблиця 4.4

Показники якості сірчаноокислого натрію

Найменування показників	Норма, мас. част., %
Сульфат натрію (Na ₂ SO ₄)	>99,4
Нерозчинні у воді речовини	<0,4
Хлориди у перерахунку на NaCl	<0,2
Іони магнію (Mg ²⁺)	<0,02
Залізо у перерахунку на Fe ₂ O ₃	<0,01
Вода	<0,1

Соляна кислота

Хлористий водень – HCl згідно [31].

Хлоридна кислота належить до найсильніших кислот. Концентрована хлоридна кислота містить 37% HCl і має густину 1,19 г/см³. Технічна кислота має жовтий колір, який обумовлюється домішками головним чином солей заліза.

Область застосування: використовується в народному господарстві, хімічній промисловості для добування різних солей: хлориду цинку, хлориду барію, в металургійній промисловості для виділення кольорових і рідкісних металів з їх природних сумішей, у невеликих кількостях з неї також одержують водень і хлор.

Показники якості соляної кислоти наведені в таблиці 4.5 згідно [31].

Таблиця 4.5

Показники якості соляної кислоти

Найменування показників	Норма, мас. част. %
Хлористого водню (HCl)	>33
Заліза (Fe)	<0,002
Вільного азоту	<0,002
Арсену (As)	<0,0001
Гіг (Hg)	<0,0004

РОЗДІЛ 5 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

5.1 Вибір оптимального складу комплексної хімічної добавки

Робота поділена на декілька етапів:

I - вибір типу й оптимальної кількості хімічних добавок-прискорювачів твердіння;

II - розробка способу приготування високодисперсних мінеральних речовин – центрів кристалізації;

III - відпрацювання технологічних режимів виготовлення й твердіння бетонних виробів.

В даному підрозділі наводяться результати першого етапу. Використовувались відомі хімічні добавки: хлорид кальцію (CaCl_2), хлорид заліза (FeCl_3), нітрит натрію (NaNO_2), сульфат натрію (Na_2SO_4), карбонат кальцію (K_2CO_3), суперпластифікатор С-3, спеціально підготовлений і певним способом оброблений і гидратований цемент (C_3SH).

Досліджувались добавки одиничні, подвійні й такі, що вміщували по три або чотири хімічних речовин. Всього проведено 120 дослідів, результати яких були зібрані за допомогою таблицного редактора Excel.

5.1.1 Вплив хімічних добавок на терміни тижавлення і міцність затверділого цементу

За обмеженістю об'єму дипломної роботи в таблиці 5.1 наведені терміни тижавлення та характеристики міцності цементів із вмістом найбільш перспективних комбінацій добавок, що залишились після “відсіювання” комп'ютерною програмою.

Таблиця 5.1

Вплив хімічних добавок на терміни тужавлення і міцність затверділого цементу

№ п/п	Вид і комбінація хімічних добавок	Терміни тужавлення, год./хв.		Міцність при стиску, МПа		
		Початок	Кінець	1 доба	2 доби	7 днів
1	2					
1	Цемент без добавок					
2	CaCl ₂					
3	FeCl ₃					
4	NaNO ₂					
5	K ₂ CO ₃					
6	Na ₂ SO ₄					
7	C-3					
8	CPH					
9	CPH + C-3					
10	CaCl ₂ + NaNO ₂					
11	CaCl ₂ + K ₂ CO ₃					
12	CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄					
13	CaCl ₂ + C-3					
14	CaCl ₂ + CPH					
15	NaNO ₂ + K ₂ CO ₃					
16	NaNO ₂ + Na ₂ SO ₄					
17	NaNO ₂ + C-3					
18	NaNO ₂ + CPH					
19	K ₂ CO ₃ + Na ₂ SO ₄					
20	K ₂ CO ₃ + C-3					
21	K ₂ CO ₃ + CPH					
22	Na ₂ SO ₄ + C-3					
23	Na ₂ SO ₄ + CPH					
24	CaCl ₂ + CPH + C-3					
25	CaCl ₂ + NaNO ₂ + C-3					
26	CaCl ₂ + K ₂ CO ₃ + C-3					
27	CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄ + C-3					
28	CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄ + CPH					
29	CaCl ₂ + K ₂ CO ₃ + CPH					
30	CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄ + CPH					
31	NaNO ₂ + K ₂ CO ₃ + C-3					
32	NaNO ₂ + Na ₂ SO ₄ + C-3					
33	NaNO ₂ + K ₂ CO ₃ + CPH					
34	NaNO ₂ + Na ₂ SO ₄ + CPH					
35	NaNO ₂ + C-3 + CPH					
36	K ₂ CO ₃ + C-3 + CPH					

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4	5	6	7
37	$K_2CO_3 + Na_2SO_4 + C-3$	0^{40}	0^{50}	44,0	50,3	83,6
38	$K_2CO_3 + Na_2SO_4 + CPH$	0^{10}	0^{15}	30,7	42,2	64,9
39	$Na_2SO_4 + C-3 + CPH$	5^{55}				73,0
40	$CaCl_2 + NaNO_2 + C-3 + CPH$	1^{55}				90,3
41	$CaCl_2 + K_2CO_3 + C-3 + CPH$	0^{20}				70,0
42	$CaCl_2 + Na_2SO_4 + C-3 + CPH$	2^{35}				79,0
43	$NaNO_2 + Na_2SO_4 + C-3 + CPH$	2^{20}				82,9
44	$K_2CO_3 + Na_2SO_4 + C-3 + CPH$	0^{35}				67,2
45	$CaCl_2 + NaNO_2 + Na_2SO_4$	2^{40}				65,7
46	$CaCl_2 + NaNO_2 + Na_2SO_4 + CPH$	2^{35}				75,1
47	$CaCl_2 + Na_2SO_4 + K_2CO_3 + CPH$	0^{15}	1^{15}	50,3	66,6	68,4
48	$CaCl_2 (0,5) + Na_2SO_4 (0,5) + NaNO_2 (0,5) + CPH$	2^{20}	3^{35}	44,4	68,0	79,8

Серед одиничних добавок, які вводились у кількості 1,5% від маси цементу можна описати нижче наведені спостереження.

Хлорид кальцію за літературними даними збільшує розчинність клінкерних мінералів по вапну, тому спостерігається підвищення міцності в усі терміни твердіння. Одночасно $CaCl_2$ є й прискорювачем процесу тужавлення [15].

Хлорид заліза сприяє одержанню самої високої міцності у 7 добовому віці, але в початковий період ефекту прискорення твердіння не дає. Потребують введення води замішування на 9-11% більше, ніж бездобавочний цемент. $FeCl_3$ не сумісний із нітритом натрію, тому з подальших досліджень він був виключений.

Нітрит натрію без особливого скорочення термінів тужавлення в деякій мірі відіграє роль прискорювача у першу та другу добу, але виявляється гальмування швидкості гідратації в подальшому.

Карбонат калію викликає дуже швидке структуроутворення у перший період, терміни тужавлення різко скорочуються, але впливу на прискорення твердіння цементу не спостерігається.

Сульфат натрію за літературними даними не має собі рівних щодо збільшення міцності цементу одразу після пропарювання. Сульфати збільшують розчинність гіпкерних мінералів портландцементу на кремнезему, створюються кращі умови для гідратації мінералів, але при нормальних режимах прискорюючого ефекту твердіння не виявлено [15].

Суперпластифікатор С-3 широко застосовується в технології бетонів і будівельних розчинів. Основне призначення суперпластифікатора: розрідження й надання рухливості бетонній суміші, а також незначне зниження витрат цементу. За рахунок його введення різко збільшуються терміни тужавлення, підвищення міцності порівняно з бездобавочним цементом звичайно не спостерігається.

Цікаво відмітити роль мінеральної добавки – центру кристабізації (СРН). Без яких-небудь інших хімічних добавок міцність портландцементу збільшилась у першу добу в 1,3 рази, у дві доби – 1,2 рази, а через 8 діб – 1,09 рази. Вплив СРН на швидкість твердіння цементу у початкові терміни можна порівняти із дією CaCl_2 у кількості 1,5%.

Як відмічалося раніше, СРН – це заздалегідь гідратований за особливою технологією портландцемент. В ньому гідросилікати знаходяться в гелеподібному стані, але більш окристалізовані у порівнянні із цементним каменем звичайного бетону. Ці часточки гідросилікатів утворюють просторову структуру, в «стиснених умовах» і можуть бути центрами кристалізації.

В теорії структуроутворення й твердіння в'язучих систем відмічається наявність індукційного періоду, коли швидкість гідратації зменшується у 15 разів. Деякі дослідники закінчення індукційного періоду пов'язують із кристалізацією $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В високодисперсній мінеральній добавці гідратованого цементу безумовно присутній гідроксид кальцію у закристалізованій формі і, крім того, це впливає на скорочення індукційного періоду.

Комплексні добавки в бетон відрізняються поліфункціональністю своєї дії. Вони впливають одночасно на декілька характеристик бетону. Використання комплексних добавок підсилює ефект, що досягається при введенні однокомпонентної добавки (приріст міцності), або усуває негативну побічну дію (корозія арматури, усадка тощо).

В наших дослідженнях концентрація хімічних речовин в комплексних добавках підтримувалась 1% кожної від маси цементу.

У комбінаціях одиничних добавок в комплексні різко виділяється: $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2$; $\text{CaCl}_2 + \text{CPH}$; $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, які дають значний приріст міцності в усі терміни випробувань; $\text{NaNO}_2 + \text{CPH}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CPH}$ без особливого ефекту в першу добу, збільшують міцність у 7 добовому віці і це, безумовно, за рахунок наявності CPH.

Карбонат калію у будь-яких комбінаціях, і навіть разом із суперпластифікатором С-3, різко скорочує терміни тужавлення (до 15-25 хв.), що унеможливило його практичне використання.

Серед подібних комплексних добавок заслуговують на увагу: $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{C-3}$; $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{CPH}$; $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CPH}$; а також чотирьохкомпонентна добавка – $\text{CaCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{C-3} + \text{CPH}$. Ці добавки вже в першу добу збільшують міцність цементного каменю у 1,5 рази при збереженні більш високої швидкості твердіння в інших терміни.

Результати дослідження показують, що практично в усіх випадках з найкращими показниками міцності в комплексних добавках присутній хлорид кальцію, визнаний у всьому світі як ефективний прискорювач твердіння цементу й бетону. На жаль, хлориди часто викликають інтенсивну корозію арматури, особливо при вмісті CaCl_2 більше ніж 1%.

В літературі існують повідомлення, що негативну дію хлориду кальцію на арматуру залізобетону практично повністю усуває нітрит натрію [15]. Більш за те, NaNO_2 при 20°C в кількості 2% скорочує індукційний період гідратації трикальцієвого силікату з 7 год. до 20 хв. Дія NaNO_2 на кінетику

гідратації $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в початкові терміни подібна впливу, тепловологісної обробки, яка прискорює гідратацію аліту тільки після утворення зародків гідросилікатів. Результати наших дослідів підтверджують ці судження у разі використання NaNO_2 в поєднанні із мінеральною добавкою – центром кристалізації.

Щоб зменшити негативну дію CaCl_2 на арматуру, але використати його позитивний вплив на швидкість гідратації цементу, пропонується подальше дослідження комплексної добавки складу: $\text{CaCl}_2 - 0,5\%$; $\text{NaNO}_2 - 0,5\%$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5\%$; $\text{CFH} - 1,5\%$. В ній кожна із хімічних речовин підсилює дію іншої, в результаті портландцемент у присутності такої комплексної добавки показує стабільне нарощування міцності в усі терміни твердіння, а в першу добу приріст міцності складає 61% від цементу без добавок.

Отже, для підвищення швидкості гідратації портландцементу у початковій період і усунення негативного впливу хлориду на арматуру залізобетонних виробів доцільно використовувати хімічну добавку, яка включає хлорид кальцію, нітрит натрію і сульфат натрію у кількості 0,5% від маси цементу кожної речовини у поєднанні із спеціально підготовленою і певним способом обробленою затравкою – центру кристалізації.

5.2 Розробка способу приготування мінеральної добавки – центру кристалізації

Як свідчать попередні результати, в прискоренні твердіння портландцементу важливу роль відіграє мінеральна затравка – центр кристалізації.

Мінеральна добавка – попередньо гідратований цемент (CPH), виготовлялась шляхом твердіння цементного тіста при $\text{В/Ц} = 0,45$ протягом трьох місяців.

Оскільки мінеральну затравку отримували із задалегідь гідратованого цементу, то її піддавали подрібненню у кульовому млині. Щоб визначити

вплив тонкості помелу на процес структуроутворення і швидкість набору міцності помел здійснювали у сухому і водному стані протягом 2, 4, 6 год.

Гранулометричний склад добавки визначався просіюванням на ситах № 016, № 008, № 005. Екстристовували 3 фракції: 0,16 – 0,08; 0,08 – 0,05 і менше ніж 0,05 мм.

Тонкість помелу оцінювали за залишком на ситах № 008 і № 005, який складав відповідно при 2-х годинному помелі 13,9 і 29,2%, при 4-х годинах 4,9 і 27,4%, а при 6 годинах – 0,0 і 6,5%.

Кількість мінеральної затратки змінювалась: 1,5; 3,0; 4,5% від маси цементу.

Гідратований портландцемент вміщував 31,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що було визначено титруванням соляною кислотою. Така велика кількість гідроксиду кальцію штучно вноситься в дослідний цемент до початку гідратації, тому він безумовно впливатиме на кінетику процесу структуроутворення. Для зменшення кількості введеного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в водну суспензію затратки додавали розчин соляної кислоти із розрахунку нейтралізації 30, 60 і 90% гідроксиду кальцію, тим самим у системі збільшувався вміст CaCl_2 , який утворився під час нейтралізації.

Для виявлення ролі мінеральної затратки (CPH) провели трьохфакторний експеримент, який наведений у таблиці 5.2.

Змінні фактори:

X_1 – вміст CPH, %: 1,5; 3,0; 4,5;

X_2 – тривалість помелу CPH, год: 2; 4; 6;

X_3 – ступінь нейтралізації CPH, %: 30; 60; 90.

Таблиця 5.2

Трьохфакторний експеримент для виявлення ролі СРН у цементному тісті

№ досліджу	Рівні зміни їх факторів			Чисельні значення змінних факторів		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1	+1	+1	+1	4,5		
2	-1	+1	+1	1,5		
3	+1	-1	+1	4,5		
4	-1	-1	+1	1,5		
5	+1	+1	-1	4,5		
6	-1	+1	-1	1,5		
7	+1	-1	-1	4,5		
8	-1	-1	-1	1,5		
9	+1	0	0	4,5		
10	-1	0	0	1,5		
11	0	+1	0	3,0		
12	0	-1	0	3,0		
13	0	0	+1	3,0		
14	0	0	-1	3,0		
15	0	0	0	3,0		
16	0	0	0	3,0		
17	0	0	0	3,0	4	60

5.2.1 Залежність термінів тужавлення портландцементу від вмісту СРН, тривалості помелу СРН, ступеня нейтралізації СРН

Початок тужавлення ПЦ

Згідно математичного планування експерименту рівняння має вигляд:

$$Y_{\text{мц.}} = 161,996 - 17,24X_1 + 4X_2 + 1,5X_3 - 9,682X_1^2 - 39,682X_2^2 + 17,818X_3^2 - 0,625X_1X_2 - 6,875X_1X_3 - 4,375X_2X_3;$$

$$F_p < F_{(15,5;19,3)}$$

На рис. 5.1, 5.2, 5.3 показана залежність початку термінів тужавлення ПЦ від вмісту СРН, тривалості помелу СРН, ступеня нейтралізації СРН на трьох рівнях: максимальному, нульовому, мінімальному.

Аналіз графіків показує, що найбільший вплив на початок терміну тужавлення портландцементу на всіх рівнях експерименту чинить вміст СРН і тривалість помелу СРН, в меншій мірі – ступінь нейтралізації гідратованого цементу.

Кінець тужавлення ПЦ

Згідно математичного планування експерименту рівняння має вигляд:

$$Y_{\text{міц}} = 208,553 - 22X_1 + 9X_2 + X_3 + 6,188X_1^2 - 48,812X_2^2 + 21,188X_3^2 - 6,25X_1X_3;$$

$$F_p < F_T (19,1 < 19,3)$$

На рис. 5.4, 5.5, 5.6 зображено залежність кінця терміну тужавлення від аналогічних змінних факторів, які наведені вище.

Аналіз графіків показує, що найбільший вплив на кінець терміну тужавлення портландцементу на всіх рівнях експерименту чинить вміст СРН і тривалість помелу СРН, в меншій мірі – ступінь нейтралізації гідратованого цементу.

5.2.2 Залежність міцності портландцементу від тривалості помелу СРН, вмісту та ступеня нейтралізації СРН в 1 добовому віці

Згідно математичного планування експерименту рівняння має вигляд:

$$Y_{\text{міц}} = 43,968 - 0,67X_1 - 1,52X_2 + 0,55X_3 - 5,848X_1^2 + 7,002X_2^2 + 3,552X_3^2 - 3,363X_1X_2 - 1,713X_1X_3 - 1,638X_2X_3;$$

$$F_p < F_T (18,9 < 19,3)$$

Рисунки 5.7, 5.8, 5.9 розкривають залежність міцності ПЦ від тривалості помелу, вмісту, ступеня нейтралізації СРН в 1 добовому віці на трьох рівнях факторів.

Аналіз графіків показує, що найбільший вплив на міцність портландцементу чинить вміст СРН і в меншій мірі – тривалість помелу гідратованого цементу.

При знаходженні факторів на максимальному рівні найбільша міцність ПЦ отримана при вмісті СРН – 2,25%, тривалості помелу СРН – 2 год, ступені нейтралізації СРН – 30%.

При знаходженні факторів на основному рівні, найбільша міцність цементу отримана при вмісті СРН – 3%, тривалості помелу СРН – 2 год, ступені нейтралізації – 30, 90%.

При знаходженні факторів на мінімальному рівні, найбільша міцність портландцементу отримана при вмісті СРН – 3,75%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації – 90%.

Результати проведених випробувань на міцність представлені в таблиці 5.3.

5.2.3 Вплив змінних факторів експерименту на міцність портландцементу в 2^х добовому віці

Згідно математичного планування експерименту рівняння має вигляд.

$$Y_{\text{міц}} = 62,393 - 1,15X_1 + 2X_2 - 0,2X_3 - 5,011X_1^2 + 0,339X_2^2 + 3,939X_3^2 - 0,35X_1X_2 - 1,275X_1X_3 - 0,1X_2X_3;$$
$$F_p < F_T (18,1 < 19,5)$$

Вплив змінних факторів експерименту на міцність портландцементу в 2^х добовому віці інтерпретовано на рис. 5.10, 5.11, 5.12.

Аналіз графіків показує, що найбільший вплив на міцність портландцементу чинить вміст СРН і в меншій мірі – ступінь нейтралізації гідратованого цементу.

При знаходженні факторів на максимальному рівні, найбільша міцність цементу отримана при вмісті СРН – 2,25 і 3%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації СРН – 30%.

При знаходженні факторів на середньому рівні, найбільша міцність ПЦ отримана при вмісті СРН – 3%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації – 30 і 90%.

При знаходженні факторів на мінімальному рівні, найбільша міцність портландцементу отримана при вмісті СРН – 3%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації – 90%.

Характеристики міцності одержаних зразків (термін твердіння – 2 доби) наведено в таблиці 5.4.

5.2.4 Залежність міцності ПЦ від вмісту СРН, тривалості помелу і ступеня нейтралізації СРН в 7 добовому віці

Згідно математичного планування експерименту рівняння має вигляд:

$$Y_{\text{міц.}} = 72,063 - 4,67X_1 + 2,98X_2 - 1,35X_3 - 3,953X_1^2 + 4,797X_2^2 + 3,247X_3^2 + 4,163X_1X_2 + 0,438X_1X_3 + 1,263X_2X_3;$$
$$F_p < F_T (18,9 < 19,3)$$

Залежність міцності ПЦ від вмісту СРН, тривалості помелу і ступеня нейтралізації гідратованого цементу в 7 добовому віці показано на рисунках 5.13-5.15.

Аналіз графіків показує, що найбільший вплив на міцність портландцементу чинить вміст СРН і в меншій мірі – тривалість помелу СРН.

При знаходженні факторів на максимальному рівні, найбільша міцність ПЦ отримана при вмісті СРН – 3%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації СРН – 90%.

При знаходженні факторів на основному рівні, найбільша міцність портландцементу отримана при вмісті СРН – 2,25%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації – 30%.

При знаходженні факторів на мінімальному рівні, найбільша міцність цементу отримана при вмісті СРН – 1,5%, тривалості помелу СРН – 2 год, ступені нейтралізації – 30%.

Результати проведення випробувань на міцність цементу в 7 добовому віці представлені в таблиці 5.5.

5.2.5 Вплив мінеральної затравки на міцність цементу через 28 діб твердіння

Згідно математичного планування експерименту рівняння має вигляд:

$$Y_{\text{міц.}} = 89,4 - 0,55X_1 + 2,46X_2 + 0,52X_3 - 6,413X_1^2 + 4,637X_2^2 + 1,537X_3^2 + 2,338X_1X_2 + 9,363X_1X_3 - 0,138X_2X_3;$$
$$F_p < F_T (19,0 < 19,3)$$

Рис. 5.16, 5.17, 5.18 допомагають зрозуміти вплив змінних факторів на міцність цементу через 28 діб твердіння.

Аналіз графіків показує, що найбільший вплив на міцність портландцементу чинить вміст СРН і в меншій мірі – ступінь нейтралізації гідратованого цементу.

При знаходженні факторів на максимальному рівні, найбільша міцність ПЦ отримана при вмісті СРН – 4,5%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації гідратованого цементу – 90%.

При знаходженні факторів на середньому рівні, найбільша міцність цементу отримана при вмісті СРН – 3%, тривалості помелу СРН – 6 год.

При знаходженні факторів на мінімальному рівні, найбільша міцність ПЦ отримана при вмісті СРН – 1,5%, тривалості помелу СРН – 6 год, ступені нейтралізації – 30%.

Характеристики міцності одержаних зразків (термін твердіння – 28 діб) наведено в таблиці 5.6.

5.2.6 Середні значення міцності та терміни тужавлення портландцементу

Отже, зведені результати проведених випробувань наведені в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Середні значення міцності та терміни тужавлення портландцементу у присутності комплексної добавки

№ досліджу	X ₁	X ₂	X ₃	Терміни тужавлення, год./хв.		Міцність, МПа			
				Поч.	Кін.	1 доба	2 доби	7 діб	28 діб
1	4,5	6	90	1 ³⁰	2 ³⁰	39,6	58,5	83,5	105
2	1,5	6	90	2 ²⁰	3 ³⁰	54,4	68,0	79,2	77,2
3	4,5	2	90	1 ³⁰	2 ¹⁰	55,0	59,7	59,8	96,3
4	1,5	2	90	2 ³⁰	3 ¹⁵	47,8	57,9	75,6	76,4
5	4,5	6	30	2 ⁰⁵	3 ⁰⁵	48,8	56,1	73,5	86,6
6	1,5	6	30	2 ⁴⁰	3 ⁴⁵	48,1	62,6	74,4	94,8
7	4,5	2	30	2 ⁰⁰	2 ⁴⁵	49,1	59,0	70,2	74,1
8	1,5	2	30	2 ²⁰	3 ²⁵	44,8	62,0	84,4	94,9

9	4,5	4	60	2^{16}	3^{45}	34,0	52,4	62,9	70,8
10	1,5	4	60	2^{34}	3^{55}	39,4	55,7	82,9	97,8
11	3	6	60	2^{30}	3^{00}	47,5	62,6	86,2	97,0
12	3	2	60	2^{05}	2^{50}	48,3	61,2	77,1	92,5
13	3	4	90	4^{00}	4^{55}	45,2	68,3	75,5	83,5
14	3	4	30	2^{30}	3^{15}	47,0	62,7	84,7	91,0
15	3	4	60	2^{20}	3^{05}	45,2	63,7	66,6	86,4
16	3	4	60	2^{30}	2^{04}	45,0	62,9	66,5	86,9
17	3	4	60	2^{25}	3^{10}	45,9	63,5	66,8	86,5
ПШ без добавок				3^{40}	4^{25}	29,8	51,0	84,5	84,4

Результати експерименту графічно зображені та інтерпретовані за допомогою діаграми – динаміки зміни міцності зразків з цементу залежно від змінних факторів (рис. 5.19).

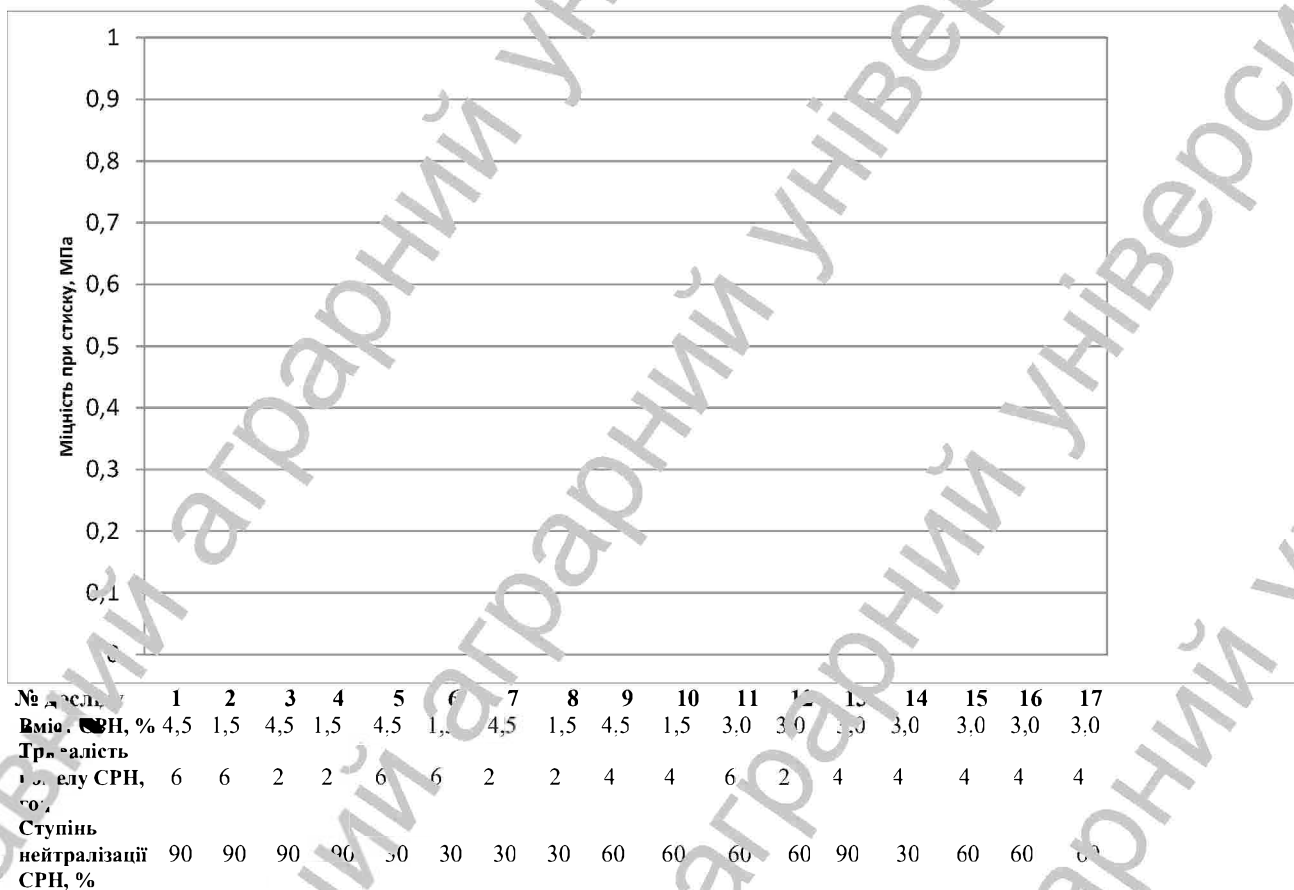


Рис. 5.19 Динаміка зміни міцності зразків з цементу залежно від змінних факторів експерименту

Аналіз одержаних результатів показує, що терміни тужавлення в усіх випадках скорочується порівняно із бездобавочним цементом, але це, на наш думку, – вплив хімічних реакцій, а не СРН. Більше ступінь нейтралізації гідроксиду кальцію, тим більше кількість хлориду кальцію, це й приводить до скорочення термінів тужавлення.

Вплив мінеральної затравки на міцність цементного кам'яно більш суттєвий. Вже в першу добу міцність порівняно із бездобавочним цементом складає від 150 до 180%. Залежність швидкості наростання міцності від ступеню нейтралізації не суттєва, хоча різко змінюється в системах концентрації CaCl_2 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

З літературних джерел відомо, що гідроксид кальцію не впливає безпосередньо на ближню коагуляцію цементного розчину, так як із збільшенням

кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при повторних вимішуваннях реагуючого цементу терміни тужавлення повинні прискоритися, а цього не відбувається [15]. Концентрація іонів вапна в дифузних шарах досягає максимуму ще задовго до початку тужавлення у зв'язку малою його розчинністю у воді, тому $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не може відігравати визначну роль у процесі, що розглядається [9], з іншого боку, існують повідомлення [16], що $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відіграє значну роль у гідратації аліту. Якщо ступінь гідратації C_3S у воді становить 26,5% то в розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 49,5%, тобто відносна зміна ступеню гідратації C_3S може бути і при насиченні рідкої фази скоридами, що входять в склад самого цементу.

У зв'язку з прискоренням твердіння цементу у першу добу можна віднести як до збільшення кількості CaCl_2 , так й до наявності гідроксиду кальцію.

Динаміка зміни міцності у наступні терміни дещо змінюється. Швидкість зростання міцності гальмується в зразках з високою ододобовою міцністю і, навпаки, прискорюється там де у першу добу була досить низькою. Це можна пояснити тим, що при швидкому структуроутворенні виникає структура з дефектами, яка з часом поступово упорядковується.

У 7 добовому віці міцності зразків більш-менш вирівнюються, а через 28 діб твердіння спостерігається дуже високі міцності у деяких зразках, особливо при ступені нейтралізації добавки 60 і 90%.

Як вже зазначалося, збільшення ступеню нейтралізації викликає збільшення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у твердіючій системі, а це небезпечно з точки зору корозії арматури. Тому доцільно рекомендувати наступні технічні характеристики затравки (СРН): вміст від маси цементу – 3,0%; тривалість мокрого помещу – 4-6 год; ступінь нейтралізації заздалегідь гідратованого цементу – 60%.

5.3 Визначення температури твердіння цементного тіста при екзотермічних процесах

Тепловиділення або екзотермія бетону є наслідком гідратації структуроутворення цементного каменю. Гідратація цементу супроводжується виділенням тепла, що може бути встановлено по зміні температури цементного тіста за допомогою спеціалізовано виготовленого “приладу-термосу”.

Постановка задачі

Роль різних стадій твердіння цементів в забезпеченні необхідних властивостей бетонів різного призначення велика. У цей період з найбільшою швидкістю та інтенсивністю відбуваються основні реакції гідратації клінкерних мінералів, формується структура цементного каменю і контакти зла із заповнювачем, розвиваються явища, які супроводжують твердіння, – тепловиділення, контракція, усадка тощо [1].

Усе це зумовлює необхідність поглибленого вивчення процесів твердіння на різних стадіях залежно від багатьох рецептурних, технологічних та кліматичних чинників з метою визначення можливостей забезпечення заданих властивостей бетонів.

Аналіз досліджень

Одним із головних наслідків процесів твердіння цементу в бетоні є тепловиділення (екзотермія). Тепловиділення – інтегральний вираз елементарних реакцій, змочування, хімічних реакцій, кристалізації новоутворень тощо.

Для цементів, які тверднуть, тепловиділення має екзотермічний характер. Його прийнято характеризувати двома показниками – швидкістю й повнотою, які залежать від багатьох чинників. Найважливіші з них: хімічний і мінеральний склад цементів, склад бетону, вид і концентрація домішок, які вводяться, масивність виробів і конструкцій, температура довкілля тощо.

Дослідження дали змогу встановити, що формування власного термонапруженого стану в бетонних виробх і конструкціях викликане особливостями структуроутворення в матеріалі за наявності температурних впливів.

Час формування температурної кривої нульових напружень може визначатися за часом утворення просторової кристалізаційної структури із гідросилікатів кальцію в шарі з найбільшим відставанням процесу гідратації.

Час утворення просторової кристалізації структури із гідросилікатів кальцію може бути визначений за часом найбільшої інтенсивності тепловиділення цементу за його гідратації.

Зв'язок інтенсивності тепловиділення із структуроутворенням був підтверджений дослідженнями процесів екзотермії цементу в термосному калориметрі і виконанням робіт за допомогою електронного мікроскопа [35].

Склад цементу значно впливає на процеси гідратації і тепловиділення, причому істотна (значна) роль відводиться основності цементів, пониження якої приводить до підвищення температурної сприйнятливості.

Отримані показники температур твердіння цементного тіста наведено у табличній формі (таблиця 5.8). На основі цих результатів побудовано графіки впливу змінних факторів експерименту на температуру твердіння цементу при екзотермічних процесах (рис. 5.20, рис. 5.21).

Отже може зробити висновок, що зі зростанням температури твердіння закономірно зростає інтенсивність і повнота перебігу реакцій гідратації для усіх цементів, які досліджувались.

Особливої різниці впливу вмісту C_3H , тривалості помелу гідратованого цементу та ступеня нейтралізації C_3P на температуру твердіння не виявлено. Помітно, що у всіх дослідах температура поступово підвищується на 3-4°C, досягає максимуму приблизно на 10, 11, 12 годинах твердіння, після чого іде на спад. Максимальні значення температур (55°C) отримано у дослідах №10, 11, 12 на 10 та 11 годинах твердіння.

Вивчення тепловиділення при гідратації портландцементу різноманітного мінералогічного складу підтвердило, що найбільш термічними мінералами в цементі є C_3S і C_2A , причому C_4AF уповільнює тепловиділення інших мінералів.

Слід відмітити, що тепловиділення портландцементу знаходиться в прямій залежності від швидкості його гідратації. Тому підвищення питомої поверхні цементу, застосування добавок-прискорювачів твердіння сприяють прискоренню тепловиділення. Відразу після замішування порошку цементу водою починається виділення тепла, котре спочатку зменшується, потім знову починає зростати у відповідності з переривчастим характером гідратації портландцементу.

РОЗДІЛ 6

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

6.1. Загальні вимоги охорони праці у будівельному виробництві

Організація та виконання робіт, пов'язаних із виготовленням, укладанням та прискореним твердінням бетону, повинні відповідати вимогам чинного законодавства України, а саме:

- Закону України «Про охорону праці» від 14.10.1992 р. №2694-XII;
- Кодексу цивільного захисту України від 02.10.2012 р. №5403-VI;
- ДБН А.1.2-9:2009 «Охорона праці і промислова безпека у будівництві»;
- Правил пожежної безпеки в Україні (НАПБ А.01.001-2014).

Забезпечення безпечних умов праці персоналу, що здійснює енергозберігаюче прискорення твердіння бетону, повинно бути інтегрованим у систему управління охороною праці підприємства (СУОП), яка включає:

- ідентифікацію небезпечних факторів;
- оцінку ризиків;
- планування профілактичних заходів;
- контроль технічного стану обладнання;
- навчання та інструктаж персоналу (НПАОП 0.00-4.2¹-04).

Особливу увагу необхідно приділяти умовам праці під час робіт, що супроводжуються підвищеною температурою, вологою, використанням електротермічного обладнання та хімічних компонентів, які впливають на швидкість гідратації цементу.

6.2. Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів

Під час енергозберігаючого прискорення твердіння бетону можливий вплив низки небезпечних виробничих факторів відповідно до [34].

Ідентифіковано такі групи:

6.2.1. Фізичні фактори

1. Підвищена температура нагрівальних елементів
Джерело: кабельні системи низькотемпературного прогріву,

інфрачервоні нагрівальні модулі, теплоізоляція і термоковдри.
Ризики: опіки I–II ст., займання теплоізоляції при порушенні режиму.

2. Електричний струм

Джерело: трансформатори прогріву, гнучкі гріючі кабелі, датчики температури.

Ризики: ураження електричним струмом при пошкодженні ізоляції.

3. Підвищена вологість і конденсація

Сприяє корозії обладнання та підвищує електричну небезпеку.

4. Мікроклімат виробничої зони

Різкі перепади температур можуть викликати загальне переохолодження або перегрів організму.

6.2.2. Хімічні фактори

- компоненти бетонної суміші (цементний пил, лужні розчини);
- хімічні добавки (прискорювачі твердіння, пластифікатори, антикристалізатори)

Ризики: ураження шкіри, подразнення слизових оболонок, алергічні реакції.

6.2.3. Механічні фактори

- рухомі частини механізмів (віброустановок, міксерів, бетононасосів);
- падіння на площині або з висоти;
- обвалювання бетонної суміші при нестійкому опалубному обладнанні.

6.2.4. Пожежовибухонебезпечні фактори

Підвищені температури, силові електричні кабелі та горючі теплоізоляційні матеріали утворюють потенційну пожежну небезпеку.

6.3. Оцінка ризиків за методом «Можливість–Наслідки» (Risk Matrix) згідно [35].

Таблиця 6.1 Оцінка ризиків за методом

Небезпечний фактор	Можливість виникнення	Наслідки	Рівень ризиків
Ураження електричним струмом	Середня	Тяжкі	Високий
Опіки від нагрівальних елементів	Висока	Середні	Високий
Пожежа при порушенні температурного режиму	Низька	Тяжкі	Середній
Подразнення від цементу та добавок	Висока	Низькі	Середній
Падіння при переміщенні матеріалів	Середня	Середні	Середній
Негерметизація кабелів	Низька	Тяжкі	Середній

6.4. Заходи забезпечення безпеки під час виконання робіт

6.4.1. Електробезпека

Вимоги регламентуються: [36], [37].

Необхідно забезпечити:

1. Роботу лише з низьковольтними системами прогріву (до 42 В).
2. Регулярний контроль опору ізоляції кабелів.
3. Заборону контакту кабелів з вологою.
4. Застосування УЗО та автоматичних вимикачів.
5. Проведення щорічних замірів опору заземлення.

6.4.2. Пожежна безпека

Відповідно до НАПБ А.01.001-2014:

- організувати вогнегасники порошкового типу на кожній ділянці;
- впорядкувати схему евакуації;
- заборонити монтаж систем нагріву без термостабілізаторів і датчиків

перегріву;

– використання термоізоляції, що відповідає Г1–Г2.

6.4.3. Засоби індивідуального захисту

- діелектричними рукавицями та калошами;
- окулярами та респіраторами класу FFP2;
- костюмами з вогнестійким просоченням;
- захисними рукавицями для роботи з цементам;
- касками та сигнальними жилетами

6.4.4. Безпечна організація робочого місця

1. Організація майданчика згідно з ДБН А.3.2-2:2009
2. Освітленість робочої зони не менше 50 лк (ДСТУ EN 12464-1).
3. Забезпечення вентиляції при роботі з хімічними добавками.
4. Укладання кабелів у захисні гофротруби
5. Фіксація нагріваних елементів для уникнення їх зсуву.

6.5 Екологічна безпека та захист довкілля

Під час реалізації енергозберігаючого способу прискорення твердіння бетону слід дотримуватися вимог:

- Закону України «Про охорону навколишнього природного середовища»;
- ДСТУ ISO 14001:2015;
- ДБН Б.1.2-12:2008 «Система екологічних вимог».

Можливі негативні впливи:

- локальне підвищення температури повітря;
- побутові та виробничі відходи бетонної суміші;
- забруднення ґрунту розчинами.

Заходи мінімізації:

- повторне використання теплоізоляційних елементів;
- збір і відведення технологічної води;
- використання хімічних добавок з низьким вмістом токсичних компонентів;
- збирання тари та інструменту в спеціальних місцях.

6.6. Охорона праці на етапі експериментальних досліджень

У разі виконання лабораторних або дослідних робіт у лабораторії будівельних матеріалів необхідно керуватися:

- НПАОП 0.00-4.12-05 «Типове положення про навчання...»;
- НПАОП 0.00-1.28-16 «Правила охорони праці під час роботи з інструментом»;
- ДСТУ 4500-2:2005 «Безпека лабораторій».

Під час експериментів слід забезпечити:

- наявності висяжної шафи;
- контроль температури нагріву з точністю $\pm 2^{\circ}\text{C}$;
- роботи лише у ЗІЗ;
- заборону використання несправного електрообладнання;
- ведення журналу безпеки.

6.7. Висновки щодо охорони праці та безпеки життєдіяльності

Енергозберігаючий спосіб прискорення твердіння бетону у початковий період має підвищені ризики, пов'язані з електробезпекою, нагрівальними елементами та дією хімічних реагентів. Проведена ідентифікація та оцінка ризиків засвідчує, що при впровадженні комплексу організаційних, технічних і санітарно-гігієнічних заходів рівень небезпеки може бути знижений до допустимого. Система забезпечення охорони праці повинна базуватися на регламентованих нормативних документах, застосуванні ЗІЗ, належному технічному стані обладнання та професійній компетентності персоналу.

Таким чином, запропонований спосіб прискорення твердіння бетону є безпечним за умов дотримання вимог законодавства, правил експлуатації електротехнічних систем та належного виробничого контролю.

РОЗДІЛ 7 ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1. Поєднання комплексної хімічної добавки із вискодисперсною мінеральною затравкою (CPH) підвищує міцність цементного каменю порівняно із бездобавочним портландцементом вже в першу добу в 1,6 разів.

2. Рекомендований склад комплексної хімічної добавки:

CaCl_2 – 0,5%, NaNO_2 – 0,5%; Na_2SO_4 – 0,5%; CPH – 3%.

Тривалість чомелу CPH – 6 год; ступінь нейтралізації гідратованого цементу – 60%.

Нейтралізація лужного середовища CPH проводиться соляною кислотою.

3. Нормальна густина цементного тіста: 254%.

4. Терміни тужавлення, год/хв:

початок – 2:30, кінець – 3:00.

5. Міцність при стиску, МПа:

1 доба – 47,5; 7 діб – 86,2;

2 доби – 62,6; 28 діб – 97,0.

Згідно [33] максимально допустимий вміст хлоридів в бетоні для неармованих конструкцій складає 1% від маси цементу.

Отже, розроблений склад комплексної хімічної добавки у складі бетону можна використовувати для виготовлення бетонних неармованих виробів та конструкцій.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рубан А. М. Технологія бетону і будівельних матеріалів. Харків: ХНУБА, 2019. 340 с.
2. Ключник О. І. Бетони та цементних і композиційних в'язучих: технологія та властивості. Дніпро: ДБГЗ, 2019. 228 с.
3. Дворкін, Л. І., Дворкін, О. Л. Будівельні матеріали: властивості та технології. Київ: Основа, 2017. 512 с.
4. Краєвський, В. К., Гулевський, В. А. Бетонні та залізобетонні конструкції: сучасні технології виготовлення. Київ: Сполом, 2018. 304 с.
5. Каравач, В. І. Модифіковані бетони: властивості та технології. Київ: Ліра-К, 2021. 280 с.
6. Хирков І.Н. Технологія бетонів та будівельних композитів. К.: Освіта України, 2016.
7. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. – McGraw-Hill, 2014.
8. Neville A.M. Properties of Concrete. Pearson, 2011.
9. Гоц В. В., Бойко І. В. Технологія будівельних матеріалів. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2018. 352 с.
10. Жданов В. А. Бетонознавство: сучасні підходи та технології. Харків: ХНУБА, 2017. 296 с.
11. Осадчий В. І. Модифіковані та спеціальні бетони. Київ: Ліра-К, 2021. 260 с.
12. Ільченко В. В., Потапенко О. С. Технологія бетонів і розчинів. Дніпро: ПДАБА, 2019. 284 с.
13. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 Будівельні матеріали. Додатки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови (EN 934-2:2008, NEQ)
14. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 Будівельні матеріали. Додатки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови.

15. Шиманський, В. М. Енергоефективні режими твердіння дрібнозернистого бетону. *Будівельні матеріали і технології*, 2017, №2, с. 44 – 49.
16. Глушко О. Л. Вплив низькотемпературної теплової обробки на початкову міцність важкого бетону. *Ресурсоекономні матеріали та конструкції*, 2018, №35, с. 51 – 56.
17. Корякін, А. В. Зниження енерговитрат при виробництві залізобетонних виробів методом низькотемпературної теплової обробки. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*, 2021, №1, с. 57–63.
18. Димеріт, І. М. Оптимізація температурних режимів теплової обробки бетонів для зменшення енерговитрат. *Східноєвропейський журнал передових технологій*, 2018, №5/6, с. 15–22.
19. Крикливий, А. С. Енергоощадні технології виробництва бетонів із прискореним твердінням. *Технологічні комплекси*, 2020, №2, с. 99–105.
20. Кравченко, О. О. Ефективні режими хімічної обробки бетонів у зимових умовах. *Вісник ОДАБА*, 2020, №79, с. 145–149.
21. ДСТУ Б.В.2.7-185:2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, ступеня тужавлення та рівномірності зміни об'єму.
22. ДСТУ Б.В.2.7-185:2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, ступеня тужавлення та рівномірності зміни об'єму. Частина 7. Методи відбору та підготовки проб цементу
23. ДСТУ Б.В.2.7-187:2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск.
24. ДСТУ EN 15501:2017 Метрологічні вимоги до неавтоматичних зважувальних приладів
25. ДСТУ 7523:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості
26. ДСТУ ISO 3696:2003 Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння (ISO 3696:1987, IDT).
27. ДСТУ Б.В.2.7-124-2004 Будівельні матеріали. Цемент для будівельних розчинів. Технічні умови. Зміна № 1

28. ДСТУ EN 197-2:2023 Цемент. Частина 2. Оцінювання та перевірка стабільності експлуатаційних характеристик (EN 197-2:2020, IDT)
29. ДСТУ 9183:2022 Цементи. Загальні технічні умови.
30. ДСТУ Б В.2.7-273:2011 Вода для бетонів і розчинів. Технічні умови (ГОСТ 23732-79, MOD)
31. ДСТУ ISO 6353-1:2012 Хімічні реактиви. Реактиви для хімічного аналізу. Частина 1. Загальні методи випробування (ISO 6353-1:1982, IDT)
32. ДБН В.1.2-14:2018 Загальні принципи забезпечення надійності та конструктивної безпеки будівель і споруд
33. ДСТУ Б В.2.6-145:2010 Конструкції будинків і споруд. Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні вимоги (ГОСТ 31324-2008, NEQ)
34. ДСТУ 2293:2014 Охорона праці. Терміни та визначення основних понять.
35. ДСТУ IEC/ISO 31010:2013 Керування ризиком. Методи загального оцінювання ризику (IEC/ISO 31010:2009, IDT)
36. ДСТУ Б А.2.2-13:2011 Система стандартів безпеки праці. Будівництво. Електробезпеність. Загальні вимоги (ГОСТ 12.1.013-78, MOD)
37. ДСТУ EN 60204-1:2019 Безпеність машин. Електрообладнання машин. Частина 1. Загальні вимоги (EN 60204-1:2018, IDT; IEC 60204-1:2016, MOD)