

Український державний університет залізничного транспорту
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КАЛЮЖНА Олена Вячеславівна

УДК 691.32

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПІДВИЩЕННЯ РАННЬОЇ МІЦНОСТІ БЕТОНУ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ
ШПАЛ КОМПЛЕКСНИМИ ДОБАВКАМИ**

192 Будівництво та цивільна інженерія
19 Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання чужих
ідей, результатів і текстів мають посилання на відповідне джерело



О.В. Калюжна

Науковий керівник

Плугін Андрій Аркадійович,
доктор технічних наук, професор

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Калюжна Олена Вячеславівна. Підвищення ранньої міцності бетону залізобетонних шпал комплексними добавками. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія (19 Архітектура та будівництво). Український державний університет залізничного транспорту Міністерства освіти і науки України, Харків, 2021.

Дисертація виконана на кафедрі будівельних матеріалів, конструкцій та споруд і кафедрі залізничної колії і транспортних споруд Українського державного університету залізничного транспорту і складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку із 154 використаних джерел, додатків.

У *вступі* наведено загальну характеристику роботи, зокрема, доведено актуальність обраної теми, показано її зв'язок з науковими програмами та планами, сформульовано мету, об'єкт і предмет, завдання досліджень, викладено положення наукової новизни, обґрунтовано достовірність і практичне значення отриманих результатів, наведено дані про їх апробацію. Виробництво залізобетонних шпал є дуже ресурсоенергоємним через високу проектну міцність бетону та, особливо, необхідність швидкого отримання передаточної міцності 32 МПа, тому пошук і обґрунтування застосування комплексних добавок, які забезпечують високу ранню міцність бетону за природного або малопрогрівного режимів твердіння, є актуальним завданням. Актуальність підкреслюється виконанням досліджень у складі держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України. *Метою дослідження* є обґрунтування виробництва попередньо напружених залізобетонних шпал з режимами твердіння природним або малопрогрівним за рахунок застосування комплексних добавок, що не спричиняють корозійного впливу на сталеву арматуру. *Предмет дослідження* – бетон залізобетонних шпал з добавками суперпластифікаторів полікарбоксилатів, прискорювачів електролітів та дисперсії гідросилікатів кальцію, об'єкт дослідження – ранні стадії процесу

твердіння та формування ранньої міцності цього бетону. Результати досліджень апробовані на 4-х міжнародних конференціях у 2019-21 рр. та опубліковані у 7 роботах, у т.ч. 2 статтях у фахових виданнях України, 2 статтях у виданнях, що індексуються НМБД Scopus, 1 статті у закордонному виданні.

Розділ 1 містить результати аналітичного огляду сучасних уявлень з отримання високої ранньої міцності бетону. Розглянуто особливості конструкції і технології виробництва залізобетонних шпал, способи прискорення твердіння бетону за рахунок застосування оптимальних складів бетону та хімічних добавок, способи визначення складу бетону, добавки суперпластифікатори та комплексні добавки суперпластифікаторів та прискорювачів, обмеження на застосування добавок в бетони, шляхи підвищення ранньої міцності бетону залізобетонних шпал. За результатами аналітичного огляду висунуто робочу гіпотезу, яка полягала у підвищенні ранньої міцності бетону за рахунок застосування бетону оптимального складу з комплексною добавкою суперпластифікатора полікарбоксилата і прискорювача, що не спричиняє корозійного впливу на арматуру, - дисперсії гідросилікатів кальцію як кристалічної затравки для швидкого утворення кристалогідратів.

Для досягнення мети і доведення гіпотези було висунуто такі завдання досліджень: уточнити електроповерхневі властивості складових цементного каменю та бетону з добавками; вивчити особливості молекулярної структури добавок суперпластифікаторів і уточненити механізм їх впливу на ранню міцність цементного каменю і бетону; виконати термодинамічний аналіз можливості утворення із C_3A і добавок-електролітів кристалогідратів, що мають позитивний поверхневий заряд і сприяють утворенню додаткової кількості електрогетерогенних контактів у ранні терміни твердіння; виконати стехіометричні розрахунки і визначити безпечну кількість добавок-електролітів, яка буде зв'язана у кристалогідратах, та виконати термодинамічний аналіз стійкості кристалогідратів; вивчити механізм впливу комплексної добавки суперпластифікаторів, електролітів та дисперсії

гідросилікатів кальцію на ранню міцність і структуру цементного каменю та бетону, виконати електронно-мікроскопічні дослідження структури; виконати експериментальні дослідження впливу суперпластифікаторів і комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал; виконати фізико-хімічні дослідження фазового складу продуктів гідратації цементу з добавками; виконати потенціодинамічні та мікроскопічні дослідження впливу добавок на корозійний стан сталеві арматури в бетоні; розробити і впровадити рекомендації із застосування комплексних добавок в бетон залізобетонних шпал, визначити економічну ефективність; впровадити результати досліджень у навчальний процес.

У розділі 2 наведено матеріали і методи досліджень. Для виготовлення дослідних зразків застосовували щебінь гранітний, пісок кварцовий, портландцемент ПЦ I-500Н, добавки: суперпластифікатори полікарбоксилати різних виробників, прискорювачі електроліти нітрат і хлорид кальцію, дисперсію гідросилікатів кальцію, а також вискоміцний низьковуглецевий дріт діаметром 3 мм для армування попередньо напруженого залізобетону.

Фізичні властивості матеріалів для бетону визначали стандартними методами, фракційний склад цементів - за допомогою аналізатора розміру частинок Malvern ZetaSizer. Легкоукладальність бетонних сумішей та фізико-механічні властивості бетону визначали стандартними методами. Можливість утворення продуктів гідратації цементу з добавками досліджували термодинамічним методом, склад продуктів гідратації за допомогою фізико-хімічних методів - рентгенофазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії. Гранічний корозійно безпечний вміст добавок електролітів визначали шляхом стехіометричних розрахунків. Вплив добавок на корозійний стан сталеві арматури в бетоні досліджували потенціодинамічними методами. Достовірність результатів досліджень забезпечена коректним застосуванням і метрологічним забезпеченням стандартних та оригінальних методів випробувань та досліджень, застосуванням незалежних методів досліджень, повторюваністю результатів

випробувань, їх статистичною обробкою, узгодженістю результатів експериментальних і теоретичних досліджень.

Розділ 3 містить теоретичне обґрунтування підвищення ранньої міцності бетону залізобетонних шпал комплексною добавкою. Визначено електроповерхневі потенціали та заряди основних складових цементного каменю та бетону, досліджено механізми впливу добавок суперпластифікаторів, прискорювачів твердіння електролітів та дисперсії гідросилікатів кальцію на ранню міцність бетону

У розділі 4 наведені результати експериментальних досліджень з підвищення ранньої міцності бетону залізобетонних шпал комплексною добавкою. Досліджено вплив добавок суперпластифікаторів полікарбосилатів, комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал, виконано фізико-хімічні дослідження цементного каменю з добавками, електронно-мікроскопічні дослідження його структури, потенціодинамічні та мікроскопічні дослідження корозійного стану сталевий арматури в бетоні з добавками.

В результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень отримано нові наукові результати. Зокрема, розвинуто уявлення про електроповерхневі властивості та взаємодії під час твердіння портландцементу з добавками, зокрема, такі положення: інтегральний рівноважний електроповерхневий потенціал граніту дорівнює мінус 0,89, проте ділянки його поверхні можуть мати як негативний (кварц, ортолклас), так і позитивний (біотит) заряд; пластифікуючий ефект аніонних ПАР обумовлений їх вибірковою адсорбцією на позитивно заряджених ділянках поверхні зерен цементу (C_3A) та заповнювачів: лігносульфонати через незначну кількість груп SO_3^- нейтралізують заряд C_3A та мають середньоластифікуючий ефект, меламінформальдегіди та нафталінформальдегіди через значну кількість груп SO_3^- перезаряджають C_3A і мають сильноластифікуючий ефект, полікарбосилати через значну кількість функціональних груп CO_2^- або PO_3^{2-} та довгих вуглеводневих радикалів забезпечують перезарядження C_3A , підсилене стеричним ефектом, тому мають найбільший пластифікуючий

(водоредукуючий) ефект; в результаті уведення нітрату та хлориду кальцію утворюються термодинамічно стійкі гідронітро- та гідрохлоралюмінати кальцію, кристалогідрати яких мають позитивний поверхневий заряд і утворюють додаткову кількість електрогетерогенних контактів у ранні терміни твердіння; безпечна кількість нітрату та хлориду кальцію визначається їх зв'язуванням алюмінатними фазами а, отже, вмістом C_3A у клінкері; найбільший прискорюючий ефект добавки дисперсії гідросилікатів кальцію з полікарбосилатом досягається за рахунок того, що площа поверхонь, від яких зростають кристалогідрати, збільшується за рахунок високодисперсних частинок ГСК, забезпечується більш швидке заповнення продуктами гідратації прошарків між частинками цементу та заповнювачів з утворенням електрогетерогенних контактів. Вперше отримано залежності ранньої міцності бетону шпал від різних сполучень і кількості добавок суперпластифікаторів полікарбосилатів, прискорювачів електролітів і дисперсії гідросилікатів кальцію за різних режимів твердіння, а також потенціодинамічні криві корозійного стану арматури у бетоні з цими добавками.

Розділ 5 містить інформацію щодо впровадження результатів досліджень у виробництві збірних залізобетонних конструкцій і будівельних композиційних матеріалів. Розроблено рекомендації із застосування добавок суперпластифікаторів полікарбосилатів та прискорювачів твердіння в бетон залізобетонних шпал. Розроблені засоби з підвищення ранньої міцності бетону застосовані для підвищення водостійкості композитів на основі мінеральних в'язучих комплексними добавками. Виконано оцінку економічної ефективності зменшення енергоємності виготовлення залізобетонних шпал за рахунок застосування хімічних добавок. Результати досліджень використано у навчальному процесі. Показано практичне значення отриманих результатів, яке полягає у забезпеченні зниження ресурсоенерговитрат під час виробництва залізобетонних шпал та інших збірних залізобетонних конструкцій і виробів без зниження показників їх якості та підтверджується впровадженням на підприємствах, а також у начальний процес.

У загальних висновках підсумовано виконання завдань досліджень і констатовано досягнення мети, а у додатках наведені додаткові матеріали.

Ключові слова: *бетон, добавки, твердіння, рання міцність, залізобетонна шпала.*

SUMMARY

Kaliuzhna Olena. Increasing the early strength of concrete reinforced concrete sleepers with complex additives. Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation of Doctor of Philosophy degree in Specialty 192 Construction and Civil Engineering (19 Architecture and Construction). Ukrainian State University of Railway Transport of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation was completed at the Department of Building Materials and Structures and the Department of Railway Tracks and Transport Structures of the Ukrainian State University of Railway Transport and consists of an introduction, five sections, general conclusions, a list of 154 used sources, and annexes.

A general description of the work was presented at the introduction, in particular, the relevance of the chosen topic was proved, the connection with scientific programs and plans was shown, the purpose, object and subject, research objectives was formulated, sets out the provisions of scientific novelty, substantiates the reliability and practical significance of the results, data on their approbation was given.

The production of reinforced concrete sleepers is very resource-intensive due to the high design strength of concrete and, especially, the need to quickly obtain a transfer strength of 32 MPa, so finding and justifying the use of complex additives that provide high early strength of concrete under natural or low-heat curing is an actual task. The relevance of the research is determined by the implementation of the research in the composition of the state budgetary research works of the Ministry of Education and Science of Ukraine. The purpose of the research is to develop the production of pre-stressed reinforced concrete sleepers with natural or low-temperature hardening conditions due to the use of complex additives that do not cause corrosion effects on the steel reinforcement. The subject of the research - concrete of concrete sleepers with additives of superplasticizers polycarboxylates, electrolytes accelerators, and dispersion of calcium hydroxylate; the research object -

early stages of the hardening process and formation of early strength of this concrete. The results of the research were approved at four international conferences in 2019-21 and published in seven papers, including two articles in the Ukrainian publications, two articles in the publications indexed by Scopus, one article in the foreign edition.

Section 1 contains the results of an analytical review of the modern concepts of obtaining a high early strength of concrete. The features of the design and technology of production of reinforced sleepers, ways to accelerate the hardening of concrete at the expense of using the optimum composition of the concrete and chemical additives, methods of determining the composition of the concrete, superplasticizer and complex superplasticizer and accelerator additives, limitations on the use of additives in concrete, ways to increase the early strength of the concrete of railway sleepers was investigated. As a result of the analytical review, a working hypothesis was developed which consisted in increasing early concrete durability by using the concrete of optimal composition with complex superplasticizer polycarboxylate additive and accelerator, which does not cause a corrosive effect on the reinforcement - dispersion of calcium hydroxylates as a crystalline seed for the rapid formation of crystalline hydrates.

In order to achieve the aim and to complete the hypothesis, the following research tasks were carried out: to clarify electro surface properties of cement stone components with additives; to investigate features of molecular structure of superplasticizer additives and to clarify the mechanism of their influence on the early strength of cement stone and concrete; to carry out thermodynamic analysis of the possibility of creating crystalline hydrates with C_3A and electrolyte additives having a positive surface charge and contributing to the formation of an additional number of electro heterogenic contacts in the early terms of hardening; to perform stoichiometric calculations and to determine the amount of electrolytic additives that will be connected in crystalline hydrates, and to perform thermodynamic analysis of the crystalline hydrates stability; to study the complex influence of superplasticizers, electrolytes and dispersion of calcium hydroxylates on the early strength and

structure of the cement stone and concrete; to carry out an electron-microscopic examination of the structure; to make experimental studies of the impact of superplasticizers and complex additives on the early strength of the concrete sleepers; to perform physical and chemical examination of the phase composition of hydration products of cement with additives; to perform potentiodynamic and microscopic examination of the influence of additives on the corrosion resistance of steel reinforcement in concrete; to develop and to implement recommendations on the use of complex additives in the concrete of concrete sleepers, to estimate economic efficiency; to implement the results of research in the educational process.

Section 2 contains the materials and methods of research. Gravel, quartz sand, Portland cement PC I-500N, additives were used for the manufacture of the studied samples: superplasticizers polycarboxylates of different manufacturers, accelerating electrolytes calcium nitrate and calcium chloride, dispersion of calcium hydroxylates as well as high-quality low-carbon dry material with the diameter of 3 mm for reinforcement of front-loaded silica concrete.

The physical properties of materials for concrete were determined by standard methods, the fractional composition of cement - using a particle size analyzer Malvern ZetaSizer. The efficiency of concrete mixes and physical and mechanical properties of concrete were determined by standard methods. The possibility of formation of hydration products of cement with additives was investigated by thermodynamic method, composition of hydration products using physical and chemical methods - X-ray phase analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy. Boundary corrosion-free amount of electrolyte additives was determined using stoichiometric calculations. The influence of additives on corrosion resistance of steel reinforcement in concrete was investigated by potentiostatic methods. Reliability of the results of the investigations was ensured by correct application and metrological support of standard and original methods of tests and investigations, use of independent research methods, repeatability of test results, their statistical processing, and compliance of experimental and theoretical results with each other.

Section 3 contains a theoretical explanation of how to increase the early strength of the concrete of concrete sleepers with a complex additive. The electrostatic and surface potentials and charges of the main cement stone and concrete components have been determined; the mechanisms of influence of superplasticizers, accelerators of electrolyte hardening, and dispersions of calcium hydroxylate on early concrete strength have been studied.

Section 4 contains the results of experimental studies on increasing the early strength of the concrete with the use of a complex additive. The influence of polycarboxylate superplasticizers and complex additives on the early strength of concrete sleepers has been investigated, physical and chemical examination of cement stone with additives, electron-microscopic examinations of its structure, potentiodynamic and microscopic examinations of corrosion state of steel reinforcement in concrete with additives has been carried out.

As a result of the carried-out theoretical and experimental investigations new scientific results were obtained. In particular, the concept of electro surface properties and interactions during the hardening of Portland cement with additives has been developed, including the following statements: Integral equilibrium electro surface potential of granite is minus 0.89, but plots of its surface can be both negative (quartz, orthoclase) and positive (biotite) charge; plasticizing effect of anionic Super active reagents is caused by their vibronic adsorption on positively charged grain surface areas of cement (C_3A) and the fillers: lignosulfonates through an insignificant number of groups SO_3^- neutralize the charge of C_3A and have a medium-plasticity effect, melaminein formaldehyde and naphthalenein formaldehyde through a significant number of groups SO_3^- recharge the C_3A and have a strongly plasticizing effect, polycarboxylates due to large number of functional groups CO_2^- or PO_3^{2-} and long carbohydrate radicals to ensure recharging C_3A , is supported by steric effect, that is why it has the greatest plasticizing (water-reducing) effect; As a result of nitrate and calcium chloride elimination thermodynamically stable calcium hydrochloride and calcium hydrochloraluminates are created, their crystalline hydrates have a positive surface charge and provide an additional number of electro

heterogenic contacts in the early terms of hardening; The safe quantity of calcium nitrate and chloride is determined by their connection with the aluminate phases and also, in the amount of C_3A at the clinker; the most accelerating effect of calcium hydroxylates dispersion additive with polycarboxylate is achieved due to the fact that HSC particles increase the surface area, on which crystallization of hydration products occurs and provides quick filling of spaces between cement particles and fillers with establishment of electro heterogenic contacts. For the first time, the dependence of early strength of concrete sleepers on various compounds and the number of additives of superplasticizers polycarboxylates has been obtained, accelerating electrolytes and dispersion of calcium hydroxylate at different hardening conditions, as well as potentiostatic curves of corrosion state of reinforcement bars in concrete with these additives.

Section 5 contains information on the implementation of the results of research in the production of precast concrete structures and building composites. Developed recommendations for the use of superplasticizer polycarboxylate additives and accelerators of hardening in the concrete of concrete sleepers. The developed means of increasing the early strength of concrete is used to increase the water-resistance of composites based on mineral nutrients with complex additives. We have assessed the economic efficiency of using chemical additives to reduce the energy intensity of the production of concrete sleepers. The results of the research have been used in the educational process. The practical value of the obtained results is shown, this means ensuring the reduction of resource-energy consumption during the production of high-voltage concrete sleepers and other precast constructions and products without reducing the indicators of their quality and is confirmed by implementation at enterprises, as well as in the management process.

The general conclusions that summarized the performance of the research tasks and state the achievement of the goal and additional materials are given in the annexes.

Keywords: *concrete, additives, hardening, early strength, concrete sleeper.*

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових виданнях та у виданнях, що включені до наукометричних баз:

1. Пługін А.А., Калюжна О.В., Борзяк О.С., Савченко О., Пługін О.А. Надшвидке отримання передаточної міцності бетону залізобетонних шпал за допомогою комплексних добавок. *Зб. наук. пр. Українського державного університету залізничного транспорту*, 197 (2021) 44-63.

Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз їх результатів.

2. Пługін А.А., Калюжна О.В., Бабій А.І., Пługін О.А., Овчинніков О.О. Підвищення ранньої міцності бетону залізобетонних шпал за допомогою добавок суперпластифікаторів. *Науковий вісник будівництва*, 3/105 (2021) 155-167.

Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень, обробка та аналіз їх результатів.

3. A.A. Plugin, O. Pluhin, O. Borziak, O. Kaliuzhna. The Influence of Storage Conditions on the Electric Conductivity of Concrete. *Materials Science Forum*, 968 (2019) 50-60. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.968.50

Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, побудова експериментальних залежностей та участь в аналізі їх результатів.

4. Plugin A.A., Pluhin O.A., Borziak O.S., Kaliuzhna O.V. The Mechanism of a Penetrative Action for Portland Cement-Based Waterproofing Compositions. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 47 (2020). DOI: 10.1007/978-3-030-27011-7_5

Особистий внесок здобувача: експериментальна перевірка гіпотези про механізм перенесення продуктів гідратації цементу з добавками у поровий простір бетону.

5. Plugin A., Iefimenko A., Borziak O., Gevorkyan E. and Kaliuzhna O. Effect of mineral additives to a gypsum wet deformation. *E3S Web of Conf.*, 280 (2021) 07003. DOI: 10.1051/e3sconf/202128007003.

Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях та аналізі їх результатів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Плугін А.А., Бабій А.І., Плугін О.А., Борзяк О.С., Калюжна О.В. Вплив умов зберігання на електропровідність бетону. *VI Міжнар. конфер. «Актуальні проблеми інженерної механіки»*, Одеса (2019) 320–324.

Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, побудова експериментальних залежностей та участь в аналізі їх результатів.

7. Борзяк О.С., Калюжна О.В., Плугін А.А. Вплив добавок-прискорювачів твердіння на захисні властивості бетону щодо сталевий арматури. *VIII Міжнар. наук.-практ. конфер. «Ефективні організаційно-технологічні рішення та енергозберігаючі технології в будівництві»*, Харків (2020).

Особистий внесок здобувача: проведення потенціодинамічних досліджень корозійного стану арматури в бетоні та аналіз їх результатів.

Публікації, що додатково відображають матеріали дисертації:

8. Калюжна О.В., Шевченко В.М., Белікова Н.В. Аналіз та контроль безвідмовної роботи контактної мережі. *Зб. наук. пр. Української державної академії залізничного транспорту*, 147 (2014) 139-142.

Особистий внесок здобувача: підбір та оброблення статистичних даних про відмови залізобетонних конструкцій на електрифікованих залізницях.

9. Заява на видачу патенту на винахід № а202008431 Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості / Плугін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Плугін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях з розробки складу в'язучого.

10. Заява на видачу патенту на корисну модель № u202008433 Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях з розробки складу в'язучого.

11. Заява на видачу патенту на корисну модель № u202008436 Гіпсове в'язуче підвищеної водостійкості / Пługін А.А., Єфіменко А.С., Геворкян Е.С., Борзяк О.С., Панченко С.В., Ватуля Г.Л., Пługін О.А., Суханова Ю.А., Калюжна О.В., Крикун О.П. – Заявлено 29.12.2020.

Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях з розробки складу в'язучого.

Зміст

ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ З ОТРИМАННЯ ВИСОКОЇ РАННЬОЇ МІЦНОСТІ БЕТОНУ.....	25
1.1 Особливості конструкції і технології виробництва залізобетонних шпал....	25
1.2 Прискорення твердіння бетону за рахунок застосування оптимальних складів бетону та хімічних добавок	33
1.2.1 Способи визначення складу бетону	35
1.2.2 Застосування добавок суперпластифікаторів і комплексних добавок суперпластифікатор+прискорювачі	37
1.2.3 Обмеження на застосування добавок в бетони	44
1.3 Підвищення ранньої міцності бетону залізобетонних шпал	45
1.4 Гіпотеза і завдання досліджень.....	49
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	53
2.1. Матеріали	53
2.1.1 Цемент, заповнювачі, арматура	53
2.1.2 Добавки	54
2.1.3 Експериментальні склади бетону	55
2.3 Методи досліджень	57
2.3.1 Дослідження реологічних характеристик сумішей	57
2.3.2 Дослідження залежності фізико-механічних властивостей бетону від виду та вмісту добавок.....	58
2.3.3 Фізико-хімічні дослідження.....	59
2.3.4 Потенціодинамічні дослідження	60
РОЗДІЛ 3 ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПІДВИЩЕННЯ РАННЬОЇ МІЦНОСТІ БЕТОНУ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ШПАЛ КОМПЛЕКСНОЮ ДОБАВКОЮ.....	65
3.1 Електроповерхневі потенціали та заряди основних складових цементного каменю та бетону.....	65
3.2 Добавки суперпластифікатори.....	67

3.3	Добавки прискорювачі твердіння.....	74
3.4	Добавка дисперсії гідросилікатів кальцію.....	85
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ПІДВИЩЕННЯ РАННЬОЇ МІЦНОСТІ БЕТОНУ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ШПАЛ КОМПЛЕКСНОЮ ДОБАВКОЮ		
91		
4.1	Дослідження впливу добавок суперпластифікаторів полікарбонатів на ранню міцність бетону шпал.....	91
4.2	Дослідження впливу комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал	94
4.3	Фізико-хімічні дослідження цементного каменю з добавками.....	100
4.5	Електронно-мікроскопічні дослідження структури цементного каменю з добавками.....	104
4.6	Потенціодинамічні та мікроскопічні дослідження корозійного стану сталеві арматури в бетоні з добавками	107
РОЗДІЛ 5 ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ У ВИРОБНИЦТВІ ЗБІРНИХ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ І БУДІВЕЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....		
113		
5.1	Рекомендації із застосування добавок суперпластифікаторів полікарбонатів та прискорювачів твердіння в бетон залізобетонних шпал	113
5.2	Підвищення водостійкості композитів на основі мінеральних в'язучих комплексними добавками.....	118
5.3	Оцінка економічної ефективності використання хімічних добавок для зниження енергоємності виробництва залізобетонних шпал.....	119
5.4	Використання результатів досліджень у навчальному процесі	123
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ		126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		129
ДОДАТОК А - Результати досліджень впливу добавок на прискорення твердіння бетону.....		146
ДОДАТОК Б - Результати випробувань, аналізу хімічного та фракційного складу цементу		154
ДОДАТОК В - Основні типи пластифікуючих добавок в бетони та інші силікатні композити (4 класу 1 групи за В.Б. Ратіновим).....		160
ДОДАТОК Г - Результати визначення складів бетону за допомогою ПЗ ПСБ-УКРДАЗТ		161

ДОДАТОК Д - Результати досліджень впливу добавоксуперпластифікаторів полікарбосилатів на ранню міцність бетону шпал у виробничих умовах	165
ДОДАТОК Е - Результати досліджень впливу комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал.....	171
ДОДАТОК Є – Заявки на видачу патенту на винахід	173
ДОДАТОК Ж – Акти впровадження.....	177

ВСТУП

Довжина колій на залізницях України у 2021 р. складала понад 27 тис. км. З них на близько 23,9 тис. км підрейковою основою є залізобетонні шпали, кількість яких перевищує 44,3 млн. шт. В теперішній час залізобетонні шпали виготовляються переважно для заміни зношених також залізобетонних шпал під час капітальних ремонтів колії через те, що планова заміна ними дерев'яних шпал в основному зікинчена ще у 90-ті рр. ХХ ст. З цієї причини об'єми виробництва залізобетонних шпал в теперішній час менші, ніж проектна потужність заводів-виробників – Гніванського заводу спец залізобетону (ПрАТ «Гніванський ЗСЗБ»), Коростенського та Старокостянтинівського заводів залізобетонних шпал (відповідно, ПрАТ «Коростенський ЗЗБШ» і філія АТ «Укрзалізниця» «Старокостянтинівський ЗЗБШ»).

Залізобетонні шпали виготовляються із бетону класу за міцністю на стиск С32/40 і армуються високоміцним дротом 44Ø3 мм з попереднім напруженням. На виготовлення 1 м³ бетону ще у 2010-х роках витрачалось понад 400 кг цементу. Шпали виготовляються у 10-місних силових формах, на які гадрівлічним домкратом натягуються дротяні пакети. У форми вставляються деталі для негайного розпалублення – перегородки - діафрагми між торцями шпал, пустотоутворювачі отворів під закладні болти шпал для клемно-болтових проміжних рейкових скріплень. Тому для шпал застосовуються жорсткі бетонні суміші, які ущільнюються вібрацією. З цієї причини добавки-суперпластифікатори для бетону шпал раніше не застосовувались, а у державних нормативних документах на них – ГОСТах, ДСТУ Б В.2.6-57:2008 Шпали залізобетонні попередньо напружені для залізниць колії 1520 мм. Технічні умови застосування хімічних добавок не дозволялось.

Для забезпечення ритмічної роботи підприємства передаточна міцність бетону, яка для шпал складає 32 МПа, повинна досягитись за 8–10 год. Для цього відформовані шпали пропарюються у пропарювальних камерах, тобто здійснюється їх ТВО – тепловологісна обробка. У 2000-ні рр. і раніше пропарювання здійснювалось за температур, що перевищували 80–90°С. З

2000-х років через зростання вартості енергоносіїв суттєво підвищилась собівартість виробництва шпал, тому підприємства-виробники вимушені були припинити двохзмінну роботу і зменшити температуру ТВО до 50–40°C. Тоді ж почалось застосування більш активних цементів, удосконалено конструкцію пустото утворювачів, впроваджено шпали із закладними анкерами для пружних анкерних рейкових скріплень. Однак вартість енергоносіїв продовжує збільшуватись, тому зменшення тривалості й температури тепловологісної обробки шпал залишається актуальним практичним завданням.

При постановці досліджень, спрямованих на зменшення енерговитрат у виробництві залізобетонних шпал, виникають супутні задачі, які необхідно вирішувати для бетонів, у складі яких пропонується використання модифікуючих добавок. При цьому залишається вимога до основних властивостей бетону, серед яких міцність, морозостійкість, тріщиностійкість, електричний опір, що регламентовані національним стандартом на шпали залізобетонні попередньо напружені для залізниць ДСТУ Б В.2.6-209. Використання модифікуючих добавок в бетоні для таких конструкцій підпорядковано можливості зниження В/Ц, покращенню реологічних характеристик бетонної суміші та прискоренню процесу гідратації цементу і набору міцності бетону, що в цілому забезпечує зменшення енергоемності виробництва конструкцій. Введенням добавок водночас передбачає зниження ризику тріщиноутворення при використанні реакційноздатного заповнювача та електрокорозії від струмів витоку.

З 2010-х років для виробництва збірного залізобетону все ширше застосовуються хімічні добавки, у першу чергу суперпластифікатори, найбільш ефективними з яких є полікарбоксилати. УкрДУЗТ було розроблено новий національний стандарт України ДСТУ Б В.2.6-209:2016 Шпали залізобетонні попередньо напружені для залізниць колії 1520 і 1435 мм. Технічні умови, в якому допускається застосування хімічних, у т.ч. пластифікуючих добавок для покращення якостей бетонної суміші та бетону. Заводи-виробники почали застосовувати добавки-суперпластифікатори, цементу більш високої активності

після пропарювання і досягли скорочення витрат цементу на 1 м³ бетону, які стали меншими ніж 400 кг. Але відмовитись від пропарювання повністю до цього часу не вдалось. Крім того, фахівці-технолги й досі обережно ставляться до уведення в бетон добавок – прискорювачів через їх можливий корозійний вплив на сталевий дріт у випадку передозування добавки. З цієї ж причини у ДСТУ Б В.2.6-209:2016 застосовування для шпал добавок – прискорювачів твердіння обмежується. Тому пошук добавок, які б прискорили твердіння бетону шпал без корозійного впливу на арматурний дріт є актуальним практичним і науковим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі будівельних матеріалів, конструкцій та споруд і кафедрі залізничної колії і транспортних споруд Українського державного університету залізничного транспорту Міністерства освіти і науки України у складі держбюджетних і госпдоговірних науково-дослідних робіт, зокрема «Теоретичні основи отримання нових корозійностійких композиційних силікатних матеріалів з високими гідрофізичними характеристиками. Фізико-хімічні та колоїдно-хімічні основи водостійкості та корозійної стійкості композиційних силікатних матеріалів» (2015–17, ДР№ 0115U000279); «Теоретичні та експериментальні основи визначення, прогнозування та забезпечення несучої здатності та довговічності транспортних споруд в умовах агресивних впливів» (2019–21, ДР№ 0119U100295); «Розвиток теоретичних основ і експериментальна перевірка нових ефективних способів підвищення несучої здатності та водонепроникності ґрунтів земляного полотна залізниць» (2020-22, ДР№ 0120U102065).

Мета дослідження – обґрунтування виробництва попередньо напружених залізобетонних шпал з природним твердінням бетону за рахунок застосування добавок суперпластифікаторів і прискорювачів твердіння - неелектролітів.

Наукова гіпотеза: максимальне підвищення ранньої міцності бетону можливе у разі застосування бетону оптимального складу з комплексною добавкою суперпластифікатора полікарбоксилата і прискорювача, що не

спричиняє корозійного впливу на арматуру, - дисперсії гідросилікатів кальцію як кристалічної затравки для швидкого утворення кристалогідратів.

Об'єкт досліджень – ранні стадії процесу твердіння та формування ранньої міцності бетону залізобетонних шпал з добавками суперпластифікаторів полікарбоксилатів, прискорювачів електролітів та дисперсії гідросилікатів кальцію.

Предмет досліджень – бетон залізобетонних шпал з добавками суперпластифікаторів полікарбоксилатів, прискорювачів електролітів та дисперсії гідросилікатів кальцію.

Методи досліджень. Методи досліджень. Фізичні властивості матеріалів для бетону визначали стандартними методами, фракційний склад цементів - за допомогою аналізатора розміру частинок Malvern ZetaSizer. Легкоукладальність бетонних сумішей та фізико-механічні властивості бетону визначали стандартними методами. Можливість утворення продуктів гідратації цементу з добавками досліджували термодинамічним методом, склад продуктів гідратації за допомогою фізико-хімічних методів - рентгенофазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії. Граничний корозійно безпечний вміст добавок електролітів визначали шляхом стехіометричних розрахунків. Вплив добавок на корозійний стан сталеві арматури в бетоні досліджували потенціодинамічними методами.

Наукова новизна:

Розвинуто уявлення про електроповерхневі властивості та взаємодії під час твердіння портландцементу з добавками, зокрема, такі положення:

- інтегральний рівноважний електроповерхневий потенціал граніту дорівнює $-0,89$, проте ділянки його поверхні можуть мати як негативний (кварц, ортоклаз), так і позитивний (біотит) заряд;

- пластифікуючий ефект аніонних ПАВ бумовлений їх вибірковою адсорбцією на позитивно заряджених ділянках поверхні зерен цементу (C_3A) та заповнювачів: лігносульфонати через незначну кількість груп SO_3^- нейтралізують заряд C_3A та мають середньоластифікуючий

ефект, меламінформальдегіди та нгафталінформальдегіди через значну кількість груп SO_3^- перезаряджають C_3A і мають сильнопластифікуючий ефект, полікарбоксилати через значну кількість функціональних груп CO_2^- або PO_3^{2-} та довгих вуглеводневих радикалів забезпечують перезарядження C_3A , підсилене стеричним ефектом, тому мають найбільший пластифікуючий (водоредукуючий) ефект.

- в результаті уведення нітрату та хлориду кальцію утворюються термодинамічно стійкі гідронітро- та гідрохлоралюмінати кальцію, кристалогідрати яких мають позитивний поверхневий заряд і утворюють додаткову кількість електрогетерогенних контактів у ранні терміни твердіння; безпечна кількість нітрату та хлориду кальцію визначається їх зв'язуванням алюмінатними фазами а, отже, вмістом C_3A у клінкері;

- найбільший прискорюючий ефект добавки дисперсії гідросилікатів кальцію з полікарбоксилатом досягається за рахунок того, що частинки ГСК збільшують площу поверхонь, на яких відбувається кристалізація продуктів гідратації та забезпечують швидке заповнення ними прошарків між частинками цементу та заповнювачів з утворенням електрогетерогенних контактів.

Вперше отримано залежності ранньої міцності бетону шпал від різних сполучень і кількості добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів, прискорювачів електролітів і дисерсії гідросилікатів кальцію за різних режимів твердіння, а також потенціодинамічні криві корозійного стану арматури у бетоні з цими добавками.

Достовірність результатів досліджень. Достовірність результатів досліджень забезпечена коректним застосуванням і метрологічним забезпеченням стандартних та оригінальних методів випробувань та досліджень, застосуванням незалежних методів досліджень, повторюваністю результатів випробувань, їх статистичною обробкою, узгодженістю результатів експериментальних і теоретичних досліджень.

Практичне значення отриманих результатів полягає у забезпеченні зниження ресурсоенерговитрат під час виробництва залізобетонних шпал та

інших збірних залізобетонних конструкцій і виробів без зниження показників їх якості та підтверджується впровадженням на підприємствах, а також у початковий процес з підготовки бакалаврів, магістрів, докторів філософії за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія і 273 Залізничний транспорт у складі лекційних курсів, лабораторних і практичних робіт з дисциплін «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», «Будівельне матеріалознавство», «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними, мінеральними добавками та полімерами».

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідались на: VI Міжнародній конференції «Актуальні проблеми інженерної механіки», Одеса, 2019; XVII Міжнародній конференції «Актуальні проблеми будівництва та інженерії довкілля» (Львів – Кошице – Жешув), 2019; VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Ефективні організаційно-технологічні рішення та енергозберігаючі технології в будівництві», Харків, 2020; Second International Conference on Sustainable Futures: Environmental, Technological, Social and Economic Matters (ICSF 2021), Кривий Ріг, 2021.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 7 робіт, у т.ч. 2 у виданнях, що індексуються НМБД Scopus, 2 – у фахових виданнях України, 1 – у закордонному виданні.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ З ОТРИМАННЯ ВИСОКОЇ РАННЬОЇ МІЦНОСТІ БЕТОНУ

1.1 Особливості конструкції і технології виробництва залізобетонних шпал

В теперішній час в Україні виникла гостра необхідність підвищення експлуатаційних характеристик залізобетонних підрейкових основ. Дані конструкції працюють у складних умовах експлуатації, витримуючи навантаження від рухомого складу і впливу навколишнього середовища, і повинні поєднувати в собі високу міцність, морозостійкість, тріщиностійкість, корозійну стійкість.

В будівельній індустрії одним із найбільш ресурсоенергоємних є виробництво збірного залізобетону, зокрема залізобетонних попередньо напружених шпал. Для прискореного тверднення бетону в загальному балансі підприємства витрата енергії досягає 60 %, самі ж камери ТВО займають 40–60 % виробничих площ, фондівдача яких украй низька і становить 30–55 %.

Аналіз типів і марок залізобетонних шпал, які в Україні виготовляються підприємствами і укладаються в залізничну колію [1–8], показує, що особливості їх виготовлення і експлуатації найбільшою мірою визначаються типом застосовуваних проміжних рейкових скріплень, на різновиди яких у світі отримано понад тисяча патентів.

Проміжні рейкові скріплення підрозділяють на типи:

1) по наявності підкладки та способом кріплення рейки до шпали:

- роздільні скріплення зі сталевією підкладкою під подошвою рейки на шпалі, а також з двома амортизуючими прокладками підрейковою і нащпальною, в яких рейка прикріплюється до підкладці, а підкладка до шпали роздільно за допомогою окремих прикріплюючих деталей – болтів, шурупів, клем [1; 4]

- нероздільні з металевією підкладкою між подошвою рейки і шпали, а також з двома амортизуючими прокладками підрейковою і нащпальною, в яких рейка прикріплюється безпосередньо до шпали;

- - безпідкладкові скріплення лише з амортизуючою прокладкою під подошвою рейки на шпалі [1; 4; 9–12]

2) з виду деталей кріплення рейки до шпали:

- клемно-болтові, у яких рейка притискається клемою, що прикріплюється до шпали знімним закладним болтом, встановленим в отвір у шпалі;

- шурупно-дюбельні, у яких рейка притискається клемою, що прикріплюється до шпали шурупом, вкрученим у полімерний дюбель, забетонований у шпалі;

- анкерні, у яких рейка притискається клемою, що прикріплюється до шпали через металевий анкер, забетонований у шпалі;

3) за характеристиками притискного елемента (клеми):

- жорсткі;

- пружні пластинчасті;

- пружні пруткові.

Найрозповсюдженішим на залізницях України є роздільне клемно-болтове скріплення КБ і безпідкладкове анкерне пружне скріплення КПП-5.

В залежності від проміжного рейкового скріплення залізобетонні шпали виготовляють 3 типів:

- Ш1 – для роздільного клемно-болтового проміжного рейкового скріплення (рис. 1.1, а);

- СБЗ – для безпідкладкового анкерного пружного проміжного рейкового скріплення (рис. 1.1, б);

- Ш9 – для безпідкладкового дюбельного пружного проміжного рейкового скріплення з різьбовим прикріпленням рейки до шпали (рис. 1.1, в).

Особливості технології виробництва шпал проілюстровані рис. 1.2–1.5. Шпали формують у 10-місних нероз'ємних силових формах (2 ряди по 5 шпал у довжину, рис. 1.2, а), на які гідравлічним домкратом попередньо натягують арматурний пакет із 44 шт. високоміцного вуглецевого дроту діаметром 3 мм (рис. 1.2, б). Натягіння з домкрату передають на форму за допомогою упорних гвинтів. По довжині шпали розділяють знімними діафрагмами. Такі ж

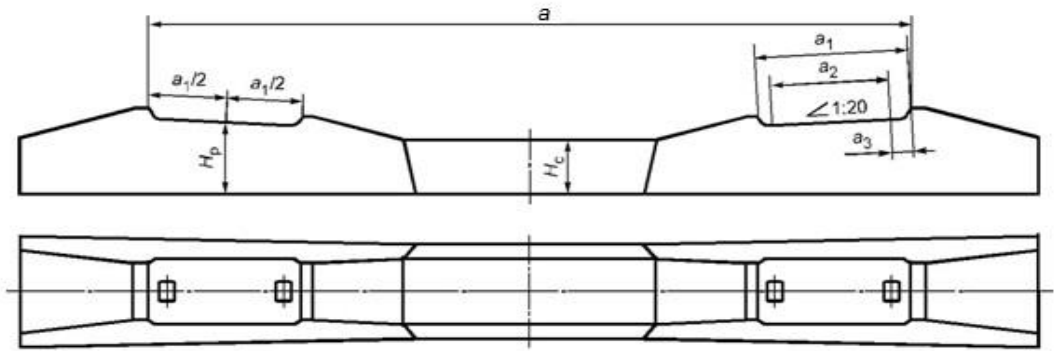
діафрагми встановлюють у крайніх торцях (рис. 1.2, б). У форми також встановлюють пустотоутворювачі отворів для закладних болтів або анкери або дюбелі. Оснащені таким чином форми встановлюють на віброплощадку (рис. 1.3, а), заповнюють жорсткою бетонною сумішшю і ущільнюють протягом декількох хвилин (рис. 1.3, б). Після цього із шпал видаляють діафрагми (рис. 1.4, а) і пустотоутворювачі. У разі недостатньої жорсткості бетонної суміші зазори між торцями шпал та отвори можуть заплисти бетоном (рис. 1.4, б). Для запобігання цьому останніми роками пластмасову частину пустотоутворювачів стали робити незнімною. Форми завантажують у пропарювальні камери (навіть у разі природного твердіння, рис. 1.5, а) і піддають тепловологісній обробці. Бетон має набрати передаточну міцність не менше 32 МПа у разі двозмінної роботи – через 8 годин, однозмінної – через 24 години, у вихідні і святкові дні – через 2 доби. Форми виймають з камери і передають натягнення арматури на бетон, відпускаючи упорні гвинти. Шпали видаляють із форм, перегортаючи їх (розкантовуючи, рис. 1,5 б). Арматурний дріт між торцями шпал разом з напливами бетону зрізають дисковою пилою, здійснюють контроль якості та маркування шпал і вивозять їх на склад готової продукції.

Виходячи з проаналізованих конструктивних особливостей рейкових скріплень залізобетонні шпали за особливостями їх формування можна поділити на:

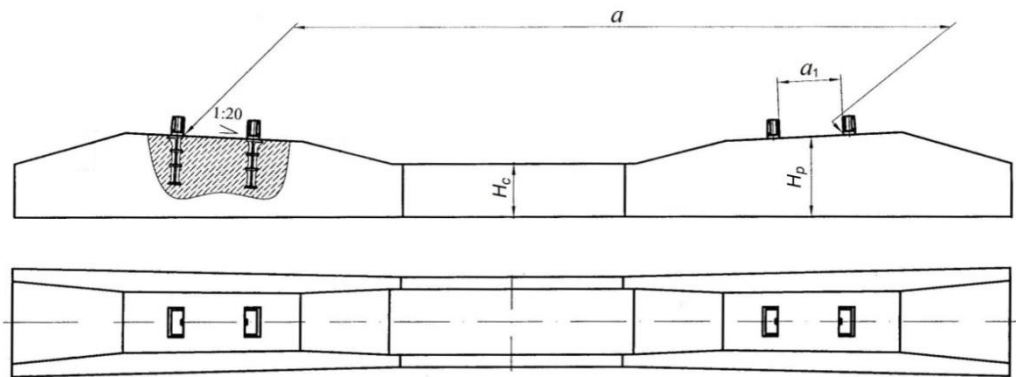
1) шпали, в яких є отвори для закладних болтів, пустотоутворювач з яких витягують негайно після формування (рис. 1.1, а);

2) шпали з полімерними дюбелями, анкерами, полімерними незнімними пустотоутворювачами-ізоляторами, що закладають в бетон, в яких відсутні елементи негайної розпалубки (не враховуючи торцеву діафрагму) (рис. 1.1, б, в) [5].

a)



б)



в)

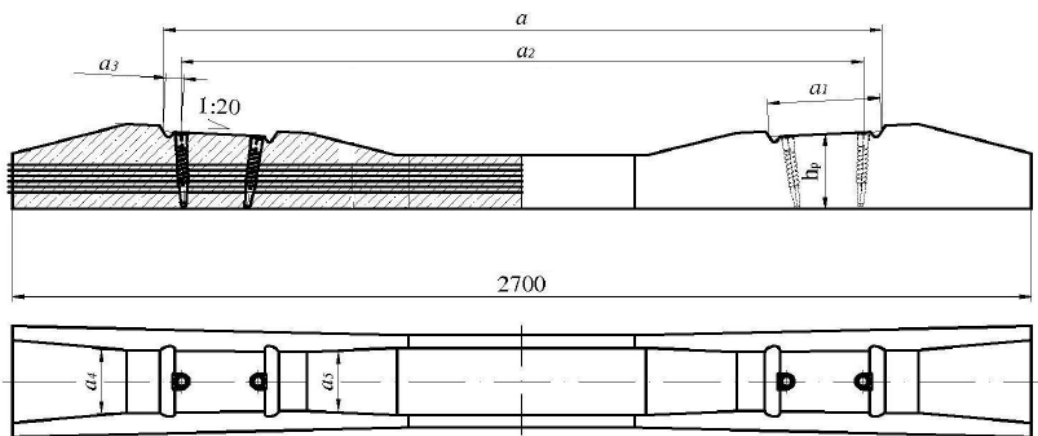


Рис. 1.1 Схеми шпал типів: а – Ш1; б – СБЗ; в – Ш9

а)



б)



Рис. 1.2 Технологія виробництва залізобетонних шпал: а – 10-місні силові форми; б – на тяжіння арматурного дроту і встановлення діафрагм

a)



б)



Рис. 1.3 Технологія виробництва залізобетонних шпал: а – укладання бетону в форму; б – ущільнений вібрацією бетон

а)



б)



Рис. 1.4 Технологія виробництва залізобетонних шпал: а – зазор між торцями шпал після негайного розпалублення (видалення діафрагм); б – запливання бетонною сумішшю зазору між торцями послідовно суміжних шпал

а)



б)



Рис. 1.5 Технологія виробництва залізобетонних шпал: а – тепловологісна обробка в камері ТВО; б – розпалублення шпал кантувателем

Найбільш енергоємним етапом виготовлення шпал є ТВО, здійснювана в пропарювальних камерах ямного типу.

За останні роки в Україні суттєво виросла вартість енергоносіїв. Це призвело до того що, у загальній вартості залізобетонної шпали частка вартості витраченого на її ТВО (виробництво пари) газу збільшилась за 5 років у 3,24 рази (від 2007 до 2012 р. з 3,26 до 10,55 грн.). Очевидна актуальність відмови від ТВО або хоча б зменшення її температури та тривалості.

ТВО забезпечує досягнення необхідної передавальної міцності до моменту розпалубки шпал, тобто через 10–12 годин. Отже, знизити частку вартості газу в загальній вартості шпали дозволить зменшення тривалості та температури ізотермічної витримки ТВО. Для цього досягнення потрібної передавальної міцності через 10–12 год після формування необхідно забезпечувати іншими технологічними способами прискорення тверднення бетону.

1.2 Прискорення твердіння бетону за рахунок застосування оптимальних складів бетону та хімічних добавок

Аналіз технології бетону [13; 14; 15–18] показує, що крім ТВО прискорити твердіння бетону, забезпечити підвищення його ранньої міцності дозволяють такі способи:

- 1) виготовлення бетону на швидкотверднучих цементах або рядових цементах, які піддали додатковому помелу, у т.ч. мокрому;
- 2) підвищення міцності бетону у віці 28 діб (проектної);
- 3) застосуванням добавок прискорювачів тужавлення та твердіння.

Перший із цих способів в умовах заводів ЗБШ непридатний, зважаючи на сувору регламентацію застосовуваного цементу типом і маркою ПЦ I-500Н. Домел технологічно забезпечити складно, а його застосування вимагає окремого дослідження впливу на тріщиностійкість шпал.

Другий спосіб може бути забезпечений:

- зниженням водоцементного відношення за рахунок зниження витрати води та застосування інтенсивних способів ущільнення, що і так застосовується при виготовленні шпал;

- зниженням водоцементного відношення за рахунок збільшення витрати цементу, що ще більше підвищить собівартість шпал;

- зниженням водоцементного відношення за рахунок зниження витрати води і введення добавок-суперпластифікаторів;

- застосуванням мінеральних мікродобавок [18], наприклад мікрокремнезема [19–23], у т.ч. крупністю 50–100 нм (нанокремнезема [22–23]), метакаоліна [24–25], кальциту [26];

- застосуванням складу бетону, який є оптимальним, тобто передбачає призначення витрати матеріалів з урахуванням оптимальних низького водоцементного відношення В/Ц, а також коефіцієнтів розсунення зерен крупного та дрібного заповнювачів, відповідно, $\alpha_{\text{опт}}$ і $\mu_{\text{опт}}$, який забезпечує суттєве підвищення міцності бетону на розтяг, щільності, водонепроникності, тріщиностійкості, та дещо менше підвищення міцності на стиск [27–29].

Третій спосіб може бути забезпечений:

- використанням високоефективних хімічних добавок, що прискорюють твердіння бетону [18; 21; 30; 31; 32].

1.2.1 Способи визначення складу бетону

Властивості бетонної суміші та бетону найбільшою мірою визначаються його складом. Підбору складу бетону завжди приділялася велика увага – присвячені цьому праці продовжують публікуватися з ХІХ в. по теперішній час [33–51]. Роботи, в яких були розроблені такі технологічні закономірності, як закон водоцементного відношення, принцип абсолютних об’ємів, принцип постійності водопотрібності [34; 36; 39; 40; 43; 44], лягли в основу найбільш широко поширеною методики підбору складу Науково-дослідного інституту залізобетону НІИЖБ [52–55]. Ряд авторів, не заперечуючи зазначених технологічних закономірностей, запропонували в тій чи іншій мірі альтернативні способи [35; 37; 38; 41; 42; 45–51], з яких [46; 47; 50; 53] базуються на математичних методах.

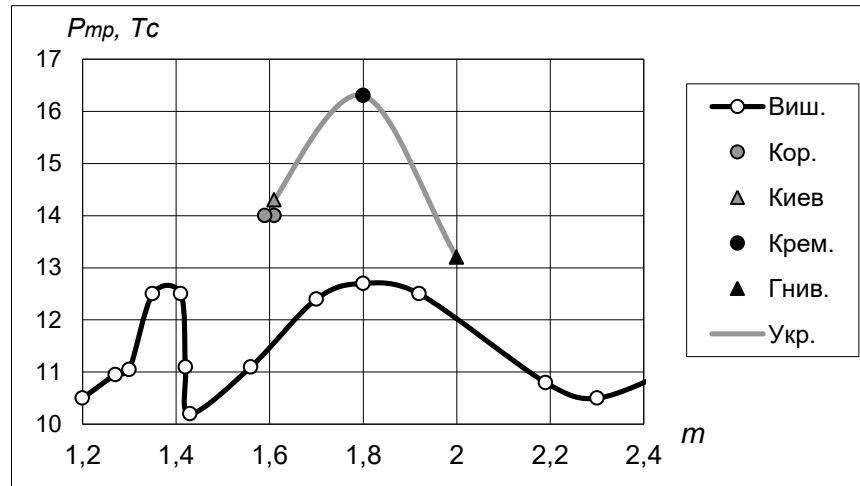
Всі перераховані способи підбору складу, за винятком [38; 49], не враховують доведений в [38; 27–29] екстремальний характер залежності міцності на розтягнення, тріщиностійкості [56–59; 60] (рис.1.6), щільності, водонепроникності, і, в якійсь мірі, від коефіцієнтів розсунення зерен крупного заповнювача α і дрібного заповнювача μ або аналогічних їм характеристик [49].

Проте останніми роками вимоги до бетону підвищуються, склади стають більш багатокomпонентними, зростають вимоги до енергозбереження при його виробництві. Для бетонів конструкцій загальнобудівельного призначення традиційні способи визначення складу бетону або способи, основані на побудові поліноміальних моделей, в цілому забезпечують потрібні властивості бетону, надійність та довговічність конструкцій та споруд. Проте для спеціальних бетонів, наприклад для залізобетонних шпал, що піддаються дії динамічних навантажень, струмів витoku та блукаючих струмів, обводнення,

агресивних вантажів, ці способи часто не дозволяють забезпечити потрібні властивості бетону, в першу чергу водонепроникність, тріщиностійкість. Це призводить до передчасного виходу із ладу за рахунок утворення тріщин, електрокорозії залізобетонних шпал.

Рішення проблеми забезпечення водонепроникного тріщиностійкого бетону для конструкцій і споруд залізниць стає можливим на основі кількісних уявлень про багаторівневу структуру бетону і розчину і впливу макро- і мікроструктурних характеристик на їх міцнісні, деформаційні та фільтраційні характеристики. Ці характеристики забезпечуються в цементному камені, розчині або бетоні ще на стадії приготування сумішей і, як показали численні дослідження, залишаються визначальними протягом тривалої експлуатації бетонних і залізобетонних конструкцій. В якості структурних характеристик розглядаються дійсні величини коефіцієнтів розсунення зерен крупного заповнювача – щебеню α (макрорівень) і дрібного заповнювача – піску μ (мезорівень), водоцементного відношення В/Ц (мікрорівень), а також їх оптимальні величини $\alpha_{\text{опт}}$, $\mu_{\text{опт}}$, $(\text{В/Ц})_{\text{опт}}$. Способи підбору складу бетону та інших матеріалів на в'язучих, що забезпечують оптимальні значення коефіцієнтів розсунення зерен крупного $\alpha_{\text{опт}}$ і дрібного заповнювача $\mu_{\text{опт}}$ і $(\text{В/Ц})_{\text{опт}}$, розроблені в УкрДАЗТ [62–67]. Ці способи були прийняті за основу для розробки складів бетону [32], що забезпечують при виготовленні залізобетонних шпал відмову від ТВО або скорочення її режиму, без погіршення вище названих характеристик бетону.

а)



б)

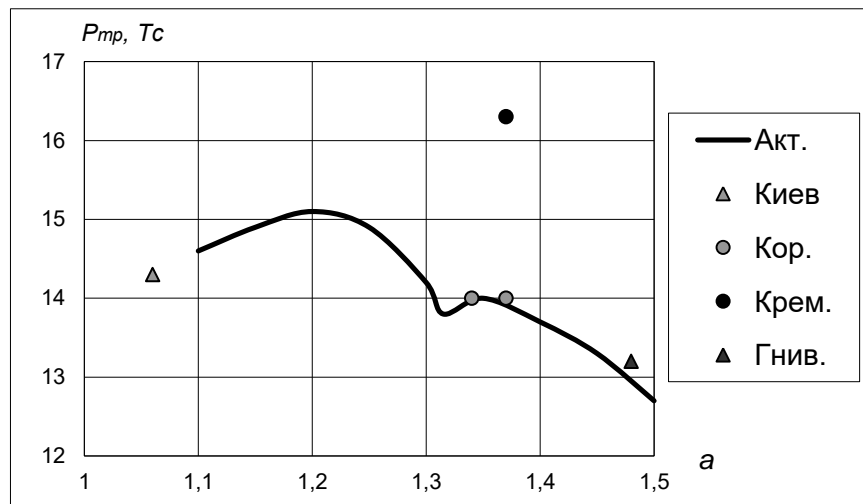


Рис.1.6 Залежність тріщиностійкості залізобетонних шпал $R_{тр}$ для підрейкових перерізів від коефіцієнта розсунення зерен піску μ (а) і коефіцієнта розсунення зерен щебеню α (б): Актюбінський ЗЗБШ (Акт.); Вишневецький ЗЗБШ (Виш.) [60]; ЗЗБШ України (Укр.) [56–59]; Гніванський (Гнів.), Київський (Київ), Коростеньський (Кор.), Кременчуцький (Крем.)

1.2.2 Застосування добавок суперпластифікаторів і комплексних добавок суперпластифікатор+прискорювачі

Отримання сучасних високоякісних бетонів пов'язане із застосуванням модифікуючих добавок нового покоління, що дозволяють покращувати технологічні властивості бетонної суміші та експлуатаційні характеристики

бетонів. Більшість добавок, що застосовуються у світі – комплексної дії [68, 69]. Їх номенклатура в даний час перевищує 80 найменувань [70].

Цінний досвід щодо застосування добавок для прискорення твердіння накопичувався ще з 1920-х рр., коли як прискорювач докладно досліджували NaCl. У [71] вказувалось, що спочатку було встановлено, що NaCl каталізує утворення $CA\bar{S}H$, в подальшому призводить до руйнування його кристалів, проте згодом це не підтверджувалось.

У [72] було встановлено, що NaCl підвищує розчинність мінералів і швидкість утворення CAH, а $CA\bar{C}H$ утворюється після зв'язування SO_4^{2-} у $CA\bar{S}H$, а у [73] – що NaCl не реагує з C_3A , проте визначає кінетику його гідратації.

У [74] встановлено, що NaCl у невеликих дозах прискорює ефективніше, ніж $CaCl_2$, NaCl уповільнює тужавлення, а $CaCl_2$ прискорює його і що швидкість корозії сталі у NaCl у 2–3 рази нижче, ніж у $CaCl_2$ або $CaCl_2+NaCl$.

У [75] встановлено, що ХК підвищує ступінь гідратації силікатів кальцію, тобто прискорює твердіння і підвищує міцність матеріалу. З C_3A ХК зв'язується у $C_3A\bar{C}H_{10}$ і не спричиняє корозійний вплив, проте в безалюмінатних цементах залишається незв'язаним і збільшує небезпеку корозії. З цими даними у [76] зроблено висновок, що ХН каталізує, сприяє утворенню $C_3A\bar{S}H$, запобігає утворенню $C_3A\bar{C}H$, уповільнює тужавлення і прискорює твердіння, тому краще застосовувати комплексні добавки прискорювачі, наприклад ХК+СН.

У [77] встановлені причини прискорення твердіння: 1) поява нових твердих фаз, які фізично ущільнюють цементний камінь або змінюють структуру цементних суспензій; 2) прискорення добавками процесів гідролізу та гідратації цементу, причому поява нових фаз здається другорядною. З цими даними у [76] зроблено висновок, що при одиничних добавках прискорювачах спрацьовує лише один із цих механізмів, при комплексних – можуть спрацювати обидва, підвищивши ефект прискорення. Бажаним здається застосування одночасно двох

прискорювачів, один із яких містить SO_4^{2-} , а для цементів зі шлаком – лужний катіон, наприклад, ХН+СН.

У ХПТі (тепер УкрДУЗТ) було проведено дослідження можливості прискорення твердіння бетону при виробництві залізобетонних конструкцій за касетною технологією [76]. Дослідження виконані на шлакопортландцементі марки ШПЦ-400 складу, %: (C_3S – 46,5, C_2S – 26,7, C_3A – 10,7, C_4AF – 5,2, кальцит – 5,2, гіпс – 3,6); шлак – 53,5, а також щебені фракції 5–20 мм зі включеннями 20–40 мм Мокрянського і Передатчинського кар’єрів (Запорізька обл.) і піску Безлюдівського кар’єра (Харківська обл.). Склади бетону і результати дослідження наведені у додатку А, табл. А.1 і А.2, відповідно.

В результаті досліджень встановлено раціональні границі вмісту добавок прискорювачів, %: ХН – 0,5–1; СН – 0,5–1,5; НН1 (як прискорювач та інгібітор корозії арматури) – 0,5–1. Оптимальний вміст в цих границях рекомендовано уточнювати дослідним шляхом. Ці добавки забезпечують підвищення міцності у віці 28 діб до 1,5 разів або дозволяють скорочувати витрату цементу на 20 %. Комплексна добавка 1,5%ХК+2%НН1 забезпечила досягнення за 5 годин 80–120 % проектної міцності, або скорочення на 20 % витрати цементу або на 30–40 % тривалості ТВО. Для цього були рекомендовані режими ТВО, наведені у Додатку А, табл. А.3.

Стосовно шпал не у зв’язку з добавками у [78] було встановлено, що після 7–15 років експлуатації у шпалі порушується контактна зона між цементним каменем і заповнювачами, проте арматура знаходиться у пасивному стані крім торцевих ділянок. Ознаки корозії відмічались на ділянках залізниць, електрифікованих постійним струмом.

У [79] було проаналізовано властивості й досвід застосування добавок суперпластифікаторів світових виробників: Irgament Mighty 150 (Onoda Cement Co Ltd; Kao Soap Co, Японія) і Melment Z-10 (Suddentsche kalkstikstaff Werke Aktengesellschaft, ФРН). За результатами цього аналізу і власних досліджень (табл. 1.1, 1.2) було встановлено оптимальне співвідношення електроліт :

суперпластифікатор = 4:1. Також було доведено, що суперпластифікатори знижують корозію сталі у 1,5–2 рази за рахунок збільшення щільності.

Таблиця 1.1

Склад комплексної добавки ННХК+суперпластифікатор

Компоненти	г	%
ХК+ХН	19,1	50,0
НітритК	8,4	22,0
НітратК	10,7	28,0
Електроліти, всього	38,2	
СП – НФ або С-3	9,5	
Електроліт : СП	4,0	

Таблиця 1.2

Результати дослідження впливу комплексних добавок на міцність цементно-піщаного розчину 1:3

Добавка, % від Ц		ННХК СП	R, кгс/см ² , через:	
С-3	ННХК		3 доби	28 діб
0	0		90	226
0,5	0	0	123	238
1	0	0	127	234
1	2	2	141	284
0,2	0,8	4	190	284
0,6	2,4	4	225	297

Стосовно шпал не у зв'язку з добавками у [80] були визначені міцність і однорідність міцності (гістограми розподілу) бетону шпал після пропарювання (~450 кгс/см²) і 10–17 років експлуатації (~500 кгс/см²). Було встановлено, що до зниження ступеня гідратації (уповільнення твердіння) призводить: зниження марки цементу та підвищення в ньому кількості мінеральних добавок (шлаку у ШПЦ); застосування сухих заповнювачів (на величину до 40 %); застосування жорстких бетонних сумішей (на величину до 20 % у порівнянні з пластичними сумішами). За результатами досліджень для економії було рекомендовано замість зниження марки цементу знижувати його витрату.

У [81] було детально досліджено застосування наявних на ринку сучасних добавок на бетон залізобетонних шпал. Дослідження виконувались на матеріалах, наведених у додатку А, табл. А.4, А.5. Результати досліджень наведені у додатку А, табл. А.6. За результатами досліджень відмічена сумісність з добавками на основі ПФ цементів Сланцевського, Пикалівського, Мальцевського заводів і несумісність Оскольського заводу. Оскольський цемент відрізняється від інших нижчим вмістом C_3S (крім Сланцевського) 58 % проти 63,1–64,8 %, підвищеним вмістом C_2S 18,23 % проти 13,8–16,3 % і C_4AF 16,24 % проти 10,9–13,4 %. Застосування добавок дозволило знизити витрату цементу на 18–27 %. Оптимальним вмістом Реламікс визначено 0,6 %. Морозостійкість бетону забезпечується F300–400.

В сучасних умовах застосовують переважно комплексні добавки, з яких найбільш поширене поєднання суперпластифікатора і прискорювача [18; 21; 30; 31]. При цьому звертається особлива увага на проблему сумісності добавок (в основному суперпластифікатора) з цементом у зв'язку з мінеральним складом клінкерів [30; 82-86].

Найбільш ефективними для енергозбереження виробництва збірного залізобетону є поверхнево-активні речовини, що вводяться в бетонну суміш спільно з прискорювачами тверднення (сульфат натрію - СН, хлористий кальцій - ХК, нітрит-нітрат хлорид кальцію - ННХК та ін.). В роботі [87] були проведені лабораторні й виробничі випробування найбільш ефективних хімічних добавок, таких як Хидетал-П-5 (суперпластифікатор-прискорювач-інгібітор), Універсал-П-2 (прискорювач-пластифікатор-інгібітор) і ТСМ + СН (пластифікатор-прискорювач-інгібітор) і С-3 + ННХК (суперпластифікатор-прискорювач). Ефективність дії хімічних добавок оцінювали за впливом різних дозувань на зміну рухливості (жорсткості) бетонної суміші, швидкості тверднення бетону в нормально-вологісних умовах і при ТВО, зростання міцності його в часі і на інші параметри характеризують властивості модифікованого бетону. За даними досліджень були отримані такі результати. Бетони з добавками Хидетал-П-5, С-3 + ННХК і Універсал-П-2. тільки через 36 годин нормального тверднення

досягають 70% міцності, а при застосуванні добавки ТСМ + СН можна виготовлять вироби без теплової обробки при температурах повітря від +10° С

Огляд літературних джерел також показав, що застосування комплексних добавок під час виготовлення залізобетонних шпал досліджувалося в ПГУПС – ЛИИЖТ та впроваджено на Чудовському ЗЗБШ [88–90]. Необхідна передавальна міцність 32 МПа при малопрогрівному (при 30°С) і безпрогрівному (20°С) твердінні була досягнута через 12 год.

Розроблена в ПГУПС комплексна добавка «Петролафс» у кількості 1,25% від маси цементу при витраті цементу 470 кг і В/Ц = 0,3 забезпечила після 12 год тверднення міцність 36,1 МПа.

Дослідниками ПГУПС [91] відмічене також, що в іноземних країнах залізобетон за безпропарювальною технологією отримують за рахунок не тільки добавок, а й, одночасно, за рахунок застосування цементів високого ступеня помелу з підвищеним вмістом C_3A (додаток А, табл. А.7, рис. А.1). Як видно із рис. А.1, визначальні фракції сучасних цементів (7 мкм для ПЦ-500ДОН мальцевського, рис. А.1, б) значно дрібніші визначальних фракцій цементів початку 1990-х рр. (33 мкм для ПЦ-500 балаклійського, рис.1.2).

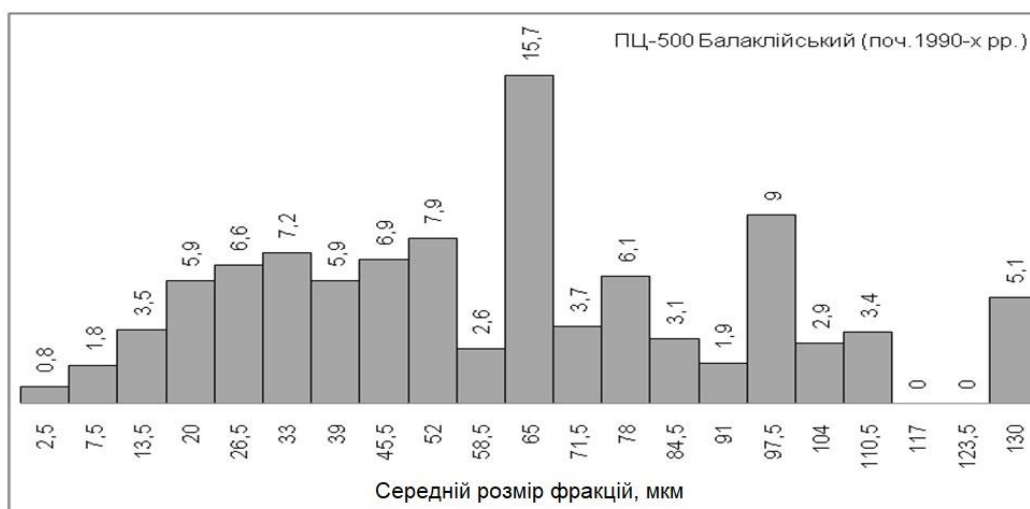


Рис.1.7 Гістограми розподілу за розмірами частинок цементу ПЦ-500 Балаклійського цементно-шиферного комбінату початку 1990-х рр. (активність фактично не перевищувала 40 МПа)

За результатами досліджень у [90] запропонована послідовність впровадження безпрогрівної технології:

- вибір портландцементу, швидко набирає міцність в ранні терміни і що виділяє багато тепла для саморозігріву бетону;
- вибір комплексних добавок поліфункціональної дії і перевірка їх на сумісність з цементом;
- підбір складу бетону з застосуванням методів планування експерименту;
- визначення властивостей бетону підбраного складу (основні критерії – морозостійкість і тріщиностійкість) та їх порівняння з властивостями бетону, виготовленого за чинною заводською технологією з ТВО; підрахунок коефіцієнтів якості та економічної ефективності;
- впровадження безпропарювальної технології з урахуванням особливостей заводського виробництва.

Недоліками даного підходу є те, що він не передбачає: - забезпечення оптимальних значень коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювача і водоцементного відношення. Також не було здійснення контролю електричного опору шпал. Контроль електричного опору шпал необхідний у зв'язку з тим, що до складу комплексних добавок входять електроліти, що знижують електричний опір бетону і шпал.

В [32] були проведені дослідження и отримано особливо швидкотвердуючий беспропарювальний бетон для виготовлення залізобетонних шпал без ТВО. Скорочення режиму тепловологісної обробки або повна відмова від неї при виробництві залізобетонних шпал було забезпечено за рахунок застосування бетону оптимального складу з оптимальними значеннями коефіцієнтів розсунення зерен крупного заповнювача $\alpha_{\text{опт}}$ і дрібного заповнювача $\mu_{\text{опт}}$ і водоцементного відношення $(В/Ц)_{\text{опт}}$, а також введення комплексної добавки суперпластифікатора (С-3=0,45 % від вмісту цементу) і прискорювача твердіння ($\text{CaCl}_2 = 1\%$). При цьому оптимальна кількість добавки суперпластифікатора забезпечує оптимальне значення водоцементного відношення при необхідній легкоукладальності, а оптимальна кількість добавки

прискорювача тверднення, забезпечує прискорення тверднення бетону без зниження його електричного опору за рахунок зв'язування електроліту в малорозчинних продуктах гідратації. Розроблений склад бетону забезпечує отримання необхідної передавальної міцності бетону при виготовленні залізобетонних шпал через 12–16 год при температурі до 30° С.

У табл. А.8 наведено результати досліджень бетону з добавками суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу залізобетонних шпал виробника Track-Тес (Польща), надані виробником добавок МС-Vauchemie. Ці добавки дозволяють знижувати витрату цементу до 380 кг/м³, забезпечуючи через 10 годин твердіння за помірної ТВО 55°С міцність на стиск 58–68 МПа.

1.2.3 Обмеження на застосування добавок в бетони

У ДСТУ Б В.2.7-65-97 Будівельні матеріали. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Класифікація і ДБН В.2.7-64-97 Будівельні матеріали. Правила застосування хімічних добавок у бетонах і будівельних розчинах для попередньо напружених залізобетонних конструкцій дозволялось застосування пластифікуючих добавок, а також таких прискорювачів (електролітів), як НК, ННК, НКМ, НК+М, ННК+М. Для залізобетонних конструкцій електрифікованого транспорту і промислових підприємств, які споживають постійний електричний струм, застосування пластифікуючих добавок дозволялось, а всіх добавок прискорювачів (електролітів) – не дозволялось.

У 2010 р. ДСТУ Б В.2.7-65-97 було замінено на ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001, NEQ) Будівельні матеріали. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови, а ДБН В.2.7-64-97 – на ДСТУ-Н Б В.2.7-175:2008 Настанова щодо застосування хімічних добавок у бетонах і будівельних розчинах, в яких таке обмеження не висувалось.

У ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ) Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови міститься пряма заборона застосування хлориду кальцію і добавок на основі хлоридів (хлоридмістких добавок) на уведення в

бетони для залізобетонних конструкцій та виробів зі сталевими арматурою та закладними деталями. Цей ДСТУ обмежує також застосування речовин, що містять солі лужних металів або луг у випадку наявності у заповнювачах включень реакційноздатного кремнезему (опалу, халцедону, обсидіану тощо). Застосування таких матеріалів допускається після перевіряння вмісту у заповнювачах включень реакційноздатного кремнезему, у разі наявності якого повинні бути вжиті запобіжні заходи для попередження внутрішньої корозії від їх взаємодії з лугами та внутрішньої корозії від цієї взаємодії.

1.3 Підвищення ранньої міцності бетону залізобетонних шпал

В УкрДУЗТ (раніше ХІТ) дослідження з удосконалення технології виробництва залізобетонних шпал, були розпочаті науковою школою проф. Мchedлова-Петросяна О.П. ще у 60-ті рр. ХХ ст. [95-97]. Дослідження були спрямовані на інтенсифікацію твердіння бетону [95], підвищенню якості та довговічності шпал [96-97]. З 1960-х рр. проводились дослідження з прискорення твердіння бетону шпал різними способами, у т.ч. комплексними хімічними добавками, що містили пластифікатори та прискорювачі твердіння [98] з різними компонентами аж до таких «екзотичних», як хлорид амонію, амінооцтова кислота, оксалат амонію [99]. Ці роботи узгоджувались з розвитком вітчизняної та світової науки в галузі бетонознавства [100, 19] та ін.

У [103]. було виконано дослідження тріщиностійкості залізобетонних шпал, що часто не витримували стандартних випробувань на тріщиностійкість або на кінцях яких утворювались тріщини. Було встановлено, що тріщини утворюються через утворення в бетоні кінців шпал надлишкових зусиль від перенапруження арматурних пакетів, запропоновані заходи з підвищення тріщиностійкості. Проблеми підвищення якості, у т.ч. тріщиностійкості, були досліджені та розв'язані для попередньо напружених залізобетонних стояків для опор контактної мережі залізниць [104], залізобетонних плит безбаластного мостового полотна [105-108]. А.М. Плугінім зі співроб. було встановлено залежності тріщиностійкості залізобетонних шпал від коефіцієнтів розсунення

зерен крупного та дрібного заповнювачів розчинною складовою та цементним каменем (тістом) α та μ , відповідно [109-110], α та μ є показниками заповненості простору та прошарків між зернами крупного та дрібного заповнювачів, відповідно:

$$\alpha = \frac{V_{цпр}}{V_{пуч}} = \frac{\frac{\Pi}{\rho_{іст}^n} + \frac{\mathcal{C}}{\rho_{іст}^y} + \frac{B}{\rho^6}}{\frac{\mathcal{C}}{\rho_{нас}^ц} \cdot Пус^ц}; \quad (1.1)$$

$$\mu = \frac{V_{цт}}{V_{пуч}^n} = \frac{\frac{\mathcal{C}}{\rho_{іст}^y} + \frac{B}{\rho^6}}{\frac{\Pi}{\rho_{нас}^n} \cdot Пус^n}, \quad (1.2)$$

де $V_{цпр}$, $V_{цт}$ – об'єми, відповідно, розчинної складової та цементного каменю (тіста) у 1 м^3 бетону, м^3 ; $V_{пуч}^n$, $V_{пуч}^ц$ – об'єми пустот у дрібному та крупному заповнювачі, відповідно, що витрачається на 1 м^3 бетону, у природно насипному (вихідному) стані, м^3 ; $Пус^ц$, $Пус^n$ – пустотність, відповідно, дрібного та крупного заповнювачів; \mathcal{C} , Π , \mathcal{C} , B – кількість на 1 м^3 бетону цементу, дрібного та дрібного заповнювача, води, відповідно, кг; $\rho_{іст}^ц$, $\rho_{іст}^n$, $\rho_{іст}^ц$, ρ^6 – відповідно, істинна густина цементу, дрібного та крупного заповнювачів і густина води, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho_{нас}^n$, $\rho_{нас}^ц$ – насипна густина, відповідно, дрібного та крупного заповнювачів, $\text{кг}/\text{м}^3$.

А.М. Плугінім, О.А. Калінінім зі співр. було доведено суттєве підвищення тріщиностійкості шпал у разі забезпечення оптимальних величин $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ [111]:

$$\alpha_{опт} = 2,1 \cdot (1 + n_n d_n / d_{ц})^3 - 1,1; \quad (1.3)$$

$$\mu_{опт} = 2,1 \cdot (1 + n_ц d_ц / d_n)^3 - 1,1, \quad (1.4)$$

де n_n , $n_ц$ – кількість рядів частинок, відповідно, дрібного заповнювача та цементу у зазорах між зернами крупного та дрібного заповнювачів; $d_ц$, d_n , $d_{ш}$ –

середній розмір частинок цементу, зерен дрібного та крупного заповнювачів, відповідно, м;

У разі забезпечення $\alpha_{\text{опт}}$ і $\mu_{\text{опт}}$ спостерігаються найбільші величини показників міцності та водонепроникності бетону, у т.ч. міцності в ранні строки твердіння.

У [112-118] А.М.Плугіним, А.А.Плугіним, О.В.Романенком зі співр. було виконано дослідження, спрямовані на зменшення температури і тривалості ТВО шпал без зниження їх тріщиностійкості, було розроблено склади бетону, що забезпечили це. Підвищення ранньої міцності бетону було досягнуто призначенням його оптимального складу ($\alpha_{\text{опт}}$, $\mu_{\text{опт}}$) з одночасним застосуванням добавок суперпластифікатора – сульфонафтальмінформальдегіду С-3 і нітрату та хлориду кальцію чк прискорювачів. Доведено експериментально, що найбільше підвищення ранньої міцності досягається у разі сполучення нітрату та хлориду кальцію, відношення яких близьке до 1:1.

Проте нітрат та, в ще більшому ступені хлорид кальцію можуть мати агресивний вплив на сталеву арматуру, в першу чергу попередньо напружений високоміцний дріт. Імовірність агресивного впливу була досліджена А.А.Плугіним, Р.Ф.Руновою [122]. Іми було встановлено, що у випадку обмеженої кількості нітрату та хлориду кальцію до 1 % від кількості цементу за масою вони не мають агресивного впливу на сталеву арматуру через хімічне зв'язування у гідронітроалюмінати та гідрохлоралюмінати кальцію. Однак у науковців і технологів-виробничників сформувалось насторожене ставлення до прискорювачів – електролітів, тому що у випадках їх передозування відзначається агресивний вплив на сталеву арматуру. Самк тому у розробленому УкрДУЗТ ДСТУ Б В.2.6-209:2016 застосування прискорювачів – електролітів не було допущене. Отже, пошук інших можливостей підвищення ранньої міцності бетону, наприклад, добавками неелектролітами, є актуальним завданням.

Автори [91] для бетону підрейкових основ залізниць пропонують сполучення високоактивного цементу, добавки полікарбоксилату з «безпропарувальною» та «малопарогрівною» технологією. Але за

«безпропарювальною» технологією їм не вдалось досягнути передаточної міцності за 8–10 год твердіння. Автори [124] суттєво підвищують ранню міцність бетону шляхом застосування мультимодального цементу високої активності, отриманому помелом портландцементного клінкера одразу з трьома іншими мінеральними компонентами – вапняком, пуцоланою та доменним гранульованим шлаком. На нашу думку підвищення ранньої міцності бетону в цьому випадку забезпечується за рахунок збільшенню кількості в цементному камені електрогетерогенних контактів між різноманітними продуктами гідратації та не гідратованими мінеральними частинками з різними знаками поверхневих зарядів. Однак ранню міцність бетону автори [124] визначають через 2 доби твердіння. Отримана ними міцність через 1 добу не досягає величини передаточної міцності бетону шпал.

В.Б.Ратінов як прискорювачі неелектроліти визначає добавки – мінеральні кристалічні затравки [101]. Метакаолін теоретично може бути затравкою, проте без домелу до високодисперсного стані може навіть зменшити ранню міцність бетону і звичайно застосовується для захисту від корозії заповнювачів лугами цементу [125]. Автори [126] підвищують ранню міцність бетону комплексною добавкою полікарбонату та нанодисперсного сульфаталюмінату кальцію, отриманого надінтенсивним змішуванням гідроксиду та алюмінату кальцію. Науковою школою проф. М.А.Саницького виконано комплексні дослідження впливу комплексних добавок, що включають нанодисперсну мінеральну добавку метакаоліну або кремнезему, лужного активатора – сульфату натрію та полікарбонату [127, 128], на ранню міцність бетону для монолітного будівництва. За 2 доби природного твердіння отримано міцність на стик 52 МПа. Однак міцність після 8–10 годин та 1 доби твердіння у [127, 128] не визначена та, швидше за все, не досягає величини передаточної міцності бетону шпал.

У [126, 127] досліджено вплив дисперсії гідросилікатів кальцію, зокрема BASF Master X-Seed 100 на прискорення твердіння бетону. Фізико-хімічними дослідженнями підтверджено заяву виробників добавки на прискорення процесу

гідратації на 6–12 годину твердіння. Саме Master X-Seed 100 обрано як неелектролітичну добавку прискорювач твердіння для цього дослідження. Однак у технології виготовлення, укладання та експлуатації залізобетонних шпал в теперішній час існують проблеми, які у зв'язку із застосуванням нових добавок потребують окремих досліджень. Це утворення тріщин нових видів у шпалах з анкерними рейковими скріпленнями [129–132], коливання властивостей матеріалів для бетону та періодичним утворенням на поверхні шпал сітчастої системи тріщин, причиною утворення якої часто є внутрішня корозія бетону від взаємодії активного кремнезему заповнювачів з лугами цементу [133]. У [131–132] для запобігання утворенню тріщин пропонується підняти клас бетону від C32/40 до C40/50.

1.4 Гіпотеза і завдання досліджень

Таким чином, робочу гіпотезу досліджень можна сформулювати таким чином: максимальне підвищення ранньої міцності бетону можливе у разі застосування бетону оптимального складу з комплексною добавкою суперпластифікатора полікарбоксилата і прискорювача, що не спричиняє корозійного впливу на арматуру, - дисперсії гідросилікатів кальцію як кристалічної затравки для швидкого утворення кристалогідратів.

Для досягнення мети і доказу гіпотези сформульовано завдання досліджень:

- аналітичний огляд літературних і нормативних джерел щодо шляхів підвищення ранньої міцності бетону уведенням хімічних та мінеральних добавок;
- експериментальні дослідження з визначення впливу добавок на ранню міцність бетону та вибору добавок;
- експериментальні дослідження залежностей ранньої міцності бетону від вмісту обраних добавок;
- електронно-мікроскопічні дослідження структури цементного каменю з обраними добавками;

- потенціодинамічні та мікроскопічні дослідження впливу цементного каменю з обраними добавками на корозію сталеві арматури.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1

1. Виробництво залізобетону, у т.ч. залізобетонних шпал, відноситься до числа найбільш енергоємних галузей будівельної індустрії. Для прискореного тверднення бетону в загальному балансі підприємства витрата енергії досягає 60%, самі ж камери ТВО обіймають від 40 до 60 % площ виробничих приміщень, фондівдача яких становить 30–55%, що є у край низьким показником. Тільки з 2007 по 2012 рр. складова газу в собівартості однієї залізобетонної шпали виросла від 3,26 грн. до 10,55 грн. або в 3,24 рази, що обумовлює необхідність мінімізації режиму ТВО або відмови від неї.

2. Встановлено, що забезпечити високу ранню міцність бетону крім ТВО дозволяють: застосування швидкотверднучих цементів або домел звичайних цементів; введення добавок прискорювачів твердіння; підвищення кінцевої міцності.

3. Встановлено, що добавки суперпластифікатори полікарбоксилатного типу дозволяють знижувати в бетоні залізобетонних шпал витрату цементу до 380 кг/м³.

5. Мінімізація режиму тепловологісної обробки або повна відмова від неї при виробництві залізобетонних шпал можуть бути забезпечені за рахунок застосування бетону оптимального складу з оптимальними значеннями коефіцієнтів розсунення зерен крупного заповнювача $\alpha_{\text{опт}}$ і дрібного заповнювача $\mu_{\text{опт}}$ і водоцементного відношення $(В/Ц)_{\text{опт}}$, а також введення оптимальної кількості комплексної добавки, що складається із суперпластифікатора і прискорювачів твердіння. Так, склад з 0,45 % суперпластифікатора нафталінформальдегідного типу С-3=0,45 і 1 % прискорювача твердіння CaCl_2 забезпечив отримання необхідної передаточної міцності бетону за температури до 30°C через 12–16 год.

6. Чинні в Україні стандарти забороняють застосовувати для бетону залізобетонних конструкцій добавки, що містять хлориди, а також зобов'язують у разі застосування добавок, що містять солі натрію, вживати заходи для

запобігання корозії, обумовленої взаємодією лугів з реакційно здатними до них заповнювачами.

7. Висунуто робочу гіпотезу і сформульовано завдання досліджень.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Матеріали

2.1.1 Цемент, заповнювачі, арматура

Для експериментальних досліджень впливу добавок на властивості бетону застосовували такі матеріали. Портландцемент виробництва ПрАТ «Івано-Франківськ-цемент» і ПрАТ «Дікергоф Цемент Україна» типів і марок, наведених у табл. 2.1. Результати визначення властивостей цементу наведені у додатку Б і узагальнені у табл.2.2 і 2.3.

Таблиця 2.1

Портландцемент, який застосовували в дослідженнях

Виробник	Місцезнаходження	Тип, марка	Скор.
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»	с. Ямниця, Івано-Франківська обл.	ПЦ І-500Р-Н (СЕМ І 42,5R)	ІФ
		ПЦ ІІ/А-В-500Р-Н (СЕМ ІІ/А-LL 42,5R)	ІФ-В
		ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н (СЕМ ІІ/А-S 42,5R)	ІФ-Ш
		ПЦ ІІ/А-П-500Р-Н	ІФ-П
		ПЦ ІІ/А-К(В+Ш+П)-500Р-Н	ІФ-К
ПрАТ «Дікергоф Цемент Україна», «Волинь-Цемент»	м. Здолбунів, Рівненська обл.	ПЦ І-500Н	ВЦ
ПрАТ «Дікергоф Цемент Україна», «Юг Цемент»	смт Ольшанське, с. Ясна Зоря, Миколаївська обл.		ЮЦ

Таблиця 2.2

Хімічний склад прортландцементного клінкера, %

Клінкер	C_3S	C_3A	C_2S	C_4AF	R_2O
ІФцем	59,06	7,33	14,80	12,14	0,90
Волинь-Цемент	63–67	5–7	13–15	12–13	

Властивості портландцементу

Цемент	спит, см ² /г	d _ц , мкм	ρ _i , кг/м ³	НГ, %	Тужавл., хв		Активність, МПа			
					поч.	кін.	ТВО	2 д.	7 діб	28 д.
ПЦ І-500Р-Н ІФцемент	3560	25	3000	29,4	130	200	41,7	35,0	48,3	57,7
ПЦ І-500Н Волинь-Цемент	3500	30	3000	28,1	150	210	40,2	33,2	48	56,3
ПЦ І-500Н ЮГцемент	3950	30	3000	28,8	130	200	41,3	38,3	50,6	58,8

Пісок кварцовий ДСТУ Б В.2.7-32-95 дуже дрібний, з модулем крупності $M_k = 1,0-1,2$; істинна густина $\rho^{\text{п}} = 2630 \text{ кг/м}^3$; насипна густина $\rho_{\text{нас}}^{\text{п}} = 1450 \text{ кг/м}^3$; пористість $\text{Пус}_{\text{п}} = 0,45$, середній розмір зерен $= 0,23 \text{ мм}$; водопоглинання за масою $W_{\text{м}}^{\text{п}} = 0,12$.

Щебінь гранітний ДСТУ Б В.2.7-75-98 суміші фракцій 5–20 мм; істинна густина $\rho^{\text{ш}} = 2650 \text{ кг/м}^3$; насипна густина $\rho_{\text{нас}}^{\text{ш}} = 1450 \text{ кг/м}^3$, пористість $\text{Пус}_{\text{ш}} = 0,45$, середній розмір зерен $d_{\text{ш}} = 15 \text{ мм}$, водопоглинання за масою $W_{\text{м}}^{\text{ш}} = 0,0075$.

Вода питна водопровідна за ДСТУ 7525:2014.

Арматурний дріт періодичного профілю з вуглецевої сталі для армування попередньо напружених залізобетонних конструкцій Ø3Вр1500 (Вр-II).

2.1.2 Добавки

Застосовані хімічні та мінеральні добавки наведені у табл. 2.4. Дозування добавок призначали у відповідності до рекомендацій їх виробників, а нітрату та хлориду кальцію – у відповідності до [121].

Добавки для експериментальних досліджень

Тип добавки	Назва добавки	Марка або хімічна формула	Виробник	Позначення	Дозування, мас. % від витрати цементу
Суперпластифікатор - аніонна ПАР	Полікарбоксилат	K-17	Містім	Містім	0,8
		E.Fix-AB.27	АрхБуд	АрхБуд	0,7
		Plastidor 2 Extra	Доронік	Plastidor	0,4
		ViscoCrete-1030	Sika	ViscoCrete	
		Master Glenium ACE-430	BASF	ПК	1
Прискорювачі твердіння - солі-електроліти	Хлорид кальцію	CaCl ₂	Підприємства хімічної промисловості	ХНК	1 (0,5+0,5)
	Нітрат кальцію	Ca(NO ₃) ₂			
Активна мінеральна добавка	Дисперсія гідросилікатів кальцію	Master X-Seed 100	BASF	ГСК	2; 6,48...7,3

2.1.3 Експериментальні склади бетону

Склад бетону визначали згідно з [20] у послідовності:

1. Визначили властивості матеріалів стандартними способами, крупність зерен заповнювачів – ситовим аналізом, частинок цементу – мікроскопічним або седиментаційним аналізом. Прийняли: для цементу ПЦ I-500Н - істинну густину частинок $\rho^{\text{II}} = 3100 \text{ кг/м}^3$, середній розмір найбільш представницької фракції $d_{\text{ц}} = 0,03 \text{ мм}$; для щебеню гранітного суміші фракцій 5-20 мм - істинну густину $\rho^{\text{III}} = 2630 \text{ кг/м}^3$, середній розмір зерен $d_{\text{щ}} = 12,5 \text{ мм}$, водопоглинання $W^{\text{III}} = 0,0075$; для піску кварцевого дуже дрібного з модулем крупності $M_{\text{кр}} = 1,0$ - істинну густину $\rho^{\text{I}} = 2630 \text{ кг/м}^3$, водопоглинання $W^{\text{I}} = 0,01$.

2. Розраховували величини оптимальних коефіцієнтів розсування зерен щебеню та піску $\alpha_{\text{опт}}$ і $\mu_{\text{опт}}$ за формулами (1.3), (1.4).

3. Визначили витрату щебеню, піску, цементу, води з урахуванням оптимальних структурних характеристик $\alpha_{\text{опт}}$, $\mu_{\text{опт}}$ та з урахуванням адсорбованої щебенем та піском води ($W^{\text{III}} = 0,0075$ і $W^{\text{I}} = 0,01$).

$$\text{Щ} = \frac{1000}{\frac{\alpha_{\text{опт}} \text{Пус}^{\text{щ}}}{\rho_{\text{нас}}^{\text{щ}}} + \frac{1}{\rho^{\text{щ}}}}; \quad (2.1)$$

$$\text{П} = \frac{1000 - \frac{\text{Щ}}{\rho^{\text{щ}}}}{\frac{\mu_{\text{опт}} \text{Пус}^{\text{п}}}{\rho_{\text{нас}}^{\text{п}}} + \frac{1}{\rho^{\text{п}}}}; \quad (2.2)$$

$$\text{Ц} = \frac{1000 - \text{Щ} \cdot \left(\frac{1}{\rho^{\text{щ}}} + W^{\text{щ}}\right) - \text{П} \cdot \left(\frac{1}{\rho^{\text{п}}} + W^{\text{п}}\right)}{\frac{1}{\rho^{\text{п}}} + 0,23}. \quad (2.3)$$

$$B = \text{Ц} \cdot (B/\text{Ц})_{\text{опт}}. \quad (2.4)$$

Для портландцементу із середньою кількістю $C_3A = 6\%$ $(B/\text{Ц})_{\text{опт}} = 0,23$.

3. Визначили кількість добавок суперпластифікатора СП (ПК) та прискорювачів ХНК, ГСК:

$$\text{СП} = \text{Ц} \cdot \text{СП}/\text{Ц}; \quad (2.5)$$

$$\text{ХНК} = \text{Ц} \cdot \text{ХНК}/\text{Ц}; \quad (2.6)$$

$$\text{ГСК} = \text{Ц} \cdot \text{ГСК}/\text{Ц}. \quad (2.7)$$

4. Визначили абсолютний об'єм бетонної суміші:

$$V_6 = \frac{\text{Ц}}{\rho^{\text{ц}}} + \frac{\text{П}}{\rho^{\text{п}}} + \frac{\text{Щ}}{\rho^{\text{щ}}} + \frac{B}{\rho^{\text{б}}} + \frac{\text{СП}}{\rho^{\text{сп}}} + \frac{\text{ХНК}}{\rho^{\text{хнк}}} + \frac{\text{ГСК}}{\rho^{\text{гск}}}. \quad (2.8)$$

За середньою густиною бетону та абсолютним об'ємом бетонної суміші перевіряють правильність розрахунку складу бетону. Розрахована середня густина бетону має наближатися до величини 2400 кг/м^3 , а абсолютний об'єм бетонної суміші – до 1 м^3 з точністю $\pm 2\%$.

Розрахунок здійснювали за допомогою програмного забезпечення ПБС-УкрДУЗТ. Приклад результатів розрахунку наведено у додатку Г.

2.3 Методи досліджень

Дослідження втворювали теоретичними та експериментальними методами. У складі теоретичних досліджень виконано аналітичний огляд літературних джерел та нормативних документів, що відповідають об'єкту та предмету дисертаційного дослідження. Теоретичні дослідження ґрунтувалися на положеннях фізичної та колоїдної хімії, а також фізико-хімічної механіки дисперсних систем. Експериментальні дослідження залежностей властивостей цементного каменю, бетону, шпал, фазового складу продуктів гідратації цементу від виду та вмісту добавок здійснювали стандартними та оригінальними методами. В загальному випадку досліджували залежність фізико-механічної або фізичної характеристики цементного тіста або каменю, бетонної суміші або бетону від вмісту добавки, змінюючи її вміст від 0 до максимального значення з постійним кроком.

Експериментальні дослідження впливу добавок на властивості бетону частково виконували у виробничих умовах на Гніванському ЗСЗБ на визначених заводською лабораторією складах бетону класу С32/40 із стандартних матеріалів, які використовуються підприємством [42].

2.3.1 Дослідження реологічних характеристик сумішей

Технологічні реологічні властивості бетонної суміші – оцінювали її рухливістю або жорсткістю. Рухливість бетонної суміші оцінювали осадкою конусу і визначали згідно з EN 12350-2:1999. Жорсткість бетонної суміші визначали аналогічно EN 12350-3:1999 спрощеним способом Скрамтаєва (рис. 2.1) [62; 55]. Відповідно до цього способу стандартну одномісну форму для виготовлення зразків – кубів з розміром ребра 200 мм встановлюють на стандартну лабораторний вібромайданчик (частота коливань 3000 хв⁻¹, амплітуду 0,5 мм). У форму встановлюють стандартний конус заввишки 300 мм з діаметром основ: нижньої – 200 мм, верхньої – 100 мм. Попередньо з конуса видаляють упори «педалі» і стискають нижній діаметр таким чином, щоб він містився у формі (рис. 2.2, а). Внутрішню поверхню конуса змочують водою та

протирають віджатою вологою ганчіркою. Конус заповнюють бетонною сумішшю в три прийоми, щоразу ущільнюючи її 20 штикуваннями стрижнем $\varnothing 16$ мм. Верх бетонної суміші зрізають лінійкою чи рівною пластиною. Конус акуратно знімають і включають вібромайданчик і одночасно секундомір. Вібрування продовжують доти, доки бетонна суміш не заповнить усі кути куба і її поверхня не стане горизонтальною. Показником жорсткості бетонної суміші є тривалість вібрування, с.

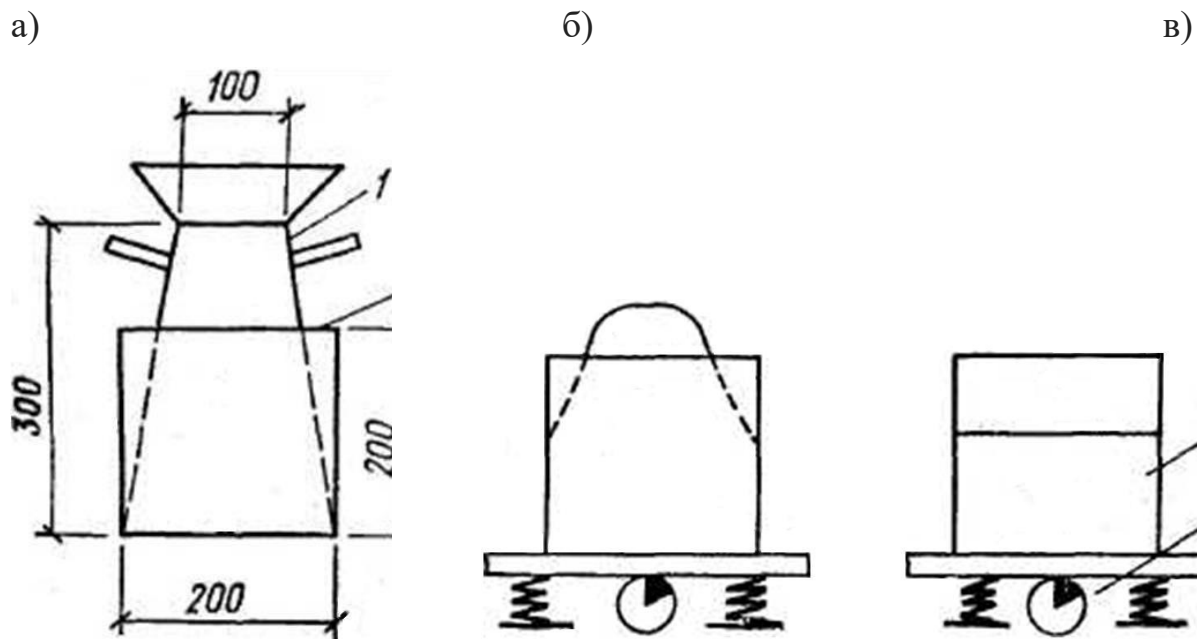


Рис. 2.1 Визначення жорсткості бетонної суміші спрощеним способом Б.Г.Скрамтаєва: а – загальний вигляд приладу; б – бетонна суміш до вібрування; в – те саме, після вібрування; 1 – конус; 2 – форма куба; 3 – бетонна суміш; 4 – вібромайданчик

2.3.2 Дослідження залежності фізико-механічних властивостей бетону від виду та вмісту добавок

Склади бетону для експериментальних досліджень призначали за методикою УкрДУЗТ [62, 63], викладеною у 2.1.3 із забезпеченням визначених оптимальних величин коефіцієнтів розсунення зерен крупного $\alpha_{\text{опт}}$ та дрібного $\mu_{\text{опт}}$ заповнювачів.

Із бетону різного складу з різними добавками виготовляли серії зразків-кубів з розміром ребра 100 мм. Зразки піддавали тепловологісній обробці у пропарювальній камері або природному твердінню за температури $20\pm 2^\circ\text{C}$.

Зразки випробували у ранньому віці 8, 12 або 24 годин та у проектному віці 28 діб. Властивості бетону визначали на зразках-кубах $100\times 100\times 100$ мм у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-170:2008, ДСТУ Б В.2.7-214:2009..

За результатами випробувань за допомогою електронних таблиць MS Excel будували графіки залежностей властивостей бетону від показників його складу. Для залежностей будували лінії тренда, які апроксимували методом найменших квадратів з отриманням рівнянь регресії засобами MS Excel. Про достовірність отриманих залежностей робили висновок за величиною коефіцієнта кореляції, порівнюючи його зі шкалою Чеддока.

2.3.3 Фізико-хімічні дослідження

Фізико-хімічні дослідження цементного каменю виконували у складі рентгенофазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії. Підготовку зразків до дослідження здійснювали так: зразок (у необхідному віці) висушували до постійної маси за температури $70\pm 3^\circ\text{C}$, подрібнювали до розміру $0,5\div 1,0$ мм, видаляли частинки заповнювача та розтирали в агатовій ступці до стану, за якого спостерігалось повне проходження крізь сито 0,063 мм. Для електронної мікроскопії робили відколи зразків.

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою модернізованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-3, підключеного до ПК. Управління дифрактометром та запис даних на ПК здійснюється за допомогою програмного забезпечення DifWin1. Була використана рентгенівська трубка 1,6 БСВ27-Fe із залізним катодом. Інтервал кутів 2θ становив $7\text{--}80^\circ$, напруга – 30 кВ, сила струму – 20 мА. Зразок та лічильник рентгенівських імпульсів обертаються автоматично в горизонтальній площині навколо загальної вертикальної осі

гоніометра із співвідношенням швидкостей $V_{сч} = 2V_{обр}$. При цьому лічильник вимірює інтенсивність дифракційної картини послідовно під різними кутами відбиття. Покази лічильника реєструвалися ПК. При аналізі рентгенограм дифракційні максимуми ідентифікували за [94].

Інфрачервону спектроскопію виконували за допомогою ІЧ-Фур'є-спектрометра Bruker Alpha та персонального комп'ютера з програмним забезпеченням OPUS. ІЧ-спектри у графічному вигляді відображались на екрані монітора та записувались у пам'ять ПК. Вимірювання проводили в діапазоні хвильових чисел 400-4000 см^{-1} . Зразки для дослідження, відібрані та підготовлені за описаною вище методикою, у вигляді порошку змішували з KBr, поміщали в прес-форму та під тиском $8 \div 8,5$ МПа запресовували таблетки. ІЧ-спектри також ідентифікували за [94].

Електронно-мікроскопічні дослідження та електронно-зондовий мікроаналіз локального елементного складу відколів цементного каменю з добавками здійснювали за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-6390LV з енергодисперсійним спектрометром AZtechEnergy X-maxⁿ 50 (Японія). Дослідження проводили з прискорюючою напругою 15 кВ.

2.3.4 Потенціодинамічні дослідження

Корозійний вплив на сталеву арматуру цементного каменю та бетону з добавками досліджували потенціодинамічним та оптико-мікроскопічним методами. Досліджували зразки призми $160 \times 40 \times 40$ мм, в які по центральній поздовжній осі поміщували сталевий стержень довжиною 120 мм і діаметром 3 мм. Стержні та їх торці попередньо зачищали наждачним папером та знежирювали розчинником – замінником ацетону. Зразки виготовляли із цементно-піщаного розчину 1:1,53, В/Ц = 0,56, який відповідав розчинній частині бетону. Виготовляли 8 серій: 4 – на цементі ІФцем, 4 – на цементі Волинь-Цемент (табл. 2.5) по три зразки в кожній серії: 1 – контрольні зразки без добавок (б/д); 2 – зразки з добавкою Master Glenium ACE 430 (ПК) в кількості 1 % від маси цементу; 3 – зразки з добавками Master Glenium ACE

430 1 % і Master X-Seed100 2 % (ПК+ГСК); 4 – зразки з добавками Master Glenium ACE 430 1 %, CaCl₂ 0,5 % та Ca(NO₃)₂ 0,5 % (ПК+ХНК).

Випробування були проведені на розчинній частині бетону складу, визначеного за методикою УкрДУЗТ для заповнювачів із середнім розміром визначальної фракції: крупного – 12,54 мм, дрібного – 0,24 мм, $\alpha = \alpha_{\text{опт}} = 1,12$, $\mu = \mu_{\text{опт}} = 1,79$. Склад бетону, кг/м³: Щ – 1373; П – 514; Ц - 362; В – 167.

Таблиця 2.5

Склад цементно-піщаного розчину зразків

№	Код	Компоненти	Склад									
			ПЦ	ПК	ГСК	ХК	НК	П/Ц	В/Ц	ПК/Ц	ГСК/Ц	ХК/Ц
1	1.0	ІФцемент	–	–	–	–	1,67	0,57				
	1.1		+	–	–	–	1,67	0,57	1%			
	1.2		+	+	–	–	1,67	0,57	1%	2%		
	1.3		+	–	+	+	1,67	0,57	1%		0,5%	0,5%
2	2.0	Волинь-Цемент	–	–	–	–	1,53	0,56				
	2.1		+	–	–	–	1,53	0,56	1%			
	2.2		+	+	–	–	1,53	0,56	1%	2%		
	2.3		+	–	+	+	1,53	0,56	1%		0,5%	0,5%

Потенціодинамічні дослідження виконували у відповідності до схеми рис. 2 та [142] з урахуванням вимог [143] за допомогою наступного обладнання: потенціостат з діапазонами регульованих напруг не менше 5–1000 мВ та сил струму не менше 1–1000 мкА; термометр з діапазоном вимірювань не менше 10–30°C; електрод порівняння хлорсрібний насичений; допоміжний електрод – сталевий стержень довжиною 120–150 мм, діаметром 5–6 мм; посудина з діелектричного матеріалу – скла висотою 160–200 мм з внутрішнім діаметром не менше ніж 70 мм; електролітичний ключ – скляна трубка діаметром 3–5 мм з краном, заповнена насиченим розчином хлориду калію.

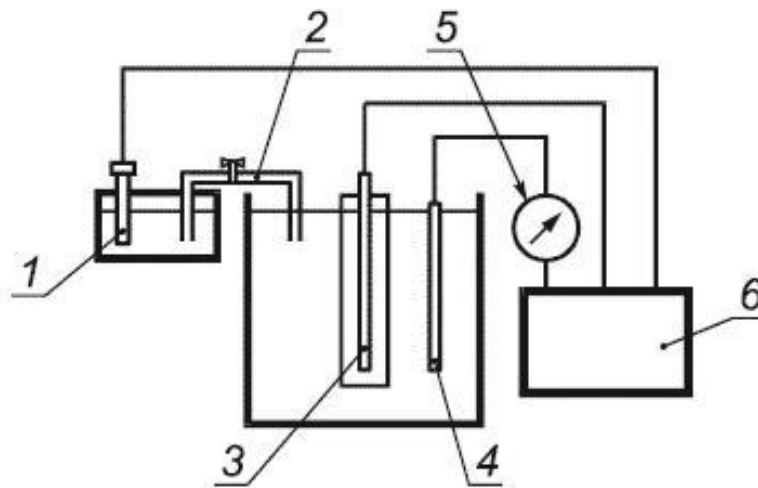


Рис. 2.2 Електрична схема потенціодинамічних досліджень зі зняттям поляризаційних кривих:

1 – електрод порівняння; 2 – електролітичний ключ; 3 – зразок; 4 – допоміжний електрод; 5 – мікроамперметр; 6 – потенціостат

Електрохімічні вимірювання виконували після досягнення проектної міцності бетону через 28 діб та через 6 місяців. Вимірювання виконували на трьох зразках бетону з арматурою одночасно. Зразки до початку вимірювання насичували питною водою з кип'ятінням тривалістю 3 год. Перед випробуванням з одного торця зразка-балочки сколювали розчин, щоб оголити сталевий стержень на довжину 20 ± 10 мм. Вимірювання сили струму через зразок в мікроамперах здійснювали через 60 ± 5 хвилин після вмикання потенціостату (рис. 2.2), після чого знімали анодну частину поляризаційної кривої з проходженням діапазону від потенціалу, що встановився, до $+1000$ mV протягом 60 хвилин. Густина струму i , мкА/см² для кожного фіксованого значення потенціалу визначали згідно з рівнянням:

$$I = iS, \quad (2.9)$$

де I – сила струму, мкА; S – площа робочої поверхні електрода (стержня), см².

Площу робочої поверхні сталюого стержня, що стикається з бетоном, S , см², розраховували за формулою:

$$S = \pi D l + \pi D^2 / 4, \quad (2.10)$$

де D – діаметр сталюого стержня, см; l – довжина сталюого стержня, що занурений у бетон, см.

За отриманими результатами будували графік (поляризаційну криву) у координатах: густина струму $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ - потенціал робочого електрода E , мВ.

Корозійний стан сталюї арматури в бетоні оцінювали за критеріями оцінки захисної дії бетону до сталюї арматури, прийнятими відповідно до [44, 45] і наведеними у табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Показники корозійного стану сталюї арматури в бетоні

Показник	Корозійний стан арматурної сталі
Густина струму при потенціалі +300 мВ (насичений каломельний електрод), $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ - до 10 включно - від 10 до 25 включно - понад 25	Пасивний стан Нестійкий пасивний стан сталі Інтенсивна корозія
Потенціал через 60 ± 5 с після вимкнення струму - понад 5 мВ - менше 5 мВ	Пасивний стан Активний стан, корозія

Після електрохімічних випробувань сталеві стрижні виймають із бетону та визначають наявність на них корозійних пошкоджень. Додатковими критеріями є наявність чи відсутність корозійного ураження арматури, значення струму корозії. Зразки, що у пасивному стані протягом усього часу випробувань, не мають ознак корозійного впливу.

Оптико-мікроскопічні дослідження корозійного впливу цементного каменю з добавками на сталеву арматуру здійснювали після витримання зразків у перемінному рівні води за середньорічної температури 16°C протягом 1 року та очищення поверхні стержня від розчину. Поверхню арматури досліджували за допомогою бінокулярного мікроскопу МБС-2 зі збільшеннями $\times 7$; $\times 12,5$; $\times 25$; $\times 50$; $\times 88$, знімки поверхні робили цифровою камерою з роздільною здатністю 68 Мп.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 2

1. Обрано матеріали для експериментальних досліджень: щебінь гранітний, пісок кварцовий, портландцемент ПЦ І-500Н, добавки: суперпластифікатори полікарбосилати різних виробників, прискорювачі електроліти нітрат і хлорид кальцію, дисперсію гідросилікатів кальцію, а також вискоміцний низьковуглецевий дріт діаметром 3 мм для армування попередньо напруженого залізобетону.

2. Обрано методи теоретичних досліджень: можливість утворення продуктів гідратації цементу з добавками досліджували термодинамічним методом; граничний корозійно безпечний вміст добавок електролітів визначали шляхом стехіометричних розрахунків.

3. Обрано методи експериментальних досліджень: фізичні властивості матеріалів для бетону визначали стандартними методами, фракційний склад цементів - за допомогою аналізатора розміру частинок Malvern ZetaSizer; легкоукладальність бетонних сумішей та фізико-механічні властивості бетону визначали стандартними методами; склад продуктів гідратації досліджували за допомогою фізико-хімічних методів - рентгенофазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії; вплив добавок на корозійний стан сталеві арматури в бетоні досліджували потенціодинамічними методами.

4. Достовірність результатів досліджень забезпечена коректним застосуванням і метрологічним забезпеченням стандартних та оригінальних методів випробувань та досліджень, застосуванням незалежних методів досліджень, повторюваністю результатів випробувань, їх статистичною обробкою, узгодженістю результатів експериментальних і теоретичних досліджень.

РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПІДВИЩЕННЯ РАННЬОЇ МІЦНОСТІ БЕТОНУ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ШПАЛ КОМПЛЕКСНОЮ ДОБАВКОЮ

Гіпотеза передбачає підвищення ранньої міцності бетону за рахунок спільного впливу добавок суперпластифікаторів та прискорювачів твердіння, які обумовлюють збільшення кількості електрогетерогенних контактів в структурі цементного каменю в ранні терміни твердіння. Розглянемо електроповерхневі властивості основних продуктів гідратації і добавок та механізми впливу добавок суперпластифікаторів і прискорювачів на процеси твердіння та ранню міцність бетону.

3.1 Електроповерхневі потенціали та заряди основних складових цементного каменю та бетону

Електроповерхневі потенціали клінкерних мінералів, продуктів гідратації, прийняті за [60, 61] і наведені у табл. 3.1.

Електроповерхневий потенціал граніту визначено для його середнього мінерального складу: кварц – 34%; ортоклаз – 57%; біотит – 9% як середньозважений потенціал кварцу, ортоклазу та біотиту. Електроповерхневі потенціали кварцу, ортоклазу та біотиту визначені розрахунковим шляхом за рівняннями для складної речовини $X_xY_yZ_z$:

- абсолютний ψ^0 :

$$\psi_{XYZ}^0 = -\frac{x\psi_X^0 + y\psi_Y^0 + z\psi_Z^0}{x+y+z}; \quad (3.1)$$

- рівноважний ψ^p :

$$\psi^p = \psi^0 - 0,059pH, \quad (3.2)$$

де X, Y, Z – прості речовини (елементи); x, y, z – стехіометричні коефіцієнти; ψ_X^0 , ψ_Y^0 , ψ_Z^0 – абсолютні електроповерхневі потенціали елементів (простих речовин; рН – водневий показник, 12 (для порового електроліту цементного каменю).

Розрахунок виконано за допомогою електронних таблиць MSExcel, результати розрахунку наведені на у табл. 3.2.

Таблиця 3.1

Електроповерхневі потенціали структурних елементів СПЦВС

Найменування	Електроповерхневий потенціал, В	
	абсолютний ψ_0	рівноважний за $pH=12\psi_0p$
Аліт C_3S	+0,74	-0,03
Беліт C_2S	+0,55	-0,16
Трьохкальцієвий алюмінат C_3A	+0,90	+0,19
Чотирьохкальцієвий алюмоферит C_4AF	+0,74	-0,029
Портландцемент середнього мінерального складу (інтегральний)	+0,77	-0,04
Портландит $Ca(OH)_2$	+1,24	+0,53
Гідросилікати кальцію C_2SH	+0,59	-0,11
Гідросилікати кальцію CSH	+0,29	-0,37
Гідроалюмінат кальцію C_3AH_6	+0,92	+0,21
Еtringіт $C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$	+0,90	+0,19
Гідромоносульфоалюмінат кальцію $C_3A \times CaSO_4 \times 19H_2O$	+1,24	+0,53
Кварц SiO_2	-0,55	-1,26
Граніт $0,3SiO_2 \times 0,7K_2O \times Al_2O_3$	-0,18	-0,89

Розрахунок інтегральних електроповерхневих потенціалів граніту

Елементи, мінерали, породи		Електроповерхневі потенціали	
		ψ_0 , В	ψ_p , В за рН=12
Водень	<i>H</i>	-1,20	
Кисень	<i>O</i>	1,44	
Фтор	<i>F</i>	4,89	
Магній	<i>Mg</i>	-3,69	
Алюміній	<i>Al</i>	-2,99	
Кремній	<i>Si</i>	-1,23	
Калій	<i>K</i>	-4,25	
Кварц	<i>SiO₂</i>	-0,55	-1,258
Біотит	<i>K(Mg,Fe)₃[Si₃AlO₁₀][OH,F]₂</i>	0,356	-0,352
Ортоклаз	<i>K[AlSi₃O₈] (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂)</i>	-0,045	-0,753
Граніт	кварц 34% + ортоклаз 57% + біотит 9%	-0,181	-0,889

Як бачимо, негативний рівноважний електроповерхневий потенціал поверхневого заряду за рН = 12 мають: більша частина поверхні цементу (C_3S , C_2S), гідросилікати кальцію, заповнювачі (кварц, граніт); позитивний – менша частина поверхні цементу (C_3A , C_4AF), кристали гідроксиду, гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінватів кальцію.

3.2 Добавки суперпластифікатори

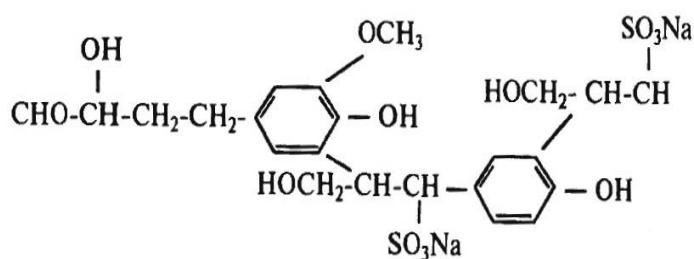
Пластифікуючі добавки за ДСТУ Б В.2.7-65 класифікуються на групи, які залежать від їх ефективності: суперпластифікатори (І група, що підвищують рухливість від 4 до 25 см і більше або дозволяють знизити витрату води на 20 % і більше); сильнопластифікуючі (ІІ група, що підвищують рухливість від 4 до 20 см і більше або дозволяють знизити витрату води на 12–19%);

середньопластифікуючі (III група, що підвищують рухливість від 4 до 15 см і більше або дозволяють знизити витрату води на 6–11 %); слабо-пластифікуючі (III група, що підвищують рухливість від 4 до 9 см і менше або дозволяють знизити витрату води на 5 % і менше).

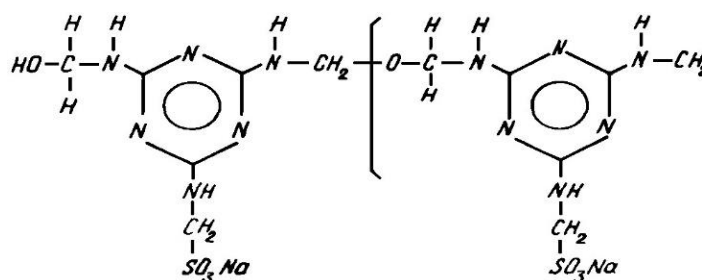
Пластифікуючі добавки є аніонними ПАР і за хімічним складом (рис. 3.1) представлені в основному [30]: лігносульфонатами ($R-SO_3^-$, знижують витрату води на 5–15 %, відомі з 1939 р.); сульфонафталінформальдегідами ($R-SO_3^-$, знижують витрату води на 15–25 %, відомі з 1932 г.); сульфомеламінформальдегідами ($R-SO_3^-$, знижують витрату води на 10–25 %, відомі з 1960 р.); полікарбоксилатами ($R-COO^-$, знижують витрату води на 20–40 %, запатентовані у 1993 р.).

Найбільш розповсюджені добавки ПАР та їх структурні формули наведені у додатку В. Із вказаних добавок їх ефективність, а також вартість зростають у такому порядку: лігносульфонати – меламінформальдегіди – нафталінформальдегіди – полікарбоксилати. Тому їх вибір здійснюється на підставі економічної оцінки.

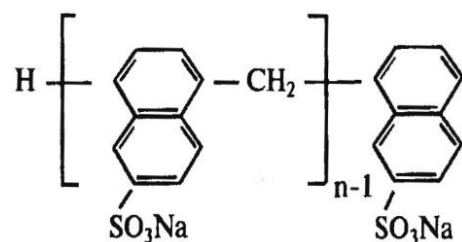
а)



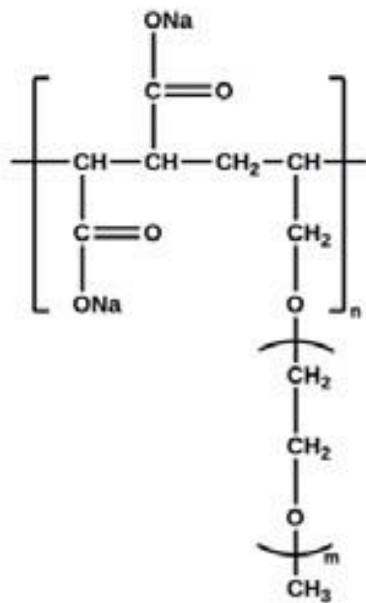
б)



в)



г)



д)

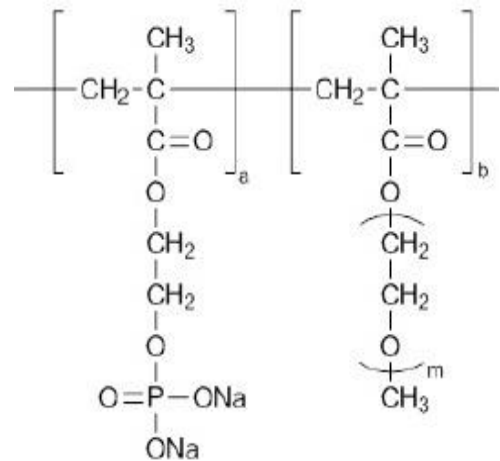
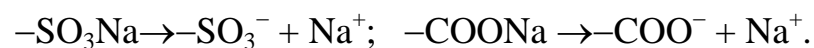


Рис. 3.1 Структурні формули пластифікуючих добавок: а– лігносульфонату [19]; б – сульфомеламінформальдегіду [101]; в – сульфонафталінформальдегіду [19]; г–д– полікарбоксилатів з карбоксильними групами (г) і фосфогрупами (д) [153]

Із рис. 3.1 і спрощених формул (додаток В) видно, що ці добавки є переважно натрієвими органічними солями, аніонними поверхнево активними речовинами (поліелектролітами) з функціональними групами: лігносульфонати, сульфомеламінформальдегіди і сульфонафталінформальдегіди – сульфогрупами $-\text{SO}_3\text{Na}$; полікарбоксилати (поліакрилати) – карбоксильними групами $-\text{COONa}$. Функціональні групи набувають негативного заряду внаслідок дисоціації:



Оскільки достатньо високі опір зсуву і в'язкість цементних паст обумовлені електростатичним притяганням між протилежно зарядженими ділянками поверхонь частинок цементу (рис. 3.2, а), механізм дії пластифікуючих добавок полягає в адсорбції їх молекул на цих ділянках.

У разі адсорбції лігносульфонатів, молекули яких містять невелику кількість функціональних груп (рис. 3.1, а), відбувається нейтралізація позитивно заряджених ділянок поверхні частинок цементу і виключення електростатичного притягання між ними і негативно зарядженими ділянками поверхні суміжних частинок (через подвійні електричні шари, рис. 3.2, б), що обумовлює ефект цих добавок до сильнопластифікуючого (додаток В).

У разі адсорбції сульфомеламінформальдегідів і сульфонафтальмінформальдегідів, молекули яких містять велику кількість функціональних груп, відбувається перезарядження позитивно заряджених ділянок поверхні на негативні та заміна електростатичного притягання відштовхуванням (через подвійні електричні шари згідно з теорією ДЛФО, рис. 3.2, в), що обумовлює ефект цих добавок до суперпластифікуючого (додаток В).

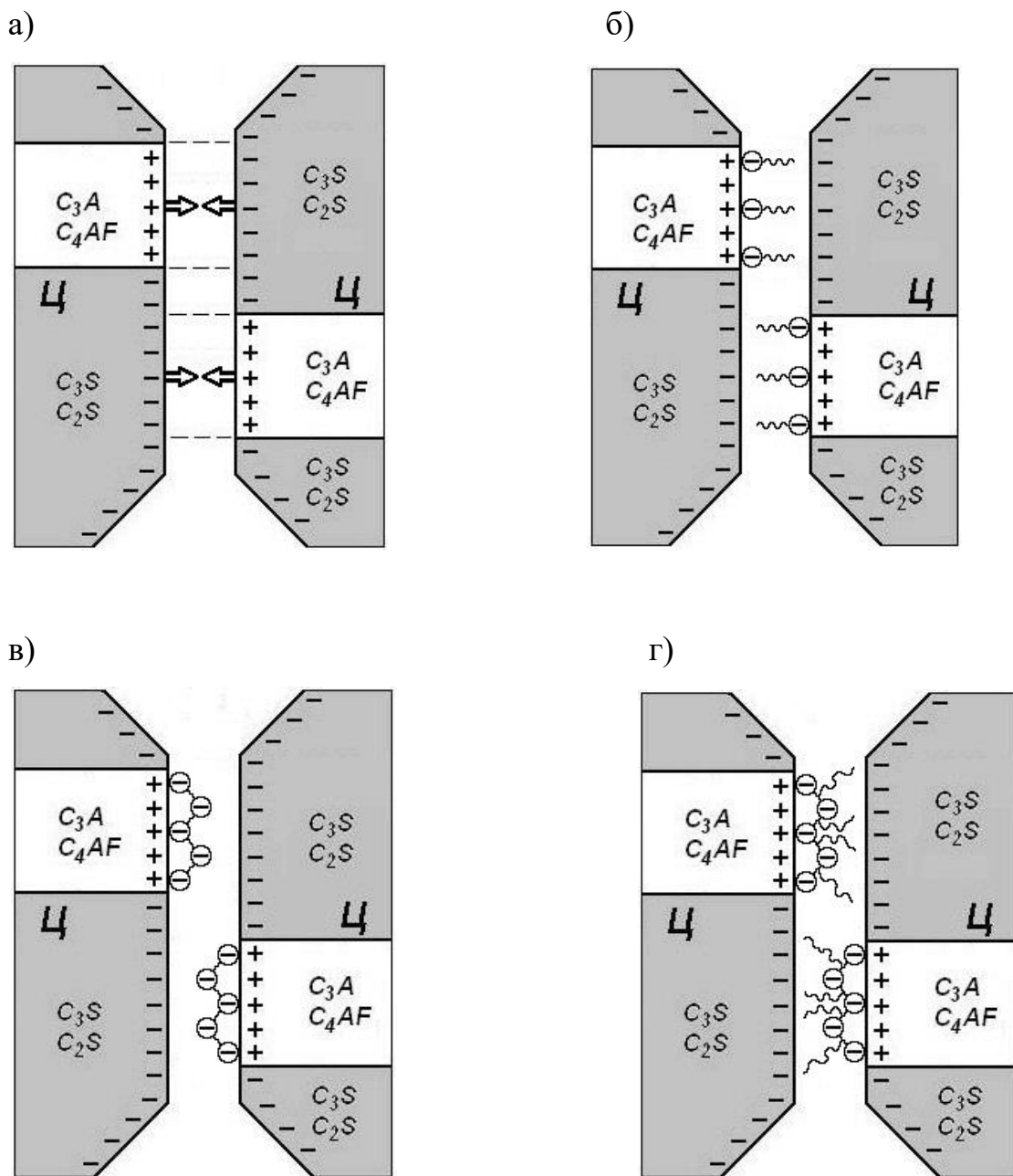


Рис. 3.2 Схеми взаємодії між частками цементу в цементній пасті: а– без добавок; б– після адсорбції лігносульфонату; в– після адсорбції сульфомеламін- і сульфонафталінформальдегіду; г– після адсорбції полікарбоксилату

У разі адсорбції полікарбоксилатів, молекули яких містять велику кількість функціональних груп і довгих вуглеводневих радикалів, спостерігається стеричний ефект (рис. 3.2, г). Стеричний ефект – вплив просторового характеру органічних молекул на їх хімічні властивості, зокрема, уповільнення або унеможливлення хімічних реакцій з функціональними групами цих молекул.

Це пояснюють відштовхуванням між електронними хмарами атомів суміжних ланцюжків молекули, яке обумовлює ефект цих добавок до «гіперпластифікуючого» (додаток В).

Узагальнюючи викладене, механізм пластифікуючої дії основних видів добавок такий:

- лігносульфонатів – адсорбція $[R]_n-(SO_3^-)_2$ на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу (рис. 3.2, б), їх нейтралізація і виключення електростатичного притягання між ними і негативно зарядженими ділянками поверхні суміжних частинок (через подвійні електричні шари);

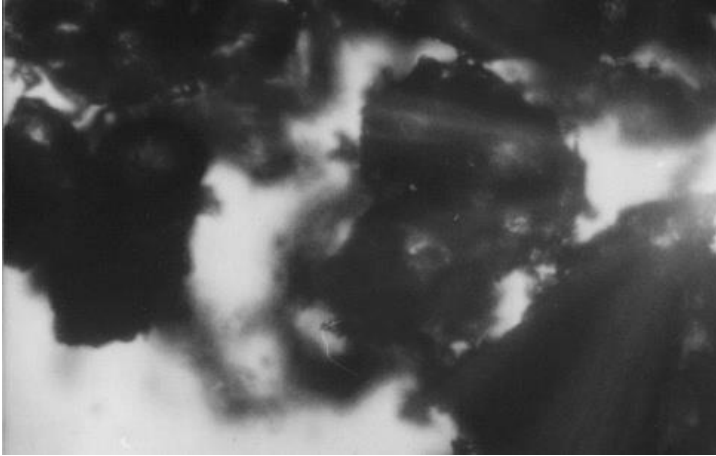
- нафталінформальдегідів і меламінформальдегідів – адсорбція $-[R-SO_3^-]_n-$ на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу (рис. 3.2, в), їх перезарядження і заміна електростатичного притягання відштовхуванням (через подвійні електричні шари згідно з теорією ДЛФО);

- полікарбосилатів – адсорбція $-[R-(COO^-)_2]_n-$, $-[R-(PO_3^{2-})_n-$ на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу (рис. 3.2, г), стеричний ефект.

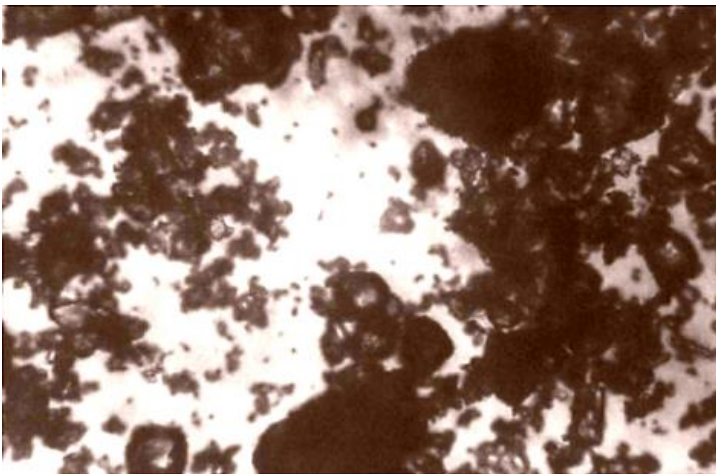
Крім безпосереднього виключення електростатичного притягання між частинками цементу пластифікуючі добавки обумовлюють пептизацію агрегатів частинок цементу на окремі частинки (рис. 3.3).

Оскільки водоредукуюча здатність пластифікуючих добавок зростає у порядку лігносульфонати – меламінформальдегіди – нафталінформальдегіди – полікарбосилати, найбільше зниження В/Ц, а отже, підвищення міцності, у т.ч. ранньої, забезпечать полікарбосилати.

а)



б)



в)

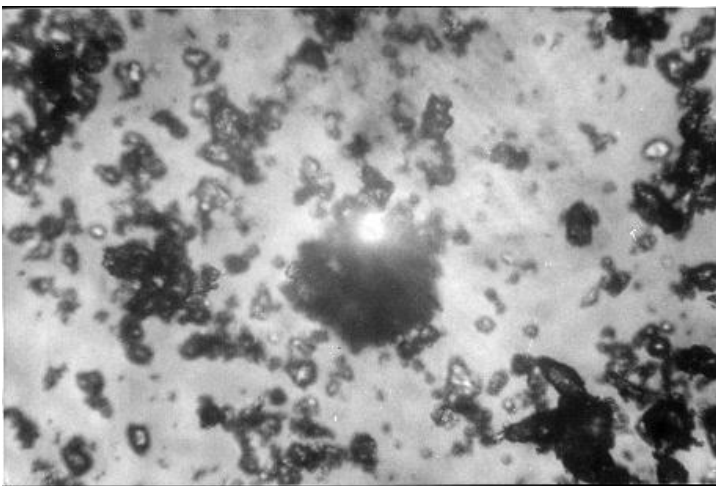


Рис. 3.3 Мікрофотознімки цементно-водних суспензій з різним вмістом, % від маси цементу, добавки суперпластифікатора – сульфонафтальінформальдегіду (СП-1): а - без добавки; б - 0,5 % добавки СП-1; в - 1 % добавки СП-1. Просвічувальний мікроскоп МБИ-6 ЛОМО

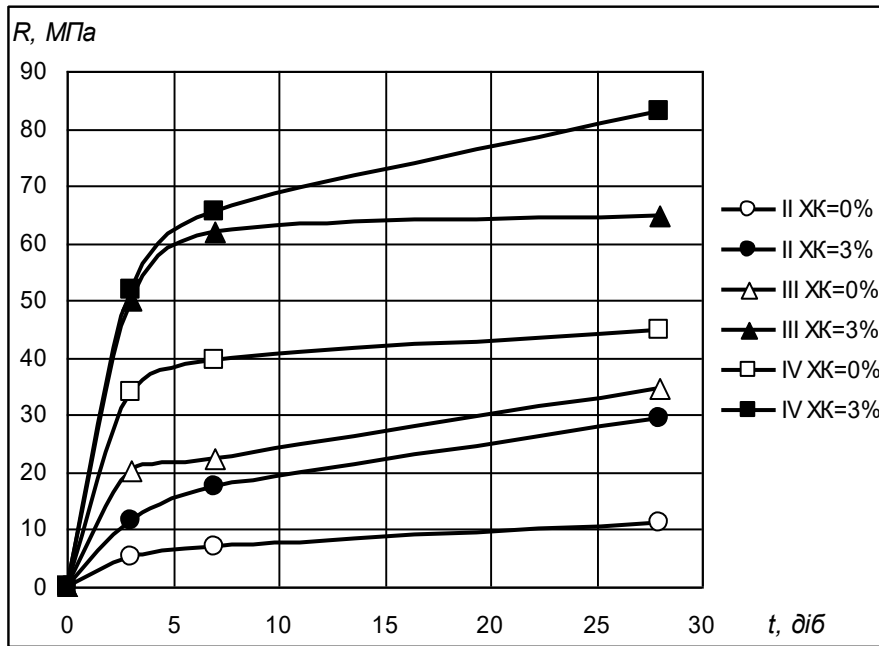
3.3 Добавки прискорювачі твердіння

Із добавок-прискорювачів найбільш ефективними є хлориди, потім нітрити, нітрати, сульфати. Уведення цих добавок призводить до прикорення гідратації цементу, збільшення ступеня гідратації в ранні терміни твердіння. Прискорення гідратації призводить до більш швидкого зростання міцності цементного каменю. На графіках рис. 3.4, побудованих шляхом узагальнення літературних даних, наведені експериментальні дані про вплив хлориду кальцію та нітрату натрію на швидкість набору міцності цементного каменю із клінкерів різного мінерально-фазового складу. Із рис. 3.4 видно, що добавка хлориду кальцію 3 % підвищує міцність цементного каменю на стиск із всіх досліджених клінкерів через 3 доби твердіння – у 1,5–2,2 рази, через 7 діб – у 1,7÷2,8 раз, через 28 діб – у 1,9÷2,6 раз.

При цьому в залізобетоні не повинно залишатись вільних хлоридів. Тому ДСТУ Б В.2.6-145 не допускає застосовувати хлориди для виготовлення попередньо напружених залізобетонних конструкцій, у т.ч. залізобетонних шпал, а добавки 1 класу як прискорювачі для шпал неприйнятні. Для шпал із добавок прискорювачів прийнятними можуть бути лише добавки 2 класу 3 групи, в яких катіони зв'язуються в продуктах гідратації цементу, наприклад, найбільш ефективні хлорид кальцію ХК, нітрат кальцію НК.

Дослідимо умови зв'язування ХК та НК у малорозчинні стабільні продукти гідратації портландцементу при їх застосування як добавки, що збільшує ранню міцність цементного каменю, умов стійкості гідрохлор- і гідронітроалюмінатів кальцію, а також допустимої (безпечної) кількості хлориду та нітрату кальцію.

a)



б)

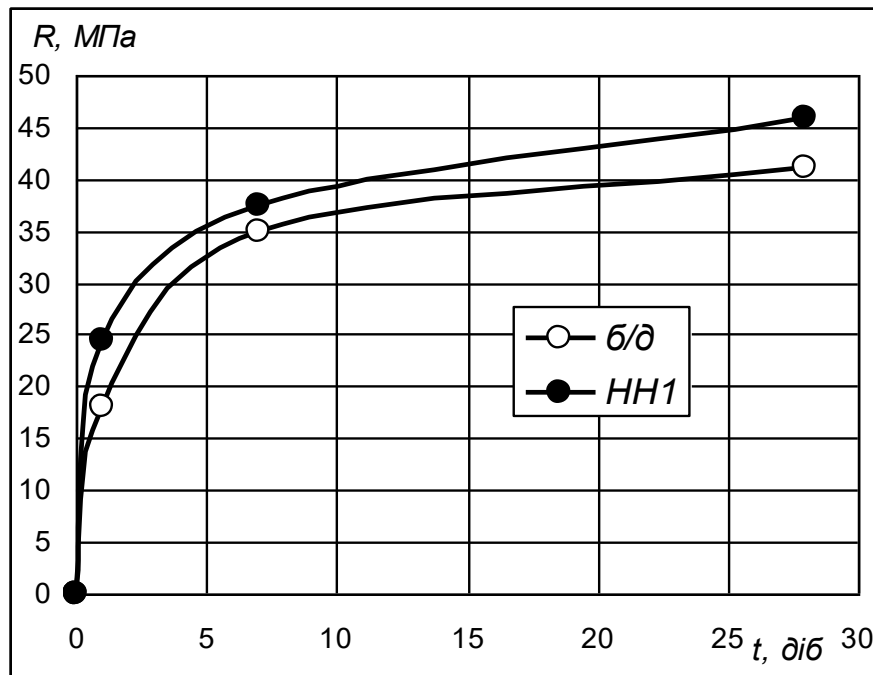


Рис. 3.4 Кінетика набору міцності на стиск R : а - цементного каменю із клинкерів різного складу (II, III, IV) без добавки і з добавкою 3 % XK від маси цементу; б - бетону без добавки і з добавкою NN₁

Відомо [101], що XK, НК, сульфат кальцію при взаємодії з трикальцієвим алюмінатом C_3A утворюють подвійні солі, що важко розчиняються типу

$C_3A \times CaX_2 \times (10-12)H_2O$, $C_3A \times 3CaX_2 \times (14-32)H_2O$, де X – однозарядний аніон Cl^- або NO_3^- (для двухзарядного аніона SO_4^{2-} замість $CaX_2 - CaX$). Їхня кристалізація відбувається, як правило, на стадії формування структури цементного каменю і не супроводжується деструктивними процесами. За даними [144; 145] у твердіючому портландцементі хлор-іон зв'язується C_3A і чотирикальцієвим алюмоферитом C_4AF в комплексні з'єднання – AFm- и AFt- фази. Згідно з [144] хлор-іон зв'язується у гідрохлоралюмінат кальцію (ГХАК) $C_3A \times CaCl_2 \times 10H_2O$ – сіль Фріделя α - або β -форми в залежності від температури та вологості середовища при її утворенні [146]. За даними [147–149] солі Фріделя при високих рН стабільні і лише за зниження рН (наприклад, з допомогою карбонізації цементного каменю) їх розчинність підвищується. Відповідно до [101] у цементному камені ГХАК стійко існує протягом тривалого часу та експериментально виявлявся через 5 років.

При утворенні солі Фріделя згідно [146] можливе залучення до структури замість іонів Cl^- - інших аніонів (заміщення) – SO_4^{2-} , OH^- з утворенням $3CaO \times Al_2O_3 \times CaSO_4 \times nH_2O$, $3CaO \times Al_2O_3 \times Ca(OH)_2 \times nH_2O$. Пріоритетний ряд залучення аніонів [145] виглядає наступним чином: $SO_4^{2-} > Cl^- > OH^-$. Відповідно до [144] присутність у системі аніонів SO_4^{2-} визначає першочергове формування навколо частинок C_3A етtringітових оболонок і таким чином уповільнює його реакційну здатність по відношенню до іонів Cl^- .

За даними [101] ПК зв'язується у стабільний гідронітроалюмінат кальцію (ГНАК) $C_3A \times Ca(NO_3)_2 \times 10H_2O$, морфологічно подібний до гідросульфоалюмінату кальцію моносульфатної форми (ГСАК-1) і ГХАК. Кількість зв'язуваного ПК у присутності ГК, навпаки, зменшується вдвічі. У комбінації прискорювачів реакції їх взаємодії з C_3A протікають як паралельні, проте швидкість та повнота кристалізації зменшуються у послідовності: гідросульфо- > гідрохлор- > гідронітро- > гідронітриалюмінат кальцію. Викладене дозволяє констатувати відсутність однозначного визначення

безопарної кількості ГК та ПК та умов їх гарантованого зв'язування у малорозчинні продукти гідратації цементу.

Необхідно визначити можливість і перевагу утворення гідросульфо-, гідрохлор- та гідронітроалюмінатів кальцію в цементній системі, що твердіє, з добавками ХК і ПК, визначити умови стійкості ГХАК і ГНАК, розробити номограми для визначення безпечної кількості ХК і НК, експериментально підтвердити відсутність корозійних пошкоджень арматури в бетоні безпечною кількістю ХК.

Виконано термодинамічні розрахунки та аналіз реакцій за участю C_3A та розчинних солей кальцію з визначенням переваги утворення складних сполук у розглянутих системах за аналогією з [121]. Вихідні дані для термодинамічного розрахунку наведено у табл. 3.3. Вільну енергію Гіббса реакцій виду $aA + bB = cC + dD$, де A, B, C, D – речовини або іони, що беруть участь у реакції; а a, b, c, d – їх стехіометричні коефіцієнти, визначали за [152]:

$$\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_D - \Delta G_A - \Delta G_B, \quad (3.3)$$

де $\Delta G_A, \Delta G_B, \Delta G_C, \Delta G_D$, – вільна енергія утворення речовин або іонів A, B, C, D із елементів.

Вільна енергія Гіббсу ΔG утворення речовин та іонів з елементів

З'єднання		ΔG , кДж/моль	Джерело
Найменування та позначення	Формула		
Трьохкальцієвий алюмінат C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	-3382,3	[150]
Дигідрат сульфату кальцію	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-1797,8	«
Хлорид кальцію ХК	$CaCl_2$	-749,34	[151]
Нітрат кальцію НК	$Ca(NO_3)_2$	-743,49	«
Гідросульфоалюмінат кальцію трисульфатної форми ГСАК-3 (еттрингіт)	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ або $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	-15205,9	[150]
Гідросульфоалюмінат кальцію моносульфатної форми ГСАК-1	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ або $Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	-7778,5	«
Гідрохлоралюмінат кальцію ГХАК (сіль Фріделя)	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ Або $Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 4H_2O$	-6810,7	«
Гідронітроалюмінат кальцію ГНАК	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ або $Ca_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	-6778,0	«
Портландит	$Ca(OH)_2$	-897,0	«
Кальцит	$Ca(CO)_3$	-1129,2	«
Гіббсит	$Al(OH)_3$	-1151,0	«
Вода	H_2O	-237,2	«
Вуглекислий газ	CO_2	-394,37	[151]
Іон кальцію	Ca^{2+}	-552,7	«
Хлор-іон	Cl^-	-131,29	«
Нітрат-іон	NO_3^-	-111,49	«
Іон водороду	H^+	0	«

Про можливість і перевагу перебігу реакцій судили за знаком і величиною їхньої вільної енергії Гіббса ΔG , що припадає на 1 моль C_3A . Негативні значення ΔG свідчили про можливість перебігу реакції, а їх абсолютні значення – про її перевагу та інтенсивніше протікання. Умови стійкості ГХАК та ДПАК

визначали шляхом складання реакцій рівноваги, побудови та аналізу полів їх стійкості за аналогією з [152].

Можливі реакції взаємодії сульфату, хлориду та нітрату кальцію з C_3A з утворенням ГСАК, ГХАК та ГНАК та їх вільна енергія Гіббса ΔG , розрахована за формулою (1) представлені в табл. 2.

Таблиця 3.4

Реакції взаємодії сульфату, хлориду та нітрату кальцію з C_3A

	Реакція	ΔG , кДж/моль
1	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	-260,3
2	$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 10H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	-225,5
3	$3CaO \cdot Al_2O_3 + CaCl_2 + 10H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	-307,1
4	$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca^{2+} + 2Cl^- + 10H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	-237,6
5	$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca(NO_3)_2 + 10H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$	-280,2
6	$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca^{2+} + 2NO_3^- + 10H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$	-243,5

З табл. 3.4 видно, що всі реакції можливі, оскільки величини вільної енергії Гіббса, що припадає на 1 моль трикальцієвого алюмінату, негативні. При цьому абсолютне значення ΔG реакції №3 утворення ГХАК (солі Фріделя), що свідчить про його перевагу та інтенсивніше протікання.

У зв'язку з характером проблеми доцільною є перевірка стійкості ГХАК та ГНАК у високощільному штучному камені, яким є цементний бетон, без впливу CO_2 повітря (внутрішня зона масиву) та з таким впливом. Їх розкладання можливе відповідно до реакцій, наведених у табл. 3.5. Вільна енергія Гіббса цих реакцій (3.3) наведена в табл. 3.5.

Реакції розкладання гідрохлоралюмінату та гідронітроалюмінату кальцію

№	Реакція	ΔG , кДж моль
7	$Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 4H_2O = 4Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 + 2Cl^- + 2H^+ + 2H_2O$	183,7
8	$Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 4H_2O + 4CO_2 = 4CaCO_3 + 2Al(OH)_3 + 2Cl^- + 2H^+ + 6H_2O$	-116,4
9	$Ca_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O = 4Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 + 2NO_3^- + 2H^+ + 2H_2O$	190,6
10	$Ca_4Al_2(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 4CO_2 = 4CaCO_3 + 2Al(OH)_3 + 2NO_3^- + 2H^+ + 2H_2O$	-109,5

Значення ΔG реакцій 8 та 10 (табл. 3.5) свідчать про те, що розкладання ГХАК (солі Фріделя) та ГНАК у присутності CO_2 з утворенням кальциту та гіббситу та вивільненням іонів Cl^- та NO_3^- , відповідно, можливе. Позитивні значення ΔG реакцій 7 і 9 свідчать про те, що розкладання цих сполук за відсутності CO_2 є малоймовірним.

Як видно з реакцій 7-10, крім хлор-і нітрат-іону може вивільнятися і іон водню, тому умови протікання реакцій будуть визначатися концентраціями іонів Cl^- , NO_3^- , відповідно, а також H^+ , тобто. рН. Проаналізуємо ці умови щодо рівнянь рівноваги. Константа рівноваги реакції [152]:

$$K = \frac{[C]^c + [D]^d}{[A]^a + [B]^b}, \quad (3.4)$$

де $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – термодинамічна активність речовин (іонів), рівна: для твердих речовин і рідин – 1, для розчинених речовин та іонів – концентрації C в моль/л (г-іон/л); для газів - парціальному тиску P в атм; для іону водню $a \times \lg[H] = -a \times \text{pH}$.

Константа рівноваги пов'язана з вільною енергією Гіббса реакції рівнянням [152]:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (3.5)$$

де R – універсальна газова постійна, $8,3143 \times 10^{-3}$ кДж/моль \times К; $T = t^{\circ}\text{C} + 273,16$ – абсолютна температура, для 25°C рівна $298,16$ К.

З урахуванням $\ln K = 2,3026 \lg K$ і значень R і T , отримаємо (3.5):

$$\ln K = 2,3026 \lg K = -\Delta G / 2,3026 RT = -\Delta G / 2,3026 \times 8,3143 \times 10^{-3} \times 298,16;$$

$$\ln K = -0,1752 \Delta G. \quad (3.6)$$

Підставив (2) в ліву частину (4), отримаємо рівняння рівноваги реакції.

$$\lg \frac{[C]^c + [D]^d}{[A]^a + [B]^b} = -0,1752 \Delta G;$$

$$c \times \lg[C] + d \times \lg[D] - a \times \lg[A] - b \times \lg[B] + 0,1752 \Delta G = 0. \quad (3.7)$$

Для реакцій 8 і 10 рівняння рівноваги (5) набуде вигляду, відповідно:

$$\lg C_{\text{Cl}^-} - \text{pH} - 2 \lg P_{\text{CO}_2} + 10,196 = 0; \quad (3.8)$$

$$\lg C_{\text{NO}_3^-} - \text{pH} - 2 \lg P_{\text{CO}_2} + 9,592 = 0. \quad (3.9)$$

Розрахунковим шляхом з урахуванням відомих даних про парціальний тиск CO_2 , що відповідає його вмісту в атмосфері, та даних про можливу концентрацію хлор- та нітрат-іонів у межах від нуля до розчинності хлориду та нітрату кальцію отримані поля стійкості цих солей при парціальному тиску CO_2 $3,97 \times 10^{-4}$ (рис. 3.5).

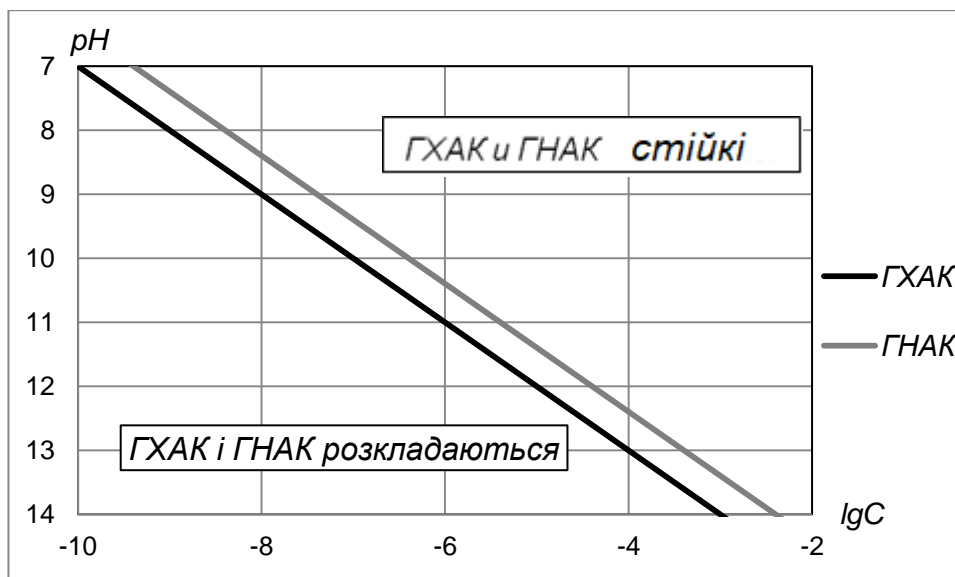


Рис. 3.5 Поля стійкості гідрохлоралюмінату кальцію ГХАК та гідронітроалюмінату кальцію ГНАК при парціальному тиску CO_2 $3,97 \times 10^{-4}$; C –

концентрація іону Cl^- і NO_3^- для ГХАК і ГНАК (значення абсциси –6 відповідає $C = 1 \times 10^{-6}$ г-іон/л і т.д.)

Аналіз полів стійкості (рис. 1) показує, що при впливі атмосферного CO_2 (парціальний тиск $3,97 \times 10^{-4}$) і $\text{pH} = 12,5$ ГХАК і ГНАК розкладаються при концентрації хлор-іонів у поровому електроліті бетону до $0,3 \times 10^{-4}$ ($10^{-4,5}$) і 1×10^{-4} г-іон/л, відповідно. При $\text{pH} = 7$, тобто у карбонізованому цементному бетоні, ГХАК та ГНАК розкладаються тільки при дуже малих концентраціях хлор-і нітрат-іонів у поровому електроліті бетону, що не перевищують 1×10^{-9} і 1×10^{-10} г-іон/л, відповідно, тобто фактично є стійкими.

Номограми для визначення допустимої кількості ХК і ПК будували за результатами аналізу стехіометрії реакцій зв'язування цих солей, а також сульфату кальцію гідрохлор-, гідронітро-і гідросульфоалюмінати кальцію.

Якщо погодитися з [145], що алюмінат кальцію цементу першим зв'язується не хлор-, а сульфат-іон, повне зв'язування хлоридів і нітратів гарантовано забезпечиться при виконанні наступної умови:

$$M_{(\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF})-\text{Г}} + M_{(\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF})-\text{ХК}} + M_{(\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF})-\text{НК}} \leq M_{\text{C}_3\text{A}} + M_{\text{C}_4\text{AF}}, \quad (3.10)$$

де $M_{(\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF})-\text{Г}}$, $M_{(\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF})-\text{ХК}}$, $M_{(\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF})-\text{НК}}$ – маса (сума) C_3A і C_4AF , необхідна, відповідно, для повного хімічного зв'язування гіпсу, що міститься в цементі, що витрачається на 1 м^3 бетону, ХК та ПК, що витрачається на 1 м^3 бетону, кг;

$M_{\text{C}_3\text{A}}$, $M_{\text{C}_4\text{AF}}$ – маса C_3A і C_4AF , відповідно, в цементі, що витрачається на 1 м^3 бетону, кг.

Якщо знехтувати «на запас» здатністю алюмофериту кальцію (як менш активного, ніж C_3A , клінкерного мінералу) зв'язувати хлориди, (3.10) набуде вигляду:

$$M_{\text{C}_3\text{A}-\text{Г}} + M_{\text{C}_3\text{A}-\text{ХК}} + M_{\text{C}_3\text{A}-\text{НК}} \leq M_{\text{C}_3\text{A}}, \quad (3.11)$$

де $M_{\text{C}_3\text{A}-\text{Г}}$, $M_{\text{C}_3\text{A}-\text{ХК}}$, $M_{\text{C}_3\text{A}-\text{НК}}$ – маса C_3A , необхідно, відповідно, для повного хімічного зв'язування гіпсу, що міститься в цементі, що витрачається на 1 м^3 бетону, ХК і ПК, що витрачається на 1 м^3 бетону, кг.

Вказані кількості C_3A будуть рівні, відповідно,

$$M_{C_3A-Г} = m_Г m_{C_3A-Г} Ц / 100\%; \quad (3.12)$$

$$M_{C_3A-ХК} = m_{ХК} m_{C_3A-ХК} Ц / 100\%; \quad (3.13)$$

$$M_{C_3A-НК} = m_{НК} m_{C_3A-НК} Ц / 100\%; \quad (3.14)$$

$$M_{C_3A} = m_{C_3A} Ц / 100\%, \quad (3.15)$$

де $m_{C_3A}, m_Г$ – кількість C_3A і гіпсу в цементі, відповідно, %; $m_{C_3A-Г}$ – доля C_3A , витрачається на зв'язування гіпсу ГСАК-1, відн. од.; $m_{ХК}, m_{НК}$ – кількість додаються до бетону ХК і НК, відповідно, % від маси цементу; $m_{C_3A-ХК}, m_{C_3A-НК}$ – доля C_3A , витрачається на зв'язування ХК та НК у ДХАК та ДПАК, відповідно, відн. од.

Підставив в (3.11) (3.12)–(3.15) та розділивши обидві сторони отриманого рівняння на $Ц/100\%$, отримаємо:

$$m_Г m_{C_3A-Г} + m_{ХК} m_{C_3A-ХК} + m_{НК} m_{C_3A-НК} \leq m_{C_3A}, \quad (3.16)$$

$m_{C_3A-Г}, m_{C_3A-ХК}, m_{C_3A-НК}$ визначаються стехіометрією реакцій 1, 2, 3 (табл. 3.4) гідратації C_3A в присутності гіпсу, ХК і НК, з яких випливає:

$$m_{C_3A-Г} = M_{3CaO \times Al_2O_3} / M_{CaSO_4 \times 2H_2O} = 270/560 = 0,482; \quad (3.17)$$

$$m_{C_3A-ХК} = M_{3CaO \times Al_2O_3} / M_{CaCl_2} = 270/110 = 2,455; \quad (3.18)$$

$$m_{C_3A-НК} = M_{3CaO \times Al_2O_3} / M_{Ca(NO_3)_2} = 270/156 = 1,731, \quad (3.19)$$

де $M_{3CaO \times Al_2O_3}, M_{CaSO_4 \times 2H_2O}, M_{CaCl_2}, M_{Ca(NO_3)_2}$ – молекулярна маса $3CaO \times Al_2O_3, CaSO_4 \times 2H_2O, CaCl_2$ і $Ca(NO_3)_2$, відповідно, рівна 270, 560, 110 и 156.

Підставив в (3.16) значення $m_{C_3A-Г}, m_{C_3A-ХК}, m_{C_3A-НК}$, отримаємо умову повного зв'язування ХК и НК:

$$0,482m_Г + 2,455m_{ХК} + 1,731m_{НК} \leq m_{C_3A}, \quad (3.20)$$

або

$$2,455m_{ХК} + 1,731m_{НК} \leq m_{C_3A} - 0,482m_Г, \quad (3.21)$$

а, залишивши зліва $m_{ХК}$ і розділив всі члени рівняння на 2,455:

$$m_{ХК} \leq 0,407m_{C_3A} - 0,196m_Г - 0,705m_{НК}. \quad (3.22)$$

В бездобавочному портландцементі ПЦ I-500Н (СЕМ I 42,5 N) ЧАО «Волинь-цемент», використовується для виготовлення залізобетонних шпал,

вміст C_3A в клинкері складає 6,82–7,82 %. У клинкерах інших підприємств вміст C_3A может знаходитися в межах 5–15 %. Несприятливе значення - мінімальне 5%. Вміст гіпсу в цементі може перебувати в межах 3-5%, несприятливе значення - максимальне 5% (що залишає найменшу кількість C_3A для зв'язування ХК та ПК).

Зміст C_3A в цементі $m_{C_3A(цем)}$ відносно змісту в клинкері $m_{C_3A(кл)}$ уточнюється враховуючи вміст гіпсу:

$$m_{C_3A(цем)} = m_{C_3A(кл)} \times (100 - m_{Г}) / 100. \quad (3.23)$$

Представивши рівняння (3.23) графічно як сімейство залежностей $m_{ХК}$ від $m_{НК}$ для різних значень m_{C_3A} і $m_{Г}$, починаючи від їх найбільш несприятливого поєднання 5 та 5 %, відповідно, отримуємо номограми для визначення допустимого (безпечного) вмісту ХК та ПК (рис. 3.6).

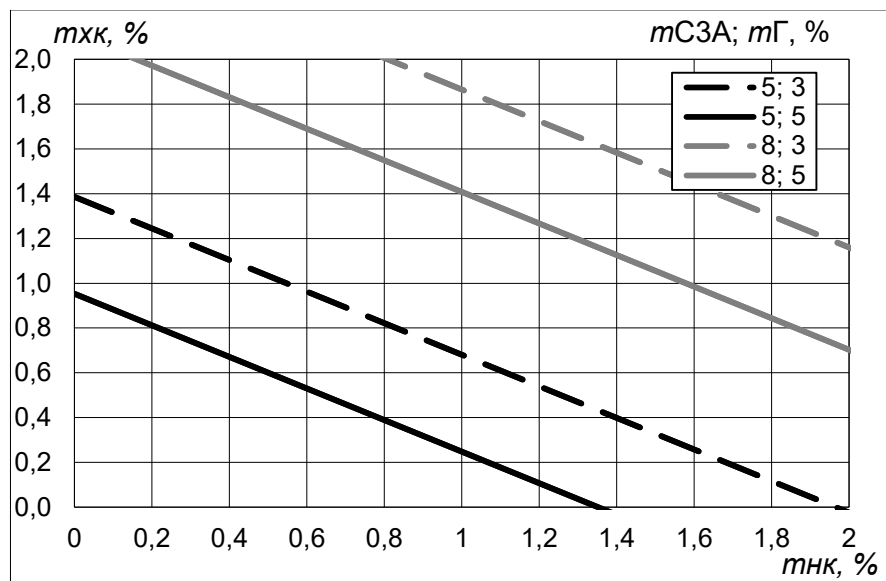


Рис. 3.6 Номограми для визначення допустимого вмісту добавки хлориду та нітрату кальцію. Область допустимих значень лежить нижче прямої

З рис. 3.6 видно, що при несприятливому поєднанні мінімальної кількості C_3A 5 % і максимального - гіпсу 5 % безпечна кількість окремо введеного ГК не повинна перевищувати 0,9 % від маси цементу, а НК, що окремо вводиться, - 1,3 %. При їхньому спільному введенні в рівних частках їх безпечна кількість не повинна перевищувати 0,5 % кожного. Відповідно, при введенні 1% ПК

кількість ГК не повинна перевищувати 0,2%. Для більш високого вмісту в клінкері C_3A вміст добавок може бути дещо збільшений, для портландцементу з мінеральними добавками (з меншою кількістю C_3A в цементі) – за аналогією з рівнянням (3.23) зменшено.

3.4 Добавка дисперсії гідросилікатів кальцію

Дані про електроповерхневі потенціали та заряди продуктів гідратації портландцементу та інших елементів структури цементного каменю дозволили обґрунтувати механізм дії добавки дисперсних гідросилікатів кальцію на ранню міцність за допомогою схем рис. 3.7. На схемах рис. 3.7, а, б видно прошарок між двома частинками цементу, а саме фрагментів поверхонь аліту C_3S і беліту C_2S , які одразу після замішування заповнені водою або водним розчином поверхнево активної речовини (ПАР) – полікарбоксилату. Цементне тісто знаходиться у стані пластичності. На початкових стадіях гідратації C_3S і C_3A розчиняються, утворюється пересичений розчин відносно портландиту $Ca(OH)_2$ та гідросилікатів кальцію C_2SH , які конденсуються або кристалізуються біля поверхонь частинок цементу та мінеральних добавок, заповнювачів (рис. 3.7, в, г). Без уведення дисперсії ГСК незважаючи на те, що між частинками продуктів гідратації і поверхнею більш крупних частинок утворюються електрогетерогенні контакти, прошарки між всіма частинками ще якійсь час залишаються не повністю заповненими продуктами гідратації, потім недостатньо щільно заповненими (рис. 3.7, в), внаслідок чого пластичність втрачається, повільно набувається міцність. Прискорення твердіння досягається застосуванням суперпластифікаторів, які забезпечують зниження витрати води та зменшення первинної товщини прошарків, а отже скорочення тривалості їх заповнення, прискорювачів електролітів, що прискорюють хімічні реакції та коагуляцію або впливають згідно з іншими механізмами за класифікацією В.Б.Ратінова. У разі уведення добавки дисперсії ГСК її частинки розподіляються по прошаркам і стають кристалічними затравками – центрами кристалізації за В.Б.Ратіновим, на яких, як і на поверхнях беліту C_2S частинок

цементу утворюються кристалогідрати $Ca(OH)_2$, на яких у свою чергу конденсується гідросилікатний гель C_2SH (рис. 3.7, з). Внаслідок цього застосування одночасно з дисперсією ГСК суперпластифікаторів і прискорювачів електролітів повинно збільшити ефект прискорення. Отже, встановлений експериментально максимальний прискорюючий ефект комплексної добавки ПК+ГСК ґрунтується на тому, що частинки дисперсії ГСК збільшують площу поверхонь, біля яких відбувається кристалізація або конденсація продуктів гідратації, та забезпечують більш швидке заповнення ними прошарків між частинками цементу, мінеральних добавок, заповнювачів з утворенням ланцюжків електрогетерогенних контактів.

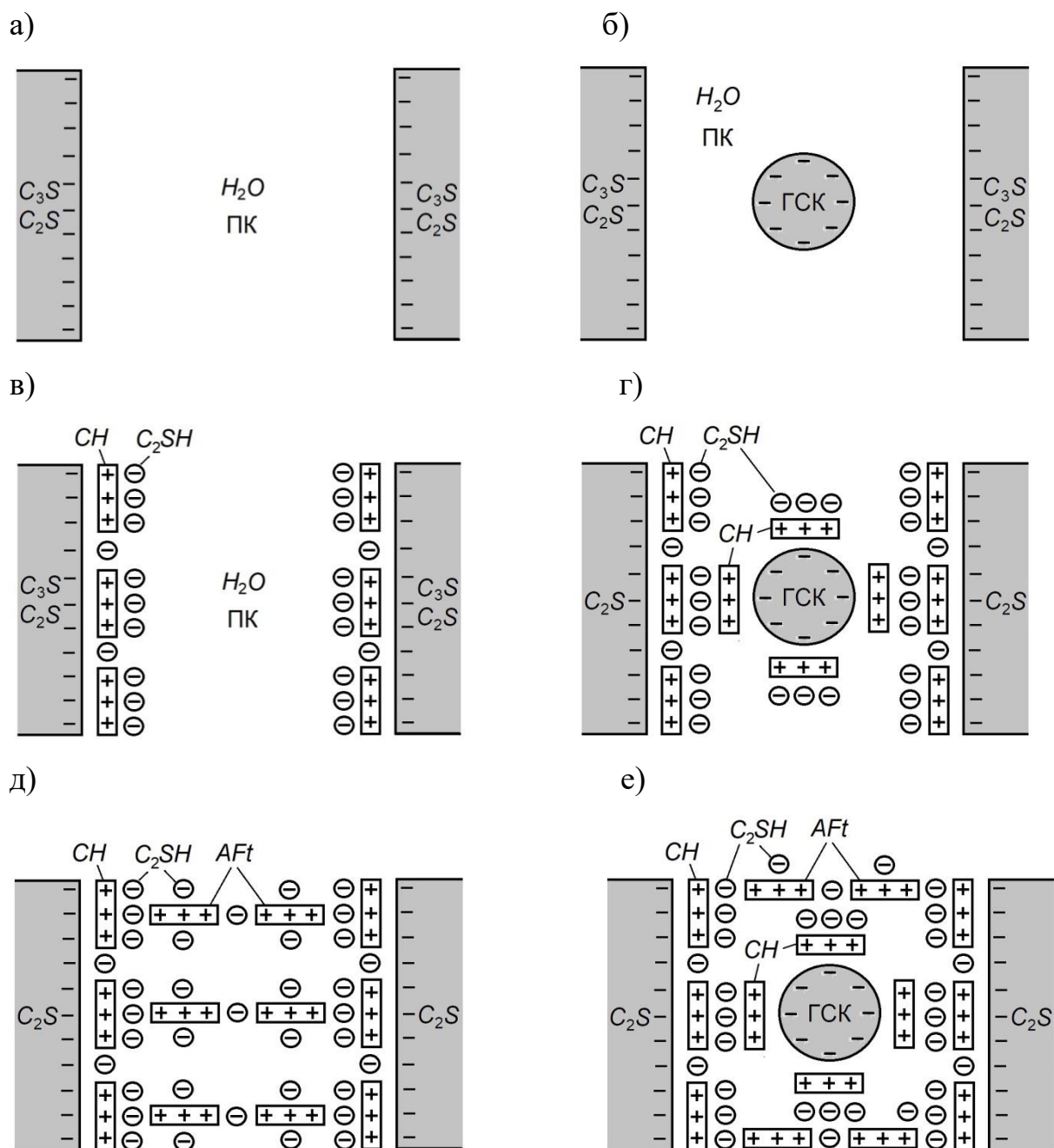


Рис. 3.7 Схема процесу тужавлення і початкових стадій твердіння цементу без добавок або з добавками ПК, ПК+ХНК (а, в, д) та з добавками ПК+ГСК (б, г, е): а, б – стан одразу після замішування водою; в, г – утворення первинних продуктів гідратації біля поверхні цементних частинок та добавки дисперсії ГСК; д, е – наступне утворення продуктів гідратації в об'ємі. C_3S , C_2S – аліт та беліт; ПК – добавка полікарбоксилату; ГСК – добавка дисперсії гідросилікатів кальцію; СН – кристалогідрати портландиту $Ca(OH)$; C_2SH – гідросилікатний гель; AFt – кристалогідрати AFt -фази еtringіту та/або AFm -фази для ПК+ХНК

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3

1. Виконано теоретичні дослідження, спрямовані на доказ гіпотези про підвищення ранньої міцності бетону за рахунок спільного впливу добавок суперпластифікаторів та прискорювачів твердіння, який обумовлює збільшення кількості електрогетерогенних контактів в структурі цементного каменю в ранні терміни твердіння.

2. З'ясовано рівноважні електроповерхневі потенціали та заряди основних складових цементного каменю та бетону за $pH = 12$, характерного для порового електроліту цементного каменю: негативний рівноважний електроповерхневий потенціал і поверхневий заряд мають: більша частина поверхні цементу (C_3S , C_2S), гідросилікати кальцію, заповнювачі (кварц, граніт); позитивний – менша частина поверхні цементу (C_3A , C_4AF), кристали гідроксиду, гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінватів кальцію. Встановлено, що мінерали граніту мають абсолютні електроповерхневі потенціали ψ^0 , В: кварц $-0,55$; біотит $+0,36$; ортоклаз $-0,05$; рівноважні електроповерхневі потенціали ψ^p , В: кварц $-1,26$; біотит $-0,35$; ортоклаз $-0,75$. Інтегральні електроповерхневі потенціали граніту складу кварц – 34 %, ортоклаз – 57 %, біотит – 9 % складають: абсолютний $\psi^0 = -0,18$ В, рівноважний – $\psi^0 = -0,89$ В.

3. Уточнено механізм впливу пластифікуючих добавок аніонних поверхнево активних речовин на ранню міцність цементного каменю і бетону. Пластифікуючий ефект аніонних ПАР досягається за рахунок їх вибіркової адсорбції на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу C_3A і C_4AF : лігносульфонати через незначну кількість функціональних груп SO_3^- забезпечують нейтралізацію їх позитивного поверхневого заряду, усунення електростатичного притяжіння між протилежно зарядженими ділянками контактуючих частинок цементу і середньоластифікуючий ефект, меламінформальдегіди і нафталінформальдегіди через значну кількість функціональних груп SO_3^- забезпечують перезарядження цих ділянок, зміну електростатичного притяжіння на відштовхування і сильноластифікуючий

ефект, полікарбоксилати через значну кількість функціональних груп CO_2^- або PO_3^{2-} та довгих вуглеводневих радикалів забезпечують перезарядження цих ділянок, зміну електростатичного притягіння на відштовхування, підсилене стеричним ефектом, і найбільший пластифікуючий (водоредукуючий) ефект. Отже, максимальне збільшення ранньої міцності цементного каменю і бетону можуть забезпечити добавки полікарбоксилатів за рахунок зниження В/Ц і зменшення певинної товщини прошарків між частинками цементу.

4. Уточнено механізм впливу добавок електролітів – прискорювачів твердіння на ранню міцність цементного каменю. Найбільш ефективними добавками електролітами – прискорювачами є хлорид кальцію та нітрат кальцію. В результаті термодинамічного аналізу встановлено вірогідність утворення із C_3A і хлориду та нітрату кальцію гідрохлоралюмінатів та гідронітроалюмінатів кальцію. Їх кристалогідрати мають позитивний поверхневий заряд і сприяють утворенню додаткової кількості електрогетерогенних контактів у ранні терміни твердіння.

5. В результаті стехіометричних розрахунків побудовано номограми для визначення безпечної кількості хлориду та нітрату кальцію, яка буде повністю зв'язаною у гідрохлоралюмінати і гідронітроалюмінати кальцію. Ця кількість залежить від вмісту у клінкері C_3A , у цементі гіпсу і в сумі не має перевищувати 1,2 % від маси цементу. В результаті термодинамічних розрахунків побудовано поля стійкості гідрохлоралюмінатів та гідронітроалюмінатів кальцію, аналіз яких показав, що в умовах цементного каменю вони є стійкими.

6. Розроблено схему процесу тужавлення і початкової стадії твердіння цементу без добавок і з добавками полікарбоксилатів, хлориду та нітрату кальцію, дисперсії гідросилікатів кальцію, за допомогою якої пояснено механізм впливу добавки дисперсії гідросилікатів кальцію на ранню міцність цементного каменю і бетону. Найбільший прискорюючий ефект добавки дисперсії гідросилікатів кальцію разом з полікарбоксилатом досягається за рахунок того, що частинки дисперсії ГСК збільшують площу поверхонь, на

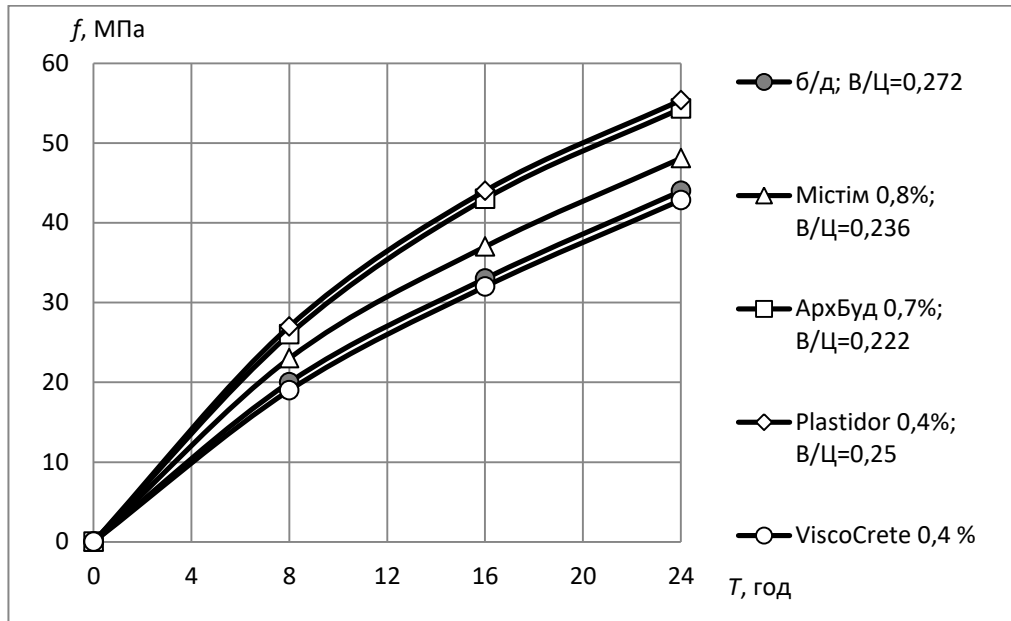
яких відбувається кристалізація або конденсація продуктів гідратації цементу, та забезпечують прискорення заповнення ними прошарків між частинками цементу, мінеральних добавок, заповнювачів з утворенням ланцюжків електрогетерогенних контактів.

РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ПІДВИЩЕННЯ РАННЬОЇ МІЦНОСТІ БЕТОНУ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ШПАЛ КОМПЛЕКСНОЮ ДОБАВКОЮ

4.1 Дослідження впливу добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів на ранню міцність бетону шпал

Дослідження впливу добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів на ранню міцність бетону шпал виконані у виробничих умовах на Гніванському заводі спецзалізобетону. Визначено міцність на стиск бетону з добавками суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу різних виробників, досягнуто після тепловологісної обробки (через 24 год після формування). Зразки виготовляли із рівнорухомих сумішей, температура ізотермічної витримки складала 40–50°C. Докладні результати пошукових досліджень наведені у додатку Г. Кінетику набору міцності та величини міцності через 24 години наведено на рис. 4.1. Як видно із рис. 4.1, застосування суперпластифікаторів дозволило знизити В/Ц з 0,272 до 0,236 (Містім), 0,222 (АрхБуд), 0,25 (Plastidor) та підвищити міцність з 44 МПа до 48,1 МПа (на 9,3 %, Містім), 54,3 МПа (на 23,5 %, АрхБуд), 55,4 МПа (на 25,9 %, Plastidor). Застосування VisoCrete підвищення міцності не забезпечило, що може свідчити про її несумісність із застосованим цементом.

а)



б)

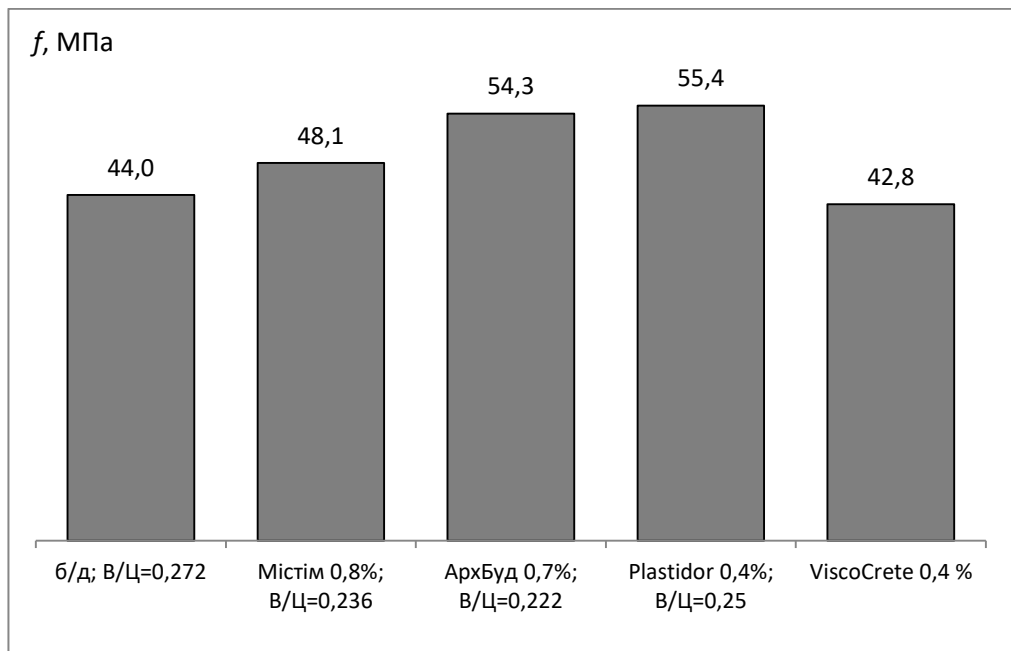


Рис. 4.1 Залежність міцності на стиск f від часу тривалості твердіння T бетону без добавок (б/д) і з добавками суперпластифікаторами-полікарбоксилатами після тепловологісної обробки (а) та величини міцності на стиск f у віці 24 годин

На рис. 4.2 наведено отриману залежність міцності на стиск f бетону без добавок і з добавками суперпластифікаторами від водоцементного відношення В/Ц. Як видно із рис. 4.2, ця залежність для бетону без добавок і з

суперпластифікаторами Містім і АрхБуд, апроксимується логарифмічним рівнянням з коефіцієнтом кореляції 0,64. Це вказує на те, що Містім і АрхБуд забезпечують прискорення твердіння за рахунок зниження В/Ц. Міцність бетону з суперпластифікатором Plastidor вища, ніж за цією залежністю, що вказує на те, що ця добавка забезпечує прискорення твердіння за рахунок додаткових до зниження В/Ц ефектів. Механізм цього впливу невідомий через те, що виробник добавки не розкриває її склад крім загальної вказівки на полікарбосилатну основу.

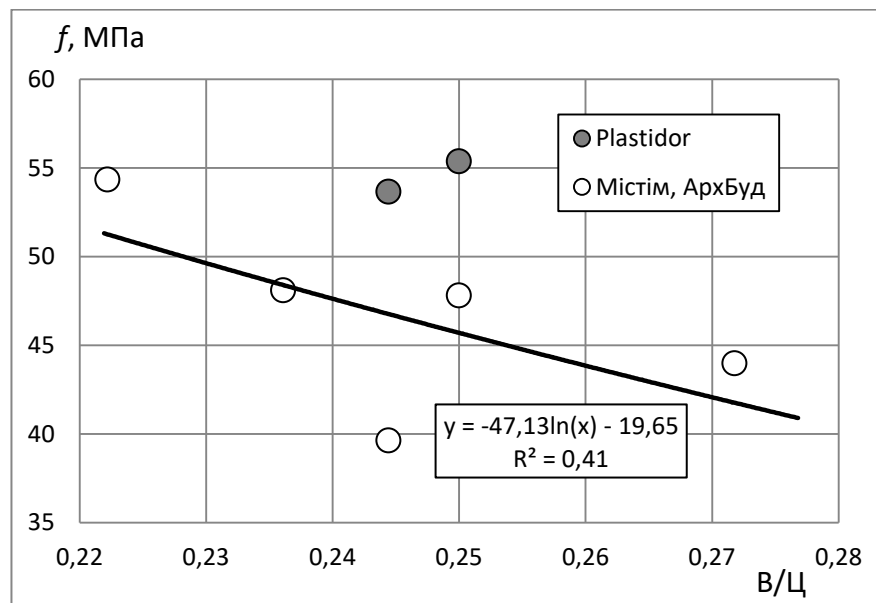


Рис. 4.2 Залежність міцності на стиск f бетону без добавок і з добавками суперпластифікаторами від водоцементного відношення В/Ц

Отже, в результаті досліджень впливу добавок суперпластифікаторів полікарбосилатів на ранню міцність бетону шпал встановлено, що застосування тільки суперпластифікаторів полікарбосилатного типу дозволяє підвищити ранню міцність бетону після тепловологісної обробки за 40–50°C на 9,3–25,9% в основному за рахунок зниження В/Ц. Проте кожен добавку необхідно перевіряти на сумісність із застосованим цементом.

4.2 Дослідження впливу комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал

Досліджено кінетику набору міцності на стиск під час природного твердіння за температури 18–20°C бетону з добавками, у т.ч. комплексними. Докладні результати досліджень наведено у додатку Д. Отримані кінетичні криві наведені на рис. 4.3, величини досягнутої міцності після тепловологісної обробки, а також після 1, 7 та 28 діб природного твердіння наведені у табл. 4.1 і на рис. 4.4.

Таблиця 4.1

Міцність на стиск бетону без добавок і з добавками після ТВО, а також 1, 7 і 28 діб природного твердіння

Сполучення добавок	Міцність на стиск f , МПа				Підвищення міцності на стиск відносно бетону без добавки, %			
	після ТВО 45°C	після природного твердіння, діб			після ТВО 45°C	після природного твердіння, діб		
		1	7	28		1	7	28
б/д	24,4	13,9	28,7	43,6				
ПК	22,4	16,6	31,5	54,8	-8,2	+19,4	+9,8	+25,7
ПК+ГСК	22,1	20,8	35,5	57,4	-9,4	+49,6	+23,7	+31,7
ПК+ХНК	19,8	15,1	34,6	55,1	-18,9	+8,6	+20,6	+26,4
ПК+ГСК+ХНК	14,3	15,2	42,1	55,3	-41,4	+9,4	+46,7	+26,8

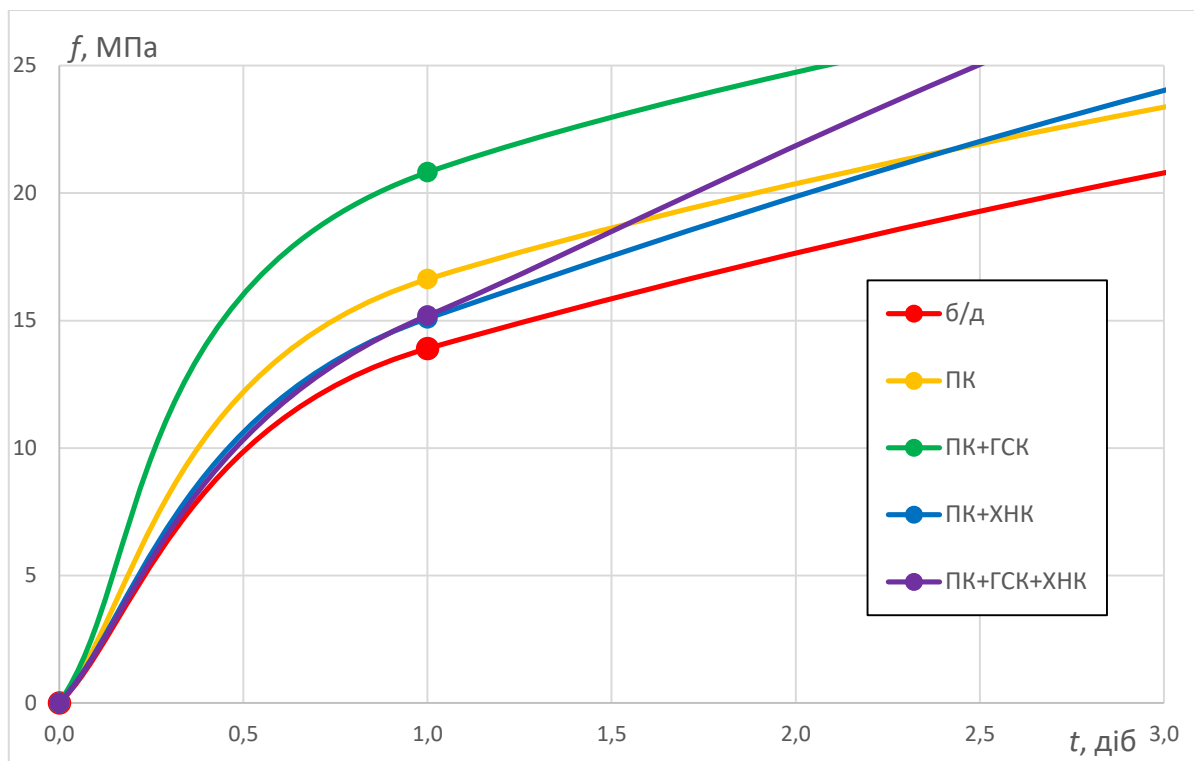
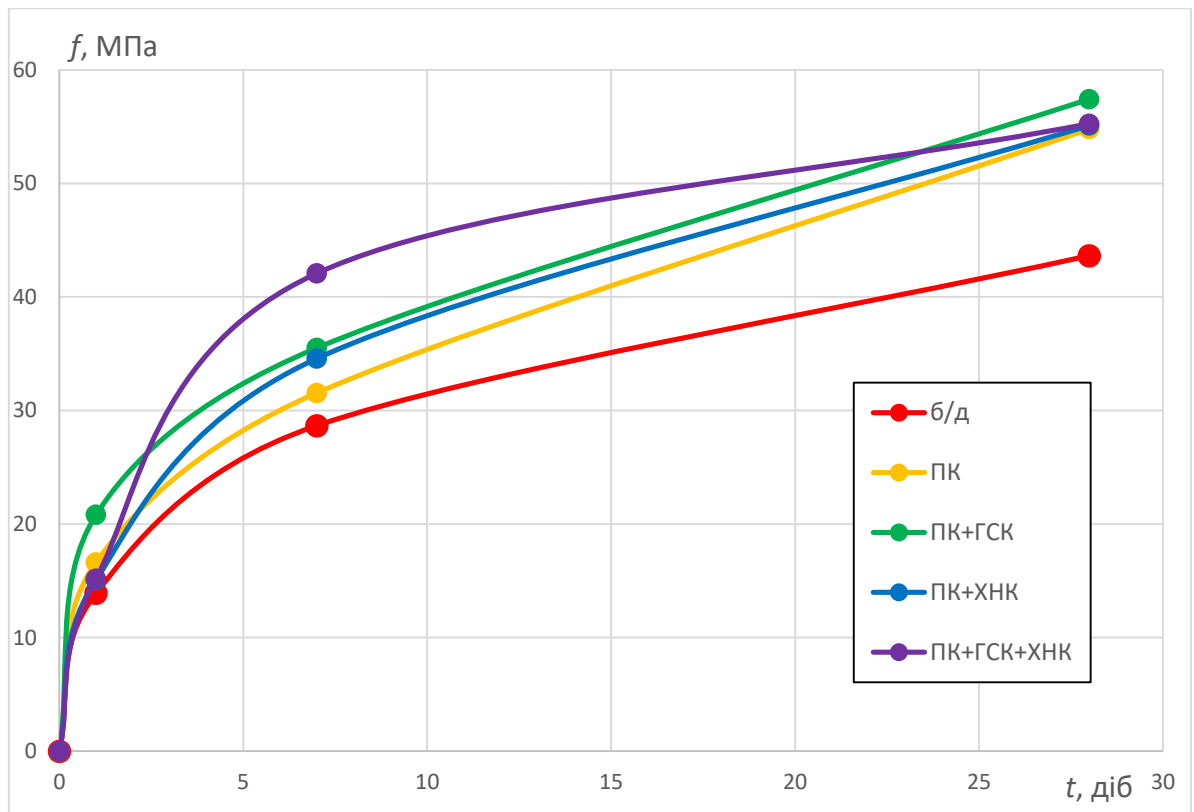


Рис. 4.3 Кінетика набору міцності бетону без добавок б/д із добавками ПК,ПК+ГСК, ПК+ХНК, ПК+ГСК+ХНК

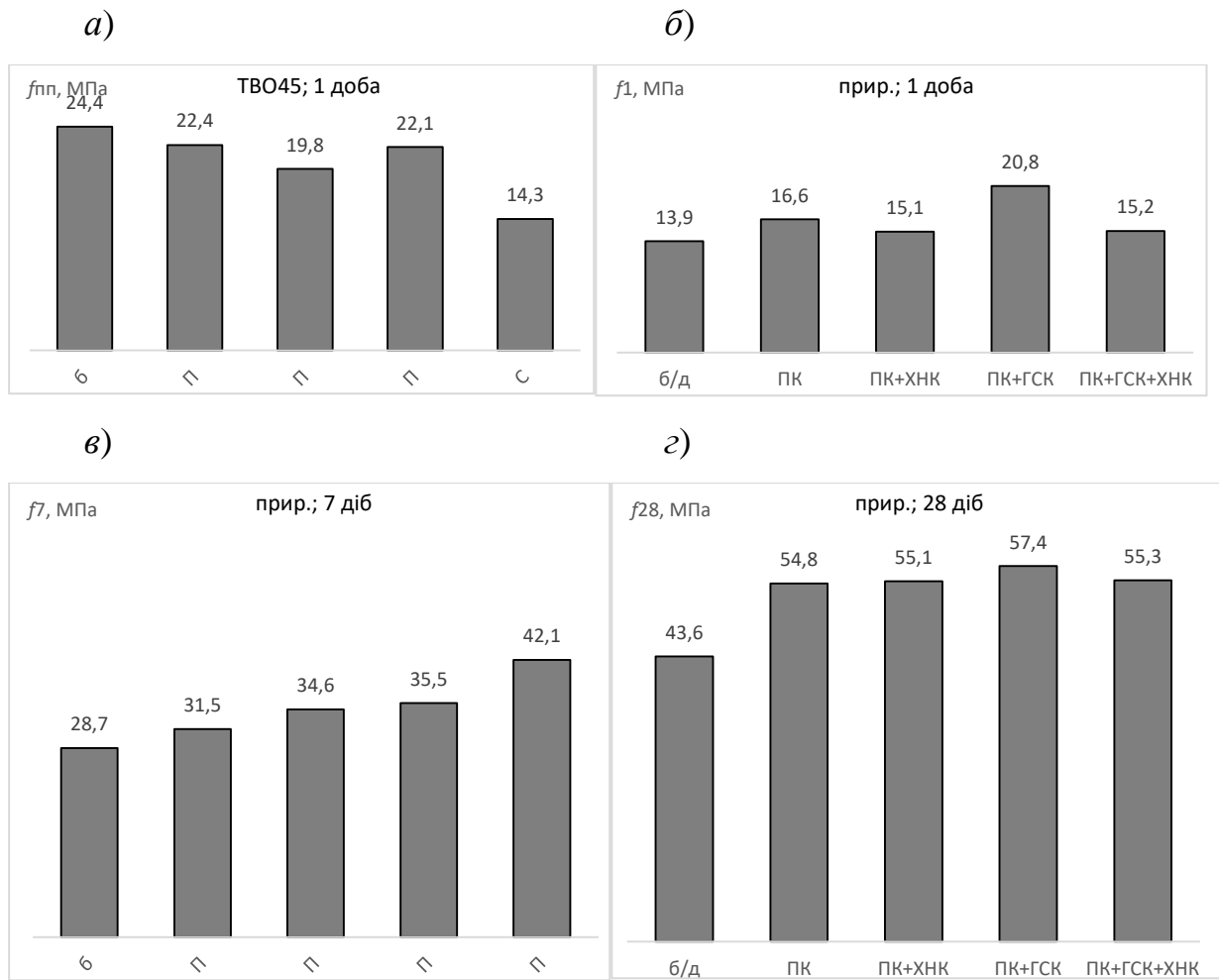
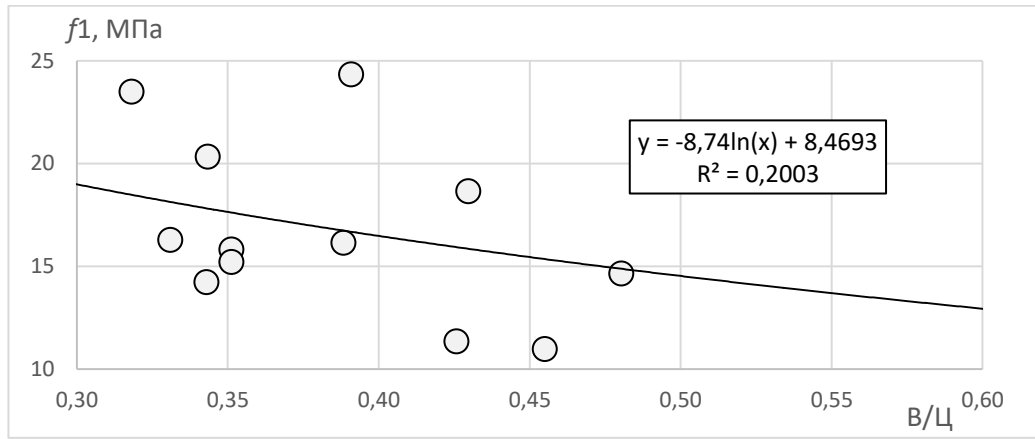


Рис. 4.4 Діаграми міцності бетону з добавками після пропарювання (а) та після 1 (б), 7 (в) та 28 (г) діб природного твердіння

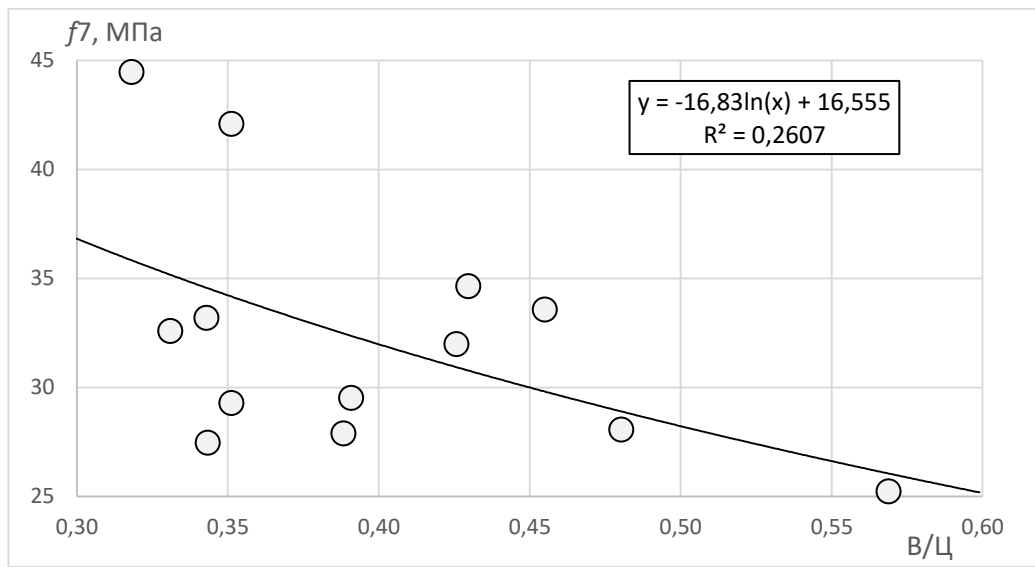
Із рис. 4.3, 4.4 і табл. 4.1 видно, що досліджувані комплексні добавки не тільки не підвищили міцність після тепловологісної обробки в будь-яких сполученнях, але й знизили її на 8,2–41,4 %. Навпаки, за природного твердіння всі досліджені добавки та їх сполучення обумовили підвищення міцності бетону в будь-які її терміни. Найбільшу міцність у ранній термін природного твердіння (1 доба) 20,8 МПа зі збільшенням міцності відносно контролю на 49,6 % забезпечило сполучення суперпластифікатора полікарбоксилатного типу з дисперсією гідросилікатів кальцію. Таке сполучення добавок забезпечило підвищення міцності відносно бетону без добавок на 49,6 %.

На рис. 4.5 наведено залежності міцності на стиск f бетону без добавок і з добавками від водоцементного відношення В/Ц. Як видно із рис. 4.5, ці залежності для бетону без добавок і з добавками, зокрема у ранньому віці 1 доби, як і залежність рис. 4.2, апроксимуються логарифмічними рівняннями. Це підтверджує те, що одним із факторів впливу комплексної добавки на прискорення твердіння є зниження В/Ц за рахунок уведення суперпластифікатора.

a)



б)



в)

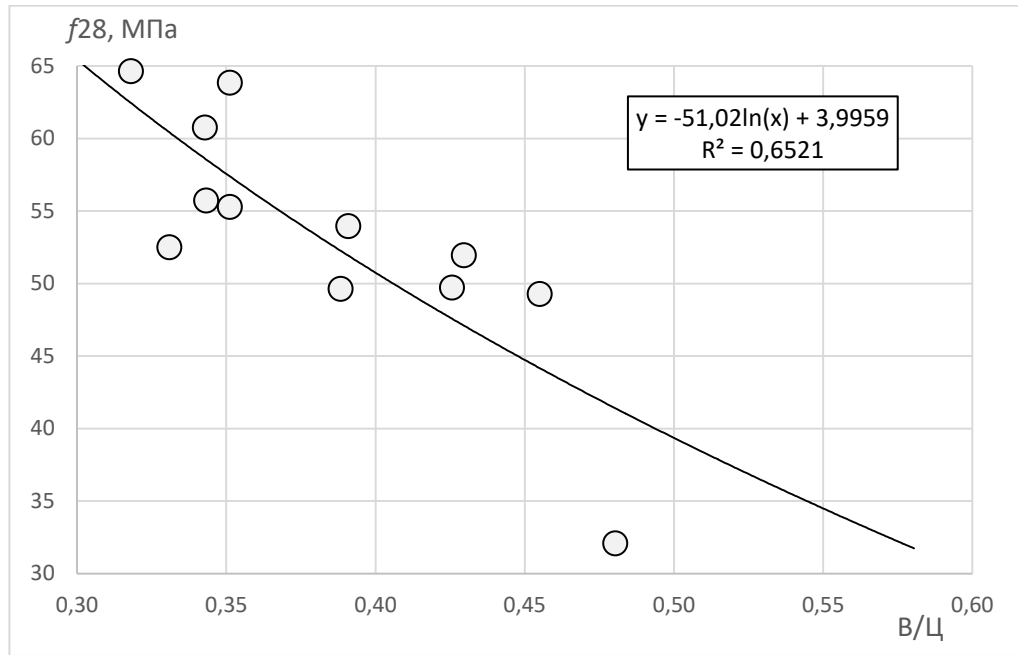


Рис. 4.5 Залежність міцності бетону з добавками від В/Ц у віці 1 (а), 7 (б) і 28 (в) діб

Результати експериментальних досліджень в сукупності підтвердили висунуте припущення про максимальне підвищення ранньої міцності бетону у разі застосування бетону оптимального складу з комплексною добавкою суперпластифікатора полікарбоксилата і прискорювача, що не спричиняє корозійного впливу на арматуру, - дисперсії гідросилікатів кальцію як кристалічної затравки для швидкого утворення кристалогідратів. Проте величини передаточної міцності 32 МПа для шпал через 24 години твердіння досягти не вдалось (рис. 4.3, 4.4). Її отримання без підвищення температури можливо через 2 доби, отже, для партій шпал, заформованих у передвихідні та передсвяткові дні. Для партій шпал, заформованих у звичайні робочі дні, розпалублення яких здійснюється через 24 години, має застосовуватись малопрогрівний режим твердіння за температур ізотермічної витримки 40–50°C.

4.3 Фізико-хімічні дослідження цементного каменю з добавками

Фізико-хімічним дослідженням піддали цементний камінь у віці понад 28 діб: 1) без добавок, В/Ц = 0,38; 2) з добавками суперпластифікатора полікарбоксилату (ПК) MC-PowerFlow 3100 в кількості 0,4 % і прискорювачів твердіння нітрату кальцію (НК) в кількості 1 % і нітритом натрію НН – 1 % від маси цементу за сухою речовиною, В/Ц = 0,32. Отримані рентгенограми та ІЧ-спектри поглинання наведені на рис. 4.6, 4.7.

Аналіз рентгенограм показав, що в усіх досліджених зразках цементного каменю присутні характерні для портландцементу продукти гідратації: портландит $Ca(OH)_2$ – дифракційні максимуми 4,93; 2,63; 1,93 Å (приблизно однакові для всіх зразків); гідросилікати кальцію – 3,05–3,07 Å (приблизно однакові для всіх зразків, співпадають з дифракційними максимумами C_3S , кальциту); гідроалюмінати кальцію C_3AH_6 – 2,3; 2,23 Å.

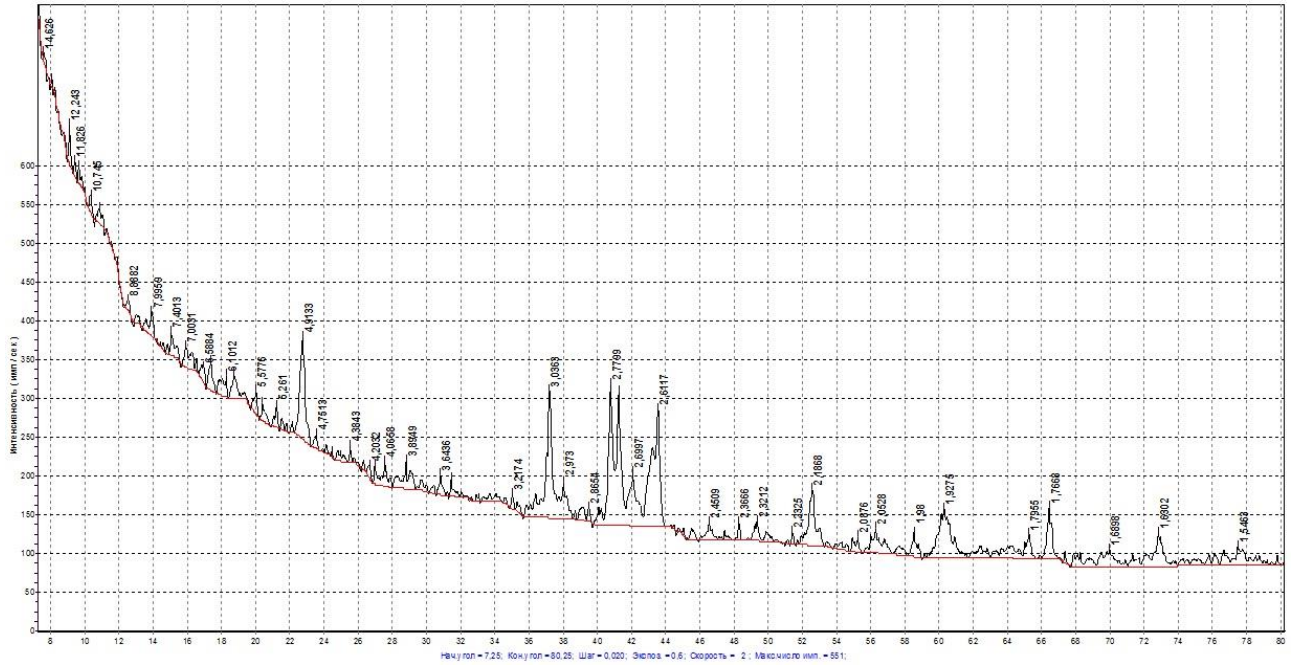
Між зразками відзначаються відмінності: дифракційні максимуми 9,73 Å еtringіту $C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$, і 9,44 Å гідронітроалюмінату кальцію $C_3A \times 3Ca(NO_3)_2 \times 32H_2O$ – відзначаються лише у складі, що містить суперпластифікатор полікарбоксилатного типу і прискорювачі твердіння нітрат кальцію і нітрит натрію.

Аналіз ІЧ-спектрів також показав присутність в усіх досліджених зразках характерних для портландцементу продуктів гідратації. Спектри зразків без добавок і з добавками схожі, єдиною відзнакою є присутність на спектрі з добавками смуги 1385 cm^{-1} , яка може належати *AFm* і *AFt*-фазам, відзначеним і на рентгенограмах. Відсутність суттєвих відзнак між спектрами в цілому може свідчити про вплив на прискорення твердіння прискорення процесів гідратації, а не тільки утворення нових продуктів.

Таким чином, в результаті фізико-хімічних досліджень встановлено, що в цементному камені без добавок і з добавками присутні всі характерні для портландцементу продукти гідратації: портландит $Ca(OH)_2$, гідросилікати кальцію, гідроалюмінати кальцію C_3AH_6 . У цементному камені, що містить

добавку суперпластифікатор полікарбоксилатного типу і прискорювачі твердіння електроліти, відзначається еtringіт $C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$ та гідронітроалюмінат кальцію $C_3A \times 3Ca(NO_3)_2 \times 32H_2O$.

a)



б)

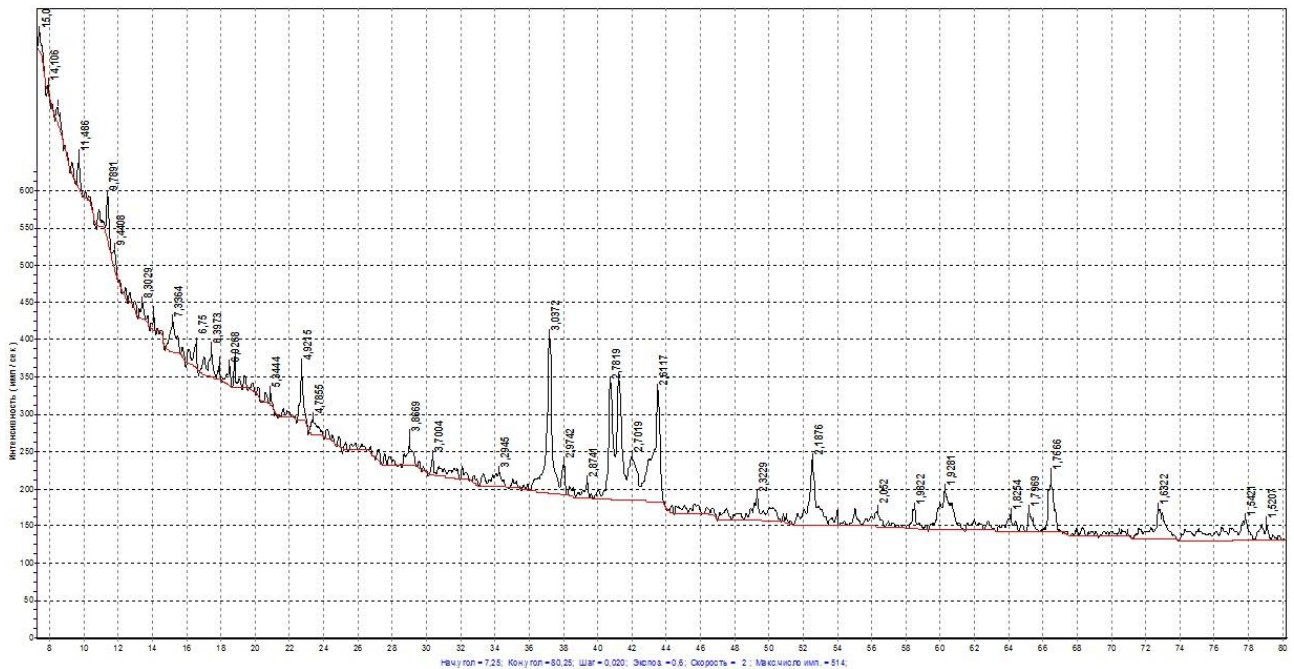


Рис. 4.6 Рентгенограми цементного каменю: а– без добавок, В/Ц = 0,38; б– з добавками суперпластифікатора полікарбоксилату і прискорювачів твердіння електролітів, В/Ц = 0,32. Модернізований рентгенівський дифрактометр ДРОН-3; ПЗ DifWin1; рентгенівська трубка 1,6БСВ27-Fe; напруга 30 кВ, сила струму 20 мА; інтервал кутів 2θ– 7–80°

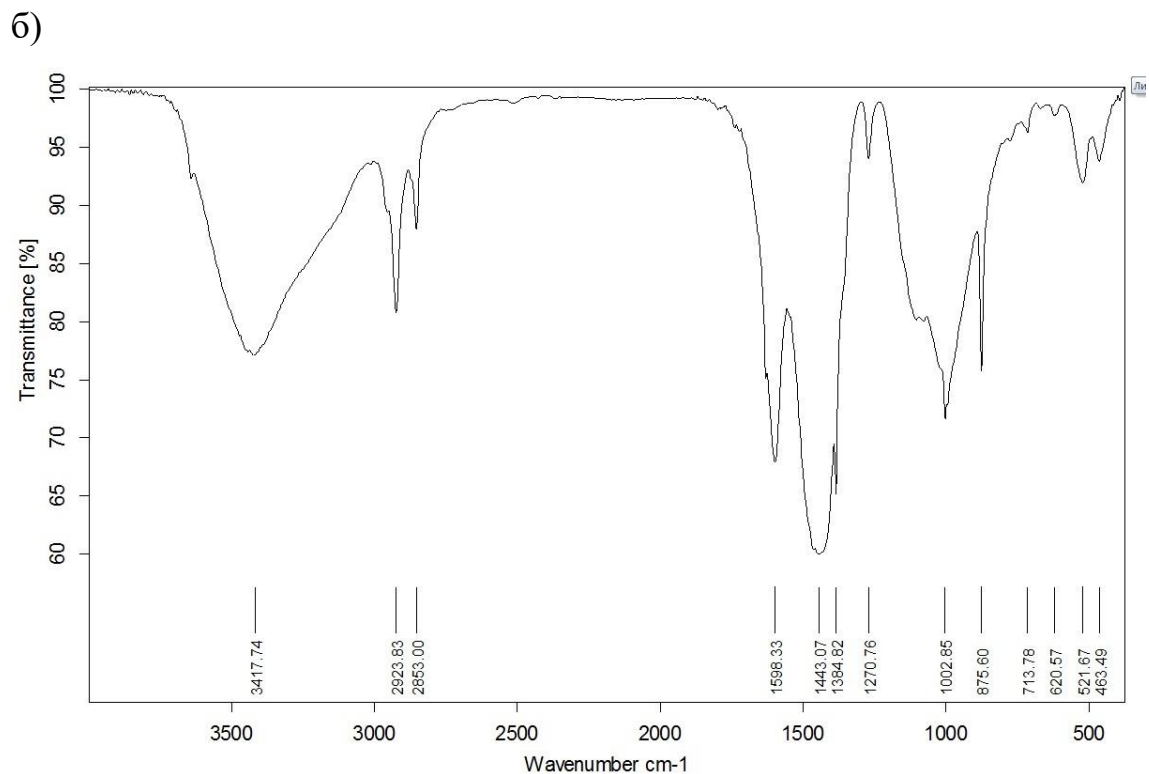
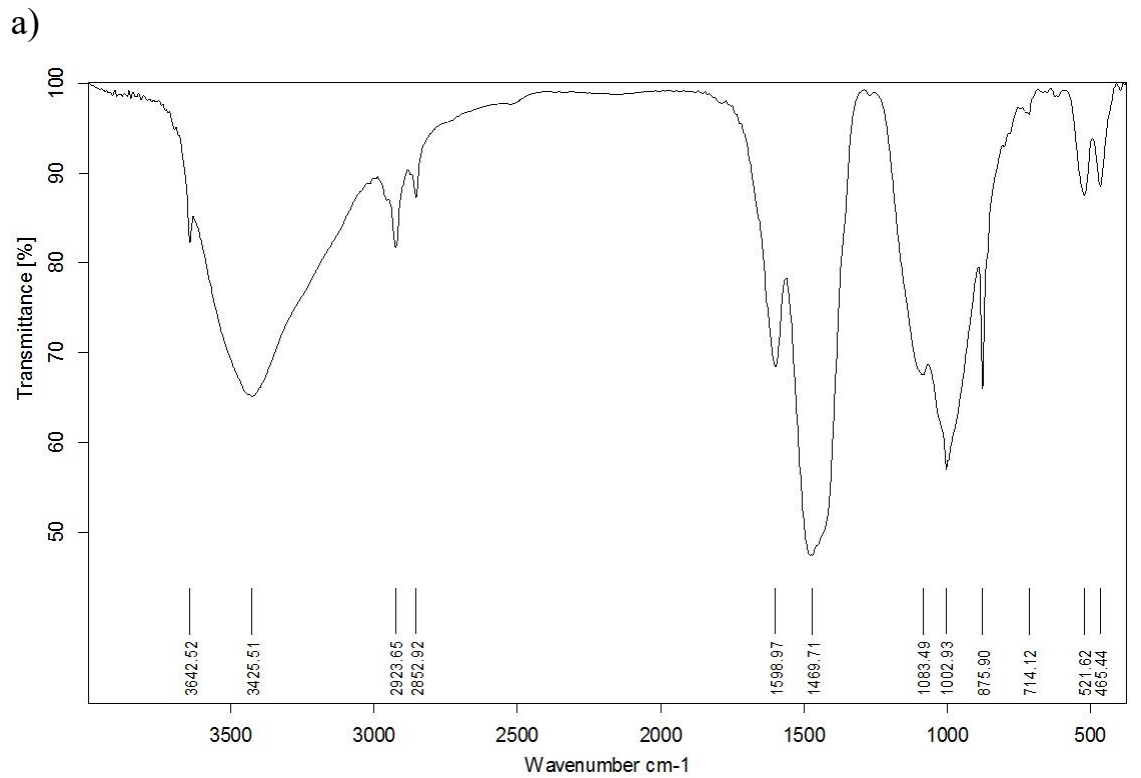


Рис. 4.7 ІЧ-спектри поглинання цементного каменю: а– з В/Ц = 0,38 без добавок; б– з В/Ц = 0,32 і добавками суперпластифікатором полікарбоксилатного типу (МС-PowerFlow 3100, 0,4 %) і прискорювачів твердіння нітрату кальцію 1 % і нітриту натрію 1 % від маси цементу за сухою

речовиною. Інфрачервоний Фур'є-спектрометр Bruker Alpha; ПЗ OPUS; проба у KBr; діапазон хвиль 4000–400 cm^{-1} .

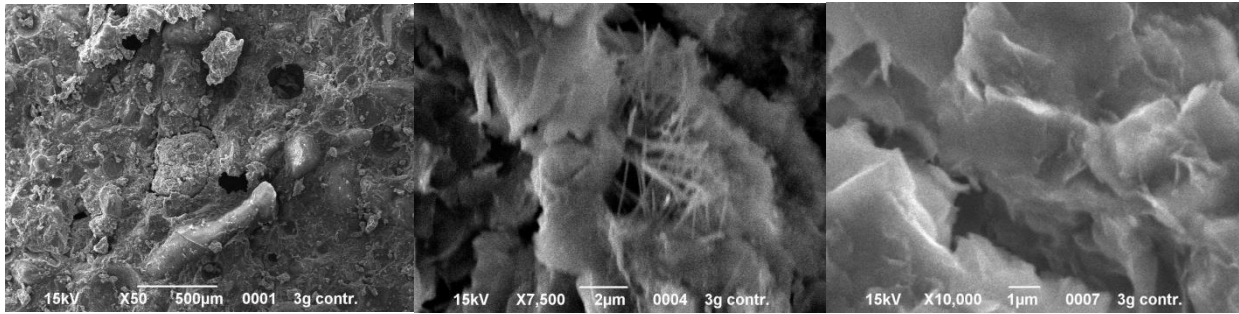
4.5 Електронно-мікроскопічні дослідження структури цементного каменю з добавками

Виконано електронно-мікроскопічні дослідження цементного каменю з добавками. На рис. 4.8 наведено електронно-мікроскопічні знімки цементного каменю без добавок (б/д, рис. 4.8, а) з добавкою суперпластифікатора-полікарбоксилата Master Glenium ACE-430 (ПК, рис. 4.8, б), комплексними добавками суперпластифікатора-полікарбоксилата і прискорювача-електроліта (ПК+ХНК, рис. 4.8, в) і суперпластифікатора-полікарбоксилата та прискорювача твердіння Master X-Seed 100 (ПК+ГСК, рис. 4.8, г). За невеликих збільшень $\times 50$ – 100 (ліві знімки) структура цементного каменю майже не відрізняється. За великих збільшень $\times 5000$ – 10000 (центральні та праві знімки) структура продуктів гідратації відрізняється, зокрема, у продуктах гідратації всіх зразків наявні як гелеподібні утворення гідросилікатів кальцію, так і кристалогідрати, з яких в усіх зразках спостерігаються лише гексагональні пластинки портландиту. З інших кристалогідратів лише в цементному камені без добавок і з добавкою ПК проглядаються окремі кубічні кристали алюмінатів кальцію, а в цементному камені без добавок, з добавками ПК і ПК+ГСК спостерігаються голчасті кристали *AFt*-фази – еtringіту, причому у зразках без добавок і з добавкою ПК їх довжина не перевищує 2 мкм, а у зразках з ПК+ГСК досягає 5–7 мкм. Кристалічні утворення у зразках ПК+ХНК відрізняються від зазначених вище і є, очевидно *AFm*-фазою, утвореною за участю не тільки сульфату, а й хлориду та нітрату кальцію. Це підтверджується результатами електронно-зондового мікроаналізу локального елементного складу, який показав у зразках з добавками ПК+ХНК незначну кількість хлору, очевидно, зв'язаного цією *AFm*-фазою. Таким чином, за результатами електронно-мікроскопічних досліджень можна зробити висновок, що добавка

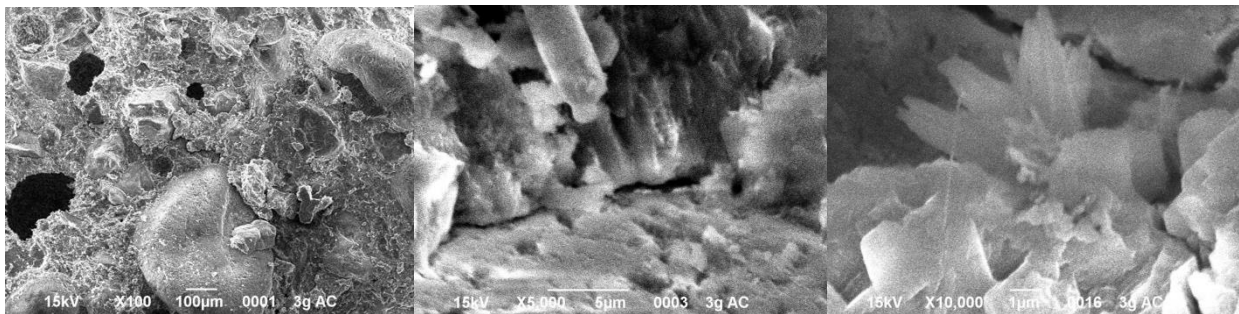
лише СП майже не змінює структуру продуктів гідратації. Комплексні добавки призводять до утворення додаткової кількості кристалогідратів: ПК+ХНК – *AFm*-фази, що містить хлорид та нітрат кальцію, а ПК+ГСК – *Aft*-фази еtringіту з більш довгими кристалами довжиною до 5–7 мкм.

Такі результати електронно-мікроскопічних досліджень підтверджують запропоновані у п. 3.4 схему рис. 3.7 розвитку процесу тужавлення і початкової стадії твердіння цементу без добавок або з добавками ПК, ПК+ХНК, ПК+ГСК (рис. 3.7) та механізм впливу добавки дисперсних гідросилікатів кальцію на ранню міцність цементного каменю і бетону.

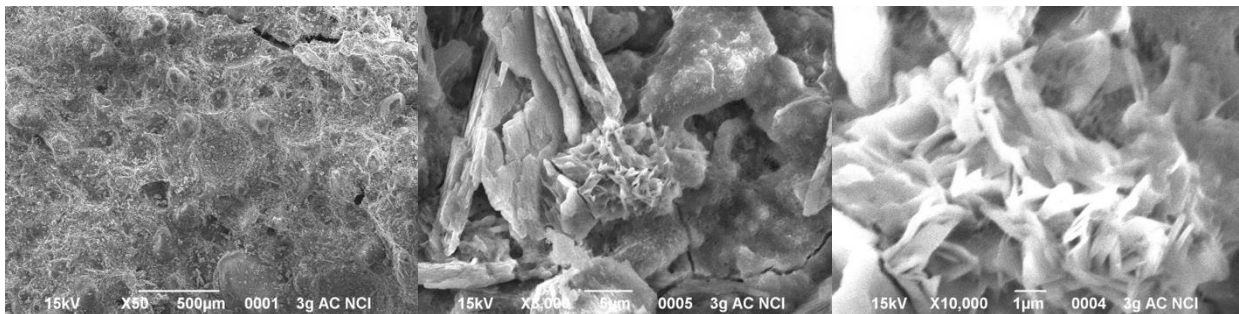
a)



б)



в)



г)

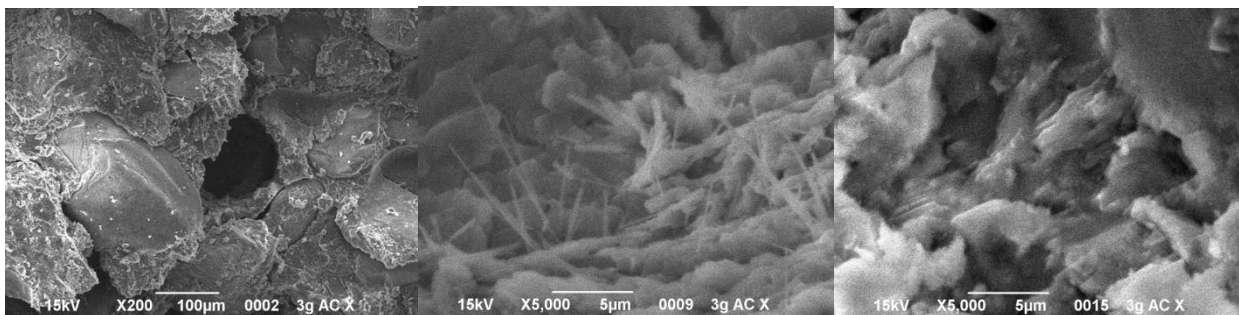


Рис. 4.8 Електронно-мікроскопічні знімки відколів цементного каменю без добавок б/д (а) і з добавками ПК (б), ПК+ХНК (в), ПК+ГСК (г). Збільшення від $\times 50$ до $\times 10000$

4.6 Потенціодинамічні та мікроскопічні дослідження корозійного стану сталеві арматури в бетоні з добавками

Корозійний вплив добавок на сталеву арматуру досліджено шляхом потенціодинамічних вимірювань. Результати дослідження у вигляді графіків (поляризаційних кривих) у координатах: густина струму i , мкА/см² – потенціал робочого електроду E , мВ наведені на рис. 4.9 і в табл. 4.2. Як видно із рис. 4.9, за потенціалу 300 мВ (насичений каломельний електрод) густина струму як для контрольних зразків без добавок, так і для бетону з добавками після 28 діб та 6 місяців твердіння не перевищує 10 мкА/см², що свідчить про те, що арматурна сталь в усіх випадках залишається в пасивному стані. Для бетону з комплексною добавкою суперпластифікатора полікарбоксилата Master Glenium ACE-430 та дисперсії гідросилікатів кальцію Master X-Seed 100, судячи за мінімальними кутами нахилу поляризаційних кривих та величинами густини струму (3; 2; 52; 34 мкА/см²), спостерігається найменша корозійна небезпека, навіть менша, ніж для бетону без добавок.

Таблиця 4.2

Густина струму стікання з арматури у бетоні з добавками

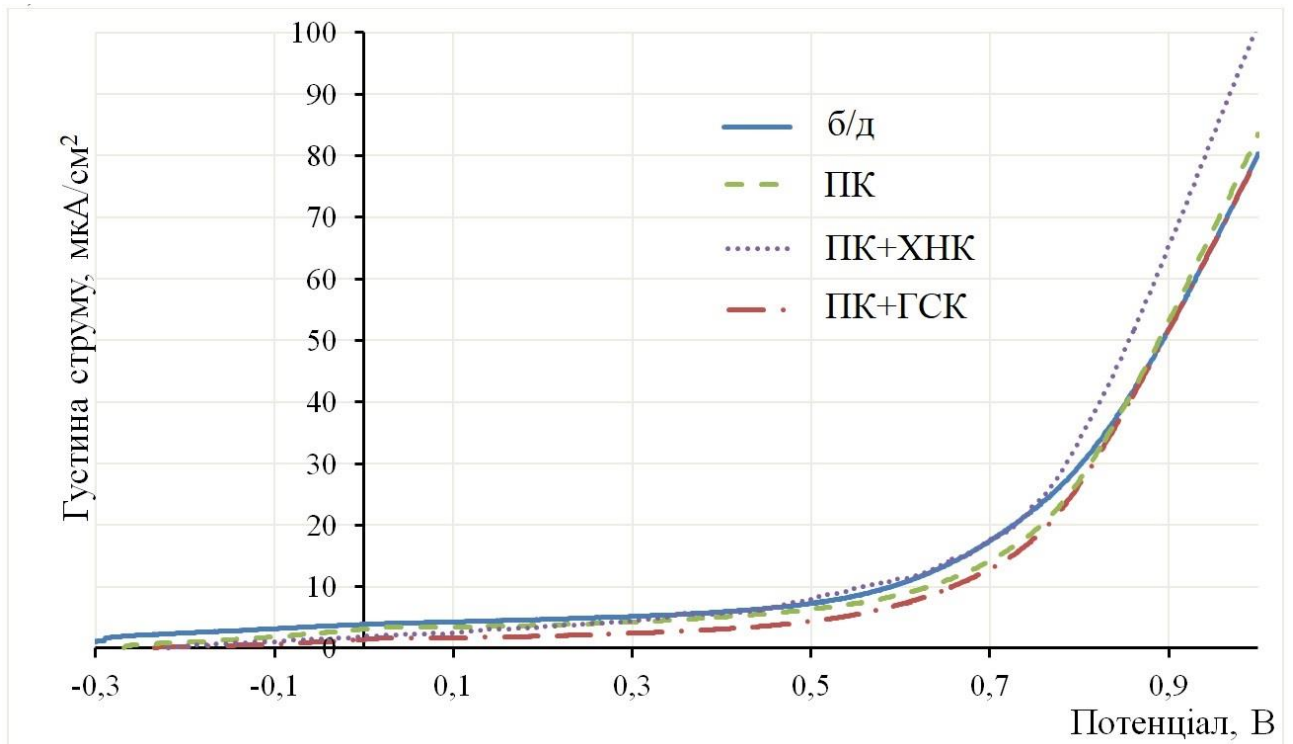
Добавки	Густина струму, мкА/см ² , за накладеного потенціалу, В, у віці бетону			
	300		900	
	28 діб	6 міс.	28 діб	6 міс.
б/д	5	4	53	60
ПК	4,5	2	52	39
ПК+ХНК	4,5	2	66	48
ПК+ГСК	3	2	52	34

Результати світлової мікроскопії корозійного впливу бетону з добавками у вигляді знімків поверхні арматури наведені на рис. 4.10. В цілому вони підтверджують висновки потенціодинамічних вимірювань. На арматурі, що

експонувалась в бетоні без добавок і з добавкою ПК (рис. 4.10, а, б), слідів корозії не виявлено зовсім. На арматурі, що експонувалась в бетоні з добавками ПК+ХНК і ПК+ГСК, видно наліт продуктів корозії (рис. 4.10, в, г), проте він спостерігається лише у поглибленнях періодичного профілю дроту і, очевидно, залишились після очищення арматури наждачним папером ще до виготовлення зразків.

Отже, встановлено, що досліджені добавки не спричиняють корозійного впливу на арматурну сталь, особливо ПК+ГСК, за якої густина струму стікання з арматури в бетон за накладеного потенціалу 0,9 В, зменшується з 60 до 34 мкА/см², тобто на $(60-34) \times 100 / 60 = 54\%$.

а)



б)

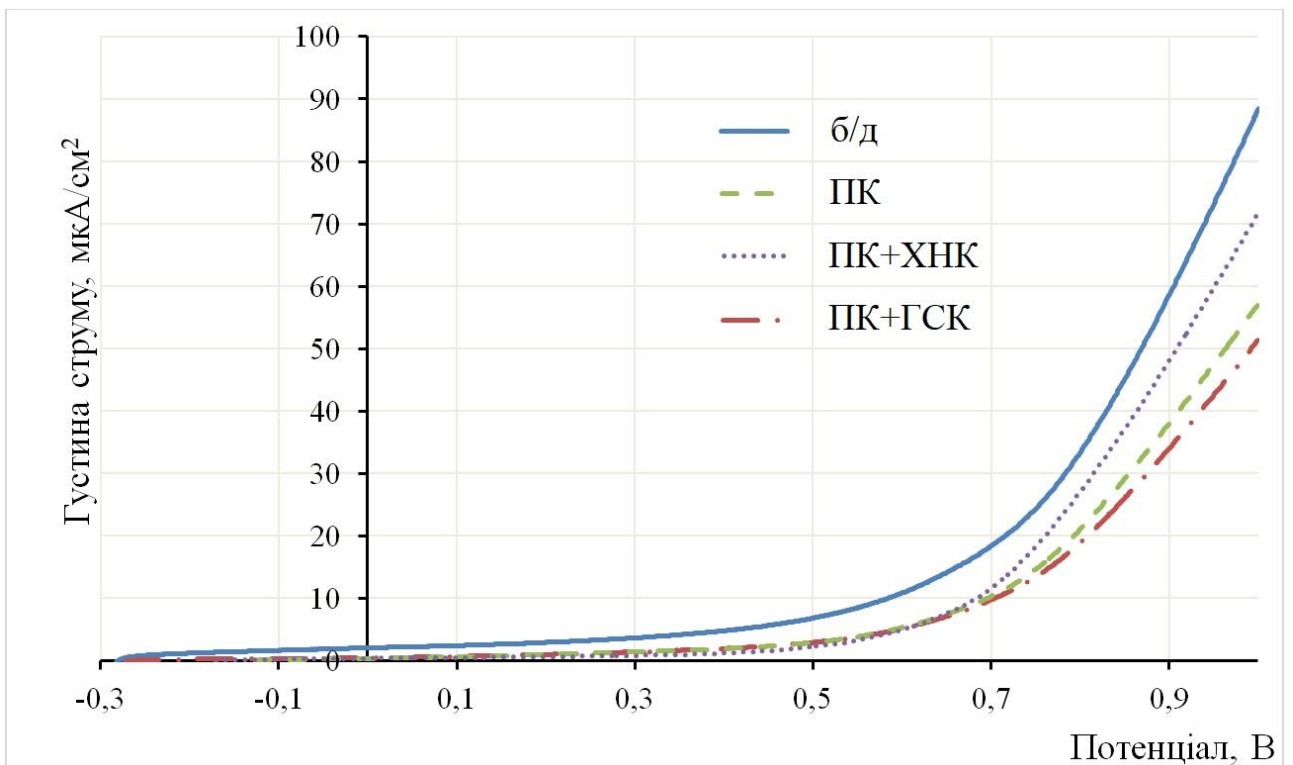
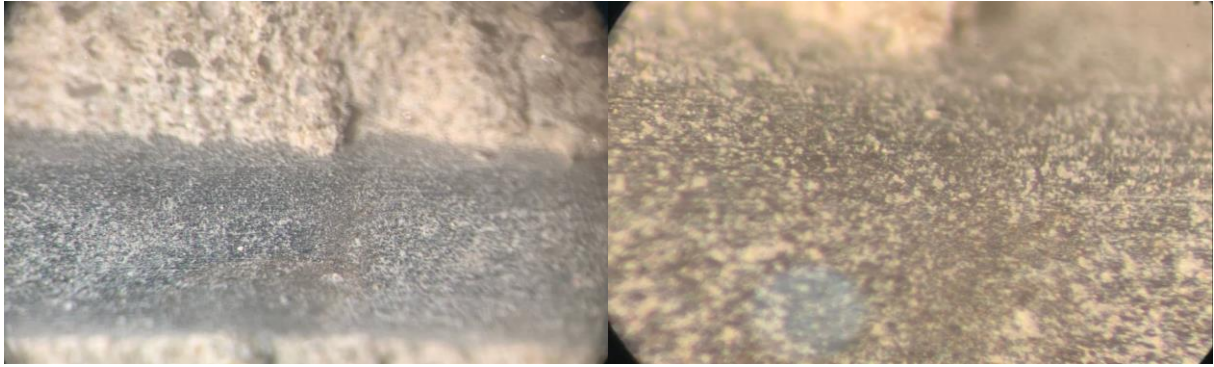
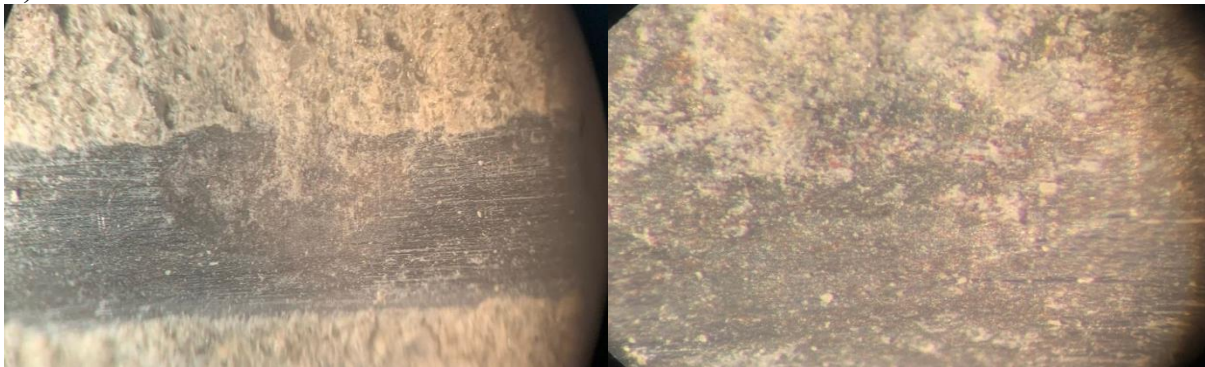


Рис. 4.9 Поляризаційні криві сталевих стержнів у бетоні з добавками після 28 діб (а) та 6 місяців (б) твердіння

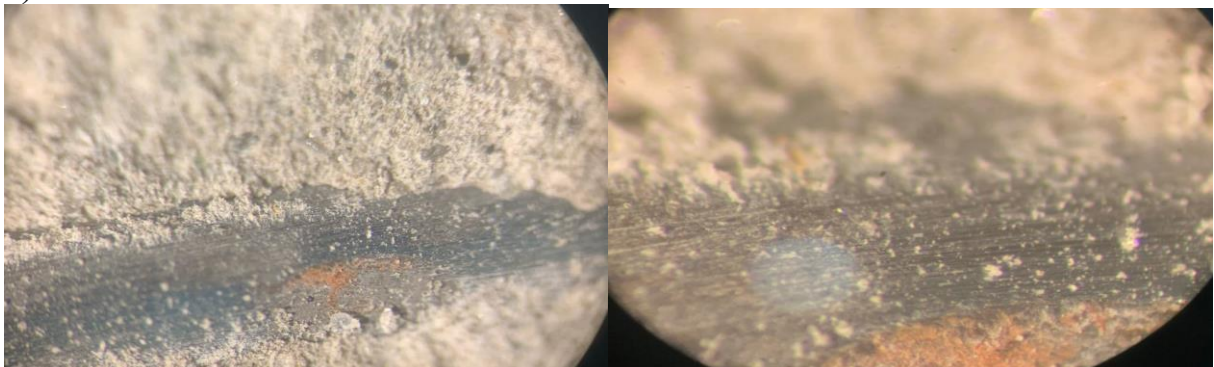
а)



б)



в)



г)

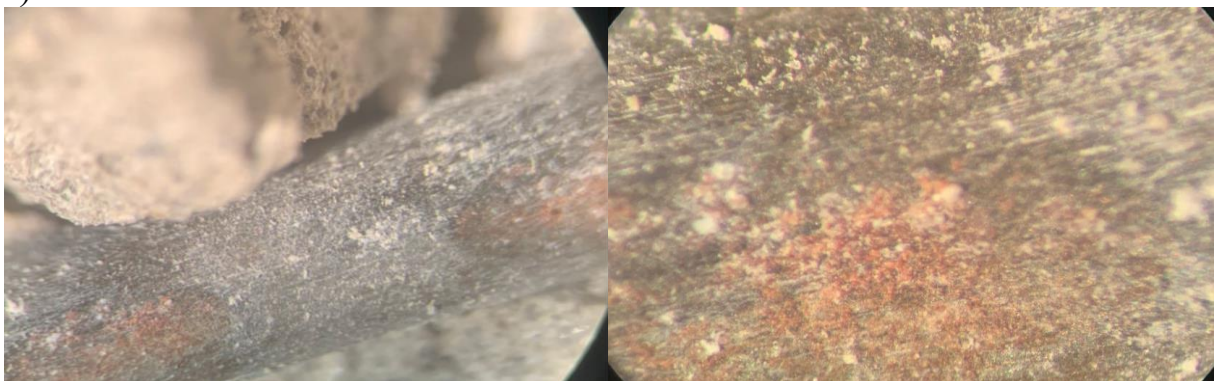


Рис. 4.10 Стан арматурного дроту після витримування протягом 1 року в перемінному рівні води зразків бетону без добавок б/д (а) і з добавками ПК (б), ПК+ХНК (в), ПК+ГСК (г). Світлова мікроскопія, збільшення $\times 25$ (ліворуч), $\times 88$ (праворуч)

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4

1. Досліджено вплив добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів різних виробників на ранню міцність бетону шпал, що твердіє за малопрогрівним режимом за 40–50°C. Їх застосування дозволило знизити В/Ц з 0,272 до 0,25–0,222 та підвищити міцність з 44 МПа до 48,1–55,4 МПа. Полікарбоксилати деяких виробників підвищення міцності не забезпечили, що свідчить про її несумісність із застосованим цементом. Отже, застосування тільки суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу дозволяє підвищити ранню міцність бетону після тепловологісної обробки за 40–50°C на 9–26 % в основному за рахунок зниження В/Ц. Проте кожен добавку необхідно перевіряти на сумісність із застосованим цементом.

2. Досліджено вплив комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал. Встановлено, що за природнього твердіння застосування добавок забезпечило збільшення ранньої міцності у віці 1 доби: полікарбоксилата – на 19 %, полікарбоксилата і дисперсії гідросилікатів кальцію – на 50 %, у віці 7 діб: полікарбоксилата – на 10 %, полікарбоксилата та електролітів – на 21 %, полікарбоксилата і дисперсії гідросилікатів кальцію – на 24 %, полікарбоксилата, електролітів і дисперсії гідросилікатів кальцію – на 47 %. Після тепловологісної обробки за 45°C добавки в будь-яких сполученнях підвищення міцності не забезпечили. Отже, найбільшу міцність у ранній термін природнього твердіння 1 доба 20,8 МПа зі збільшенням міцності відносно контролю на 50 % забезпечило сполучення суперпластифікатора полікарбоксилату з дисперсією гідросилікатів кальцію.

3. В результаті фізико-хімічних досліджень встановлено, що в цементному камені без добавок і з добавками присутні всі характерні для портландцементу продукти гідратації: портландит $Ca(OH)_2$, гідросилікати кальцію, гідроалюмінати кальцію C_3AH_6 . У цементному камені, що містить добавку суперпластифікатор полікарбоксилатного типу і прискорювачі твердіння

електроліти, відзначається етрингіт $C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$ та гідронітроалюмінат кальцію $C_3A \times 3Ca(NO_3)_2 \times 32H_2O$.

4. В результаті електронно-мікроскопічних досліджень підтверджено запропоновані раніше схеми розвитку процесу тужавлення і початкової стадії твердіння цементу без добавок або з добавками полікарбоксилату, полікарбоксилату та електролітів, полікарбоксилату та дисперсії гідросилікатів кальцію, а також механізм впливу добавки дисперсних гідросилікатів кальцію на ранню міцність цементного каменю і бетону.

5. В результаті потенціодинамічних досліджень встановлено, що добавки не спричиняють корозійного впливу на арматурну сталь, особливо полікарбоксилат з дисперсією гідросилікатів кальцію, для якої густина струму стікання з арматури в бетон за накладеного потенціалу 0,9 В, зменшується відносно бетону без добавок з 60 до 34 мкА/см², тобто на 54 %.

6. Результати експериментальних досліджень в сукупності підтвердили висунуте припущення про максимальне підвищення ранньої міцності бетону у разі застосування бетону оптимального складу з комплексною добавкою суперпластифікатора полікарбоксилата і прискорювача, що не спричиняє корозійного впливу на арматуру, - дисперсії гідросилікатів кальцію як кристалічної затравки для швидкого утворення кристалогідратів. Проте величини передаточної міцності 32 МПа для шпал через 24 години твердіння досягти не вдалось. Її отримання без підвищення температури можливо через 2 доби, отже, для партій шпал, заформованих у передвихідні та передсвяткові дні. Для партій шпал, заформованих у звичайні робочі дні, розпалублення яких здійснюється через 24 години, має застосовуватись малопрогрівний режим твердіння за температур ізотермічної витримки 40–45°C.

РОЗДІЛ 5. ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ У ВИРОБНИЦТВІ ЗБІРНИХ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ І БУДІВЕЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

5.1 Рекомендації із застосування добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів та прискорювачів твердіння в бетон залізобетонних шпал

За результатами досліджень розроблено рекомендації із застосування добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів та прискорювачів твердіння в бетон залізобетонних шпал:

Рекомендації призначені для забезпечення потрібної передаточної міцності бетону у встановлені терміни з мінімально можливими сукупними ресурсоенерговитратами – тепла на тепловологісну обробку, цементу тощо, за умови забезпечення інших нормованих характеристик бетону і шпал – міцності у проектному віці, марки з морозостійкості, електричного опору бетону, тріщиностійкості шпал.

Основним фактором, що визначає високу енергоємність виробництва залізобетонних шпал (витрату тепла на тепловологісну обробку і витрату цементу), є необхідність отримання передаточної міцності бетону не менше 32 МПа через короткий час, обумовлений режимом роботи підприємства:

- щоденно у 2 зміни – через 8 годин;
- щоденно в 1 зміну – через 24 години;
- через день в 1 зміну – через 48 годин.

Мінімізації витрат тепла і цементу досягають за рахунок:

- застосування цементів високої активності;
- застосування заповнювачів високої якості;
- призначення складів бетону, в яких забезпечені оптимальні величини коефіцієнтів розсунення зерен щебеню цементно-піщаним розчином, зерен піску цементним тістом (каменем), а також водоцементного відношення;

- застосування добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів і прискорювачів твердіння;

- використання власного тепловиділення цементу під час твердіння для підйому і підтримання температури в пропарювальних камерах.

Для виробництва залізобетонних шпал має застосовуватись портландцемент ПЦ I-500Н або ПЦ I-500Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46 з активністю після пропарювання не нижче 40 МПа, у віці 2 діб – не нижче 37,8, вмістом трьохкальцієвого алюмінату не нижче 6,82 %, виробництва ПрАТ «Дікергоф Цемент Україна» - «Волинь-Цемент» (здолбунівський), «ЮгЦемент (ольшанський); ПрАТ «Івано-Франківськ-цемент».

Для виробництва залізобетонних шпал має застосовуватись щебінь гранітний суміші фракцій 5–20 мм, фракцій 5–10 і 10–20 мм (для спільного застосування), пісок кварцовий з модулем крупності не нижче 1,75, гранітний відсів з модулем крупності не нижче 2,5 (для збагачення піску). Щебінь та пісок повинні відповідати вимогам чинних стандартів.

У складі бетону рекомендується застосовувати дві фракції щебеню – 5–10 і 10–20 мм і дві фракції дрібного заповнювача – пісок кварцовий і відсів гранітний з роздільним дозуванням. У разі застосування щебеню суміші фракцій 5–20 мм його доцільно збагачувати шляхом роздільного дозування щебенем фракції 5–10 мм. Співвідношення фракцій щебеню та піску у разі роздільного застосування необхідно визначати дослідним шляхом.

Для виготовлення залізобетонних шпал рекомендується використовувати склади бетону із забезпеченими оптимальними величинами коефіцієнтів розсунення щебеню цементно-піщаним розчином $\alpha_{\text{опт}}$, піску цементним тістом (каменем) $\mu_{\text{опт}}$ і водоцементного відношення $V/C_{\text{опт}}$.

Склад бетону рекомендується визначати за методикою, наведеною у п.2.1.3. Середній розмір визначальної фракції цементу має визначатись експериментально. До експериментального визначення середній розмір визначальної фракції цементу допускається прийняти 10 мкм.

В/Ц рекомендується прийняти 0,28–0,3. Такі величини забезпечують також регламентовані морозостійкість і водонепроникність бетону.

Визначення складу бетону рекомендується здійснювати за допомогою комп'ютерної програми «ПСБ–УкрДАЗТ».

Для отримання підвищеної ранньої міцності бетону рекомендується застосування добавок, наведених у табл. 5.1. Потрібна легкоукладальність бетонної суміші з низькими значеннями В/Ц має досягатись за рахунок уведення добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів. Прискорення твердіння в ранні терміни рекомендується забезпечувати уведенням добавок - прискорювачів електролітів – нітрату та хлориду кальцію, дисперсії гідросилікатів кальцію. Застосування добавок прискорювачів тверднення без ПК не допускається. Перед призначенням добавки необхідно перевірити її на сумісність з цементом.

Таблиця 5.1

Добавки в бетон, рекомендовані для отримання підвищеної ранньої міцності

Тип добавки	Марка або хімічна формула	Дозування, мас. % від витрати цементу
Суперпластифікатор - полікарбоксилат	BASF Master Glenium ACE-430	1
	Містім К-17	0,8
	АрхБуд Е.Фіх-АВ.27	0,7
	Доронік Plastidor 2 Extra	0,4
	Sika ViscoCrete-1030	0,4
Прискорювачі твердіння - солі-електроліти	Хлорид кальцію CaCl_2	1 (0,5+0,5)
	Нітрат кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Прискорювач твердіння - дисперсія гідросилікатів кальцію	BASF Master X-Seed 100	2; 6,48...7,3

Перед призначенням добавки суперпластифікатора необхідно перевірити її сумісність з цементом. Добавку з цим цементом застосовувати недоцільно, якщо:

- пластифікуючий ефект менший, ніж для суперпластифікаторів - підвищення рухливості від 4 см до менше ніж 25 см;
- водоредукуючий ефект менший, ніж для суперпластифікаторів - за рівної легкоукладальності зниження витрати менше ніж на 20 %;
- після зниження В/Ц підвищення ранньої міцності не досягається (добавка уповільнює твердіння).

Спільний вплив добавок плікарбоксилатів і прискорювачів твердіння на властивості бетонної суміші й бетону слід обов'язково попередньо перевіряти експериментально, у т.ч. вплив на водопотребу суміші, зміну її реологічних властивостей у часі, міцність, питомий електричний опір бетону. За результатами цієї перевірки слід коригувати параметри технології, наприклад, обмежувати час від приготування бетонної суміші до її укладання, уточнювати тривалість віброущільнення, температуру ТВО тощо. У разі негативного впливу, наприклад неприпустимого зниження життєздатності бетонної суміші, підвищення водопотреби, зниження міцності, питомого електричного опору, попередньо досліджене сполучення добавок є недоцільним.

У випадках, коли у заповнювачах наявні різновиди кремнезему у кількості, при якій можлива лужна корозія бетону, і відсутня можливість використання цементу з вмістом лугів не більше 0,6 % (в перерахунку на Na_2O) рекомендується використовувати добавки, що підвищують стійкість проти корозії, яку спричиняє реакція кремнезему заповнювачів із лугами цементу та добавок за ДСТУ Б В.2.7-171, наприклад, метакаолін в кількості 5 % від маси цементу.

За наявності в заповнювачах різновидів кремнезему у кількості, при якій можлива лужна корозія бетону, не допускається введення в бетон добавок, що містять натрій і калій без добавок, що підвищують стійкість проти корозії, яку спричиняє реакція кремнезему заповнювачів із лугами цементу та добавок, наприклад, метакаоліну в кількості 5 % від маси цементу.

Загальні характеристики складів бетону, рекомендованих для різних режимів роботи підприємств, термінів отримання потрібної передаточної міцності і температури ТВО, наведені у табл. 5.2.

Під час призначення режиму ТВО слід враховувати, що тепловиділення цементу в добре ізольованій повністю завантаженій пропарювальній камері зі справними гідрозатвором і кришкою забезпечує довільне підвищення температури на 8–9°C. Рекомендується опорядити пропарювальні камери теплоізоляційними матеріалами, що забезпечить довільне підвищення температури ще на 3–5°C.

Таблиця 5.2

Склади бетону, які забезпечують досягнення потрібної передаточної міцності за різних режимів твердіння для різних режимів роботи підприємства

Режим роботи	Термін отримання передаточної міцності, годин	Режим твердіння		Ц, кг/м ³	Добавки		
					пПК	НХК	ГГС К
Через вихідні дні	48	Літній	Природний	до 400	–	–	–
			Малопрогрівний	до 400	–	–	–
		Зимовий	Природний	до 400	+	–	–
Щоденно 1-змінний	24	Літній	Малопрогрівний	до 400	+	–	–
			Природний	до 400	+	+	–
		Зимовий	Малопрогрівний	до 400	+	+	–
			Природний	до 400	+	+	+
Щоденно 2-змінний	8	Літній	Повний	до 400	–	–	–
			Малопрогрівний	пон.400	–	–	–
				до 400	+	–	–
		Зимовий	Повний	пон.400	+	–	–
				до 400	+	+	–
Малопрогрівний	пон.400	+	+	+			

Примітки. Режими твердіння в теплоізольованх камерах: природний – з використанням тепловиділення цементу; малопрогрівний – підвищення температури до 40–50°C і природне остигання; повний – ізотермічна витримка 2-3 години за 40–50°C.

Тепловиділення цементу в добре ізольованій повністю завантаженій пропарювальній камері забезпечує підвищення температури на 8–9°C.

Суматний вміст нітрату та хлориду кальцію не повинен перевищувати 1 %

Рекомендації використовуються під час призначення складів бетону з добавками, які забезпечують зниження витрат на тепловологісну обробку: залізобетонних попередньо напружених шпал - ПрАТ "Гніванський завод спецзалізобетону", збірних залізобетонних конструкцій та виробів - виробничою базою Харківської дирекції філії БМЕС АТ "Укрзалізниця" (додаток Ж).

Економічний ефект, обумовлений зниженням витрат на тепловологісну обробку за рахунок застосування добавок, склав для ПрАТ "Гніванський завод спецзалізобетону" 23 грн. на 1 м³ бетону або 2,5 грн. на одну шпалу, виробничої бази Харківської дирекції філії БМЕС - 30 грн. на 1 м³ бетону.

5.2 Підвищення водостійкості композитів на основі мінеральних в'язучих комплексними добавками

Результати досліджень, наведені у розділі 4, використані під час розробки спільно з А.С. Єфіменком та ін. складів гіпсового в'язучого та композиційного матеріалу на його основі підвищеної водостійкості з коефіцієнтом розм'якшення понад 0,8.

На склади гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості подано заяву на видачу патенту на винахід і дві заяви на видачу патенту на корисну модель [9-11] на стр. 23-24, Додаток Е. Формула заявки містить два незалежних пункти:

1. Гіпсове в'язуче, що містить гіпс-півгідрат, мінеральну добавку шлаку доменного гранульованого меленого, нанодисперсну мінеральну добавку, суперпластифікатор, яке відрізняється від прототипу тим, що як нанодисперсна мінеральна добавка застосовується нанодисперсний глинозем з розміром частинок 50-80 нм за наступного співвідношення компонентів, мас. %: гіпс-

півгідрат – 57–75; шлак доменний гранульований мелений – 23–40; наноглинозем – 2–4; суперпластифікатор – 0,08–1,4.

2. Гіпсове в'язуче за п.1, яке відрізняється тим, що як нанодисперсна мінеральна добавка застосовується мікрокремнезем з вмістом частинок розміром менше ніж 5 мкм не менше ніж 20 % за наступного співвідношення компонентів, мас. %: гіпс-півгідрат – 57–75; шлак доменний гранульований мелений – 23–40; мікрокремнезем – 2–4; суперпластифікатор – 0,08–1,4.

Розроблене гіпсове в'язуче, що має підвищену водостійкість, рекомендовано для виготовлення сухих сумішей для застосування у приміщеннях з підвищеною вологістю, призначених для: штукатурки механізованого нанесення; шпаклівки; монтажного клею для гіпсокартонних листів; вирівнювання підлоги шаром товщиною до 50 мм.

5.3 Оцінка економічної ефективності результатів досліджень

Економічну ефективність використання хімічних добавок для зниження енергоємності виробництва залізобетонних шпал у розрахунку на 1 м³ шпал запропоновано оцінювати за формулами:

$$E = (\text{Ц}_6 - \text{Ц}) \times \text{C}_\text{ц} + (\text{C}_\text{ТВО6} - \text{C}_\text{ТВО}) - \\ - \text{Ц} \times (\text{Д}_\text{СП} \times \text{C}_\text{СП} + \text{Д}_\text{ПТ1} \times \text{C}_\text{ПТ1} + \text{Д}_\text{ПТ2} \times \text{C}_\text{ПТ2} + \text{Д}_\text{МК} \times \text{C}_\text{МК}) / 100, \quad (5.1)$$

або:

$$E = (\text{Ц}_6 - \text{Ц}) \times \text{C}_\text{ц} + (\text{Г}_6 - \text{Г}) \times \text{C}_\text{Г} - \\ - \text{Ц} \times (\text{Д}_\text{СП} \times \text{C}_\text{СП} + \text{Д}_\text{ПТ1} \times \text{C}_\text{ПТ1} + \text{Д}_\text{ПТ1} \times \text{C}_\text{ПТ1} + \text{Д}_\text{МК} \times \text{C}_\text{МК}) / 100, \quad (5.2)$$

де Ц_6 – витрата цементу на 1 м³ бетону базового складу, кг;

Ц – витрата цементу на 1 м³ бетону пропонованого складу, кг;

$\text{C}_\text{ц}$ – ціна 1 кг цементу, грн.;

$\text{C}_\text{ТВО6}$ – вартість ТВО 1 м³ шпал із бетону базового складу (залежить від температури і тривалості ізотермічної витримки);

$\text{C}_\text{ТВО}$ – вартість ТВО 1 м³ шпал із бетону пропонованого складу;

Г_6 – витрата газу на ТВО 1 м³ бетону базового складу, кг;

G – витрата газу на ТВО 1 м^3 бетону пропонованого складу, кг;

C_G – ціна 1 м^3 газу, грн.;

$D_{СП}$ – дозування добавки суперпластифікатора, % від маси цементу;

$C_{СП}$ – ціна 1 кг добавки суперпластифікатора, грн.;

$D_{ПТ1}$ – дозування добавки прискорювача твердіння (1), % від маси цементу;

$C_{ПТ1}$ – ціна 1 кг добавки прискорювача твердіння (1), грн.;

$D_{ПТ2}$ – дозування добавки прискорювача твердіння (2), % від маси цементу;

$C_{ПТ2}$ – ціна 1 кг добавки прискорювача твердіння (2), грн.

$D_{МК}$ – дозування добавки метакаоліну, % від маси цементу;

$C_{МК}$ – ціна 1 кг добавки метакаоліну, грн.

Ціни на матеріали за станом на 2019 складають, грн. за 1 кг , у т.ч. ПДВ:

- портландцементу ПЦ І-500Н: для Гніванського ЗСЗБ – 1,193,

Коростенського ЗЗБШ – 1,196; Старокостянтинівського ЗЗБШ – 1,335;

- суперпластифікатора полікарбосилату MC-PowerFlow 3100 – 30;

- прискорювачів твердіння електролітів – 12;

- автивнох мінеральної доьавки – 7,2;

- газу: для Гніванського ЗСЗБ – 6,452496; для Коростенського ЗЗБШ – 6,46.

Витрату газу на ТВО 1 м^3 бетону в залежності від температури ізотермічної витримки визначено шляхом екстраполяції даних:

- УПП УЗ за 2007 р. – 32 м^3 за температури 80°C ;

- Гніванського ЗСЗБ за 2014 р. – $18,5 \text{ м}^3$ за температури 55°C ;

- Коростенського ЗЗБШ за 2014 р. – 15 м^3 за температури 55°C .

Витрати на ТВО 1 шпали на Старокостянтинівському ЗЗБШ складають: за температури ТВО 80°C – 8,78 грн., за 60°C – 6,56 грн.

Результати розрахунків економії за рівняннями 5.1 і 5.2 і наведеними вихідними даними містяться у табл.5.3.

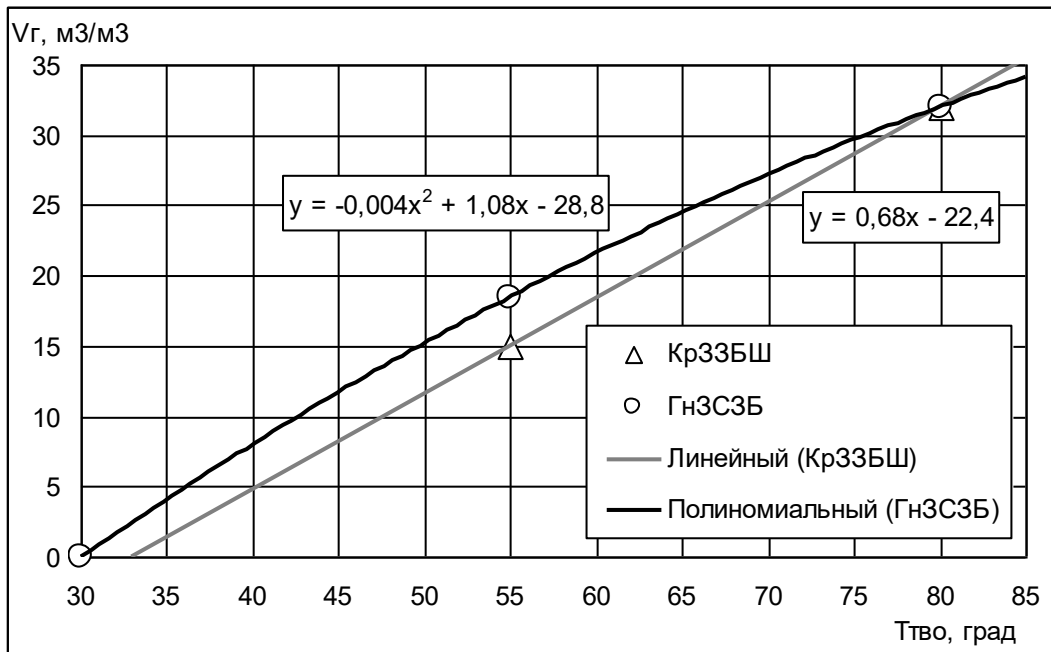
Таблиця 5.3

Показники енергоємності 1 м³ бетонуза різних температур ізотермічної витримки

Температура ізотермічної витримки, С	Показники енергоємності ТВО на 1 м ³ бетону для підприємств*:								
	ГнЗСЗБ			КрЗЗБШ			СтЗЗБШ		
	Витрата газу на ТВО 1 м ³ бетону, м ³	Ціна 1 м ³ газу, у т.ч. ПДВ, грн.	Вартість газу на ТВО 1 м ³ бетону, грн.	Витрата газу на ТВО 1 м ³ бетону, м ³	Ціна 1 м ³ газу, у т.ч. ПДВ, грн.	Вартість газу на ТВО 1 м ³ бетону, грн.	Вартість ТВО 1 шпали, грн.	Середній об'єм 1 шпали, м ³	Вартість ТВО 1 м ³ бетону, грн.
80	32	6,45249 6	206,5	32	6,46	206,5	8,78	0,117	75,043
60	21,6		139,4	18,4		118,7	6,56		56,068
55	18,5		119,4	15		96,8	6,18		52,821
50	15,2		98,1	11,6		74,8	5,17		44,188
45	11,7		75,5	8,2		52,9	4,06		34,701
40	8		51,6	4,8		31,0	2,85		24,359
35	4,1		26,5	1,4		9,0	1,54		13,162
30	0		0	0		0,0	0,13		1,111

Примітка. Різні показники для різних підприємств обумовлені особливостями котельних, паропроводів, пропарювальних камер. Жирним шрифтом виділені фактичні дані, визначені підприємствами, інші дані отримані шляхом інтерполяції та екстраполяції.

а)



б)

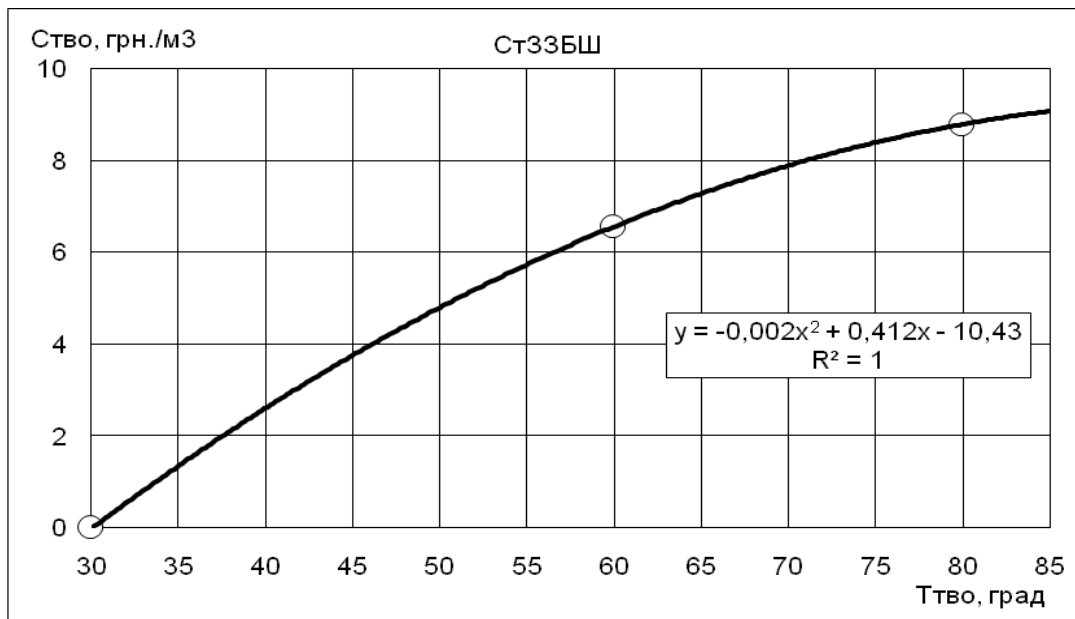


Рис.5.1 Залежність витрати газу V_g на ТВО 1 м³ бетону від температури ізотермічної витримки $T_{тво}$

В результаті аналізу результатів розрахунків (табл. 5.3) встановлено, що заводами у порівнянні з 2009 р. за рахунок застосування високоактивного

цементу забезпечено зниження температури пропарювання з 80 до 55–60°C, що забезпечило економію 19–101 грн. на 1 м³ бетону в сучасних цінах.

Для складів, що пройшли виробничу перевірку, встановлено, що застосування добавки суперпластифікатора полікарбоксилатного типу як без прискорювачів, так і з одним прискорювачем твердіння в більшості випадків обумовило економію.

5.4 Використання результатів досліджень у навчальному процесі

Результати дисертаційного дослідження використовуються у навчальному процесі з підготовки бакалаврів, магістрів за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами «Промислове та цивільне будівництво» і «Будівництво та експлуатація інженерних споруд залізничного транспорту» і 273 Залізничний транспорт, освітньою програмою «Залізничні споруди та колійне господарство» у складі лекційних курсів, практичних занять, лабораторних робіт з дисциплін «Будівельне матеріалознавство», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», а також підготовки докторів філософії за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія у складі лекційного курсу і практичних занять з дисципліни «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними, мінеральними добавками та полімерами». Акт впровадження результатів досліджень у навчальний процес наведено у додатку Ж.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5

1. За результатами досліджень розроблено рекомендації із застосування добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів та прискорювачів твердіння в бетон залізобетонних шпал, призначені для забезпечення потрібної передавочної міцності бетону у встановлені терміни з мінімально можливими сукупними ресурсоенерговитратами.

2. Рекомендації використовуються під час призначення складів бетону з добавками, які забезпечують зниження витрат на тепловологісну обробку залізобетонних конструкцій та виробів ПрАТ "Гніванський завод спецзалізобетону" та виробничою ділянкою Харківської дирекції філії БМЕС АТ "Укрзалізниця". Отримано економічний ефект, обумовлений зниженням витрат на тепловологісну обробку за рахунок застосування добавок, який склав для ПрАТ "Гніванський завод спецзалізобетону" 23 грн. на 1 м³ бетону або 2,5 грн. на одну шпалу, для виробничої бази Харківської дирекції філії БМЕС - 30 грн. на 1 м³ бетону.

3. За результатами досліджень розроблено склади гіпсового в'язучого та композиційного матеріалу на його основі з комплексною добавкою, що мають підвищену водостійкість з коефіцієнтом розм'якшення понад 0,8. На склади подано заяву на видачу патенту на винахід і дві заяви на видачу патенту на корисну модель. В'язуче рекомендовано застосовувати для виготовлення сухих сумішей для застосування у приміщеннях з підвищеною вологістю, призначених для штукатурки механізованого нанесення; шпаклівки; монтажного клею для гіпсокартонних листів; вирівнювання підлоги шаром товщиною до 50 мм.

4. Результати дисертаційного дослідження використовуються у навчальному процесі з підготування бакалаврів, магістрів за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія і 273 Залізничний транспорт у складі лекційних курсів, практичних занять, лабораторних робіт з дисциплін «Будівельне матеріалознавство», «Фізико-хімічна механіка будівельних

матеріалів і конструкцій», а також підготування докторів філософії за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія у складі лекційного курсу і практичних занять з дисципліни «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними, мінеральними добавками та полімерами».

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. З'ясовано рівноважні електроповерхневі потенціали складових цементного каменю та бетону: негативні потенціал і поверхневий заряд мають: частина поверхні цементу (C_3S , C_2S), гідросилікати кальцію, заповнювачі (кварц, граніт); позитивні – менша частина поверхні цементу (C_3A , C_4AF), кристали гідроксиду, гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінватів кальцію. Встановлено електроповерхневі потенціали мінералів граніту - кварцу, біотиту, ортоклазу, а також інтегральний - граніту, який склав $-0,89$ В.

2. Уточнено механізм впливу добавок аніонних ПАР на ранню міцність цементного каменю і бетону. Він обумовлений їх вибірковою адсорбцією на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу C_3A : лігносульфонати через незначну кількість груп SO_3^- забезпечують їх нейтралізацію, усунення електростатичного притягіння і середньопластифікуючий ефект, меламінформальдегіди та нафталінформальдегіди через значну кількість цих груп забезпечують перезарядження, зміну притягіння на відштовхування і сильнопластифікуючий ефект, полікарбонксилати через значну кількість груп CO_2^- або PO_3^{2-} та довгих вуглеводневих радикалів забезпечують перезарядження цих ділянок, зміну електростатичного притягіння на відштовхування, підсилене стеричним ефектом, і найбільший водоредукуючий ефект.

3. В результаті термодинамічного аналізу встановлено вірогідність утворення із C_3A , нітрату та хлориду кальцію гідронітроалюмінатів і гідрохлоралюмінатів кальцію, що мають позитивний поверхневий заряд і сприяють утворенню додаткової кількості електрогетерогенних контактів у ранні терміни твердіння.

4. В результаті стехіометричних розрахунків побудовано номограми для визначення безпечної кількості нітрату та хлориду кальцію, яка буде зв'язаною у гідрохлоралюмінати та гідронітроалюмінати кальцію. Ця кількість не має

перевищуває 1,2 % від маси цементу. В результаті термодинамічних розрахунків побудовано поля стійкості гідронітроалюмінатів та гідрохлоралюмінатів кальцію, аналіз яких показав, що вони є стійкими.

5. Розроблено та підтверджено електронно-мікроскопічними дослідженнями схему процесу тужавлення і початкової стадії твердіння цементу без добавок і з добавками полікарбонатів, нітрату та хлориду кальцію, дисперсії гіросилікатів кальцію, за допомогою якої пояснено механізм впливу цих добавок на ранню міцність цементного каменю і бетону. Найбільший прискорюючий ефект добавки дисперсії гіросилікатів кальцію разом з полікарбонатом досягається за рахунок того, що частинки ГСК збільшують площу поверхонь, на яких відбувається кристалізація продуктів гідратації та забезпечують швидке заповнення ними прошарків між частинками цементу та заповнювачів з утворенням електрогетерогенних контактів.

6. Досліджено вплив полікарбонатів та комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал. У разі твердіння за малопрогрівним режимом за 40–50°C їх застосування дозволило знизити В/Ц з 0,27 до 0,22 та підвищити міцність з 44 МПа до 55 МПа за рахунок зниження В/Ц. За природнього твердіння застосування добавок забезпечило збільшення ранньої міцності у віці 1 доби: полікарбоната – на 19 %, полікарбоната та дисперсії ГСК – на 50 %.

7. В результаті фізико-хімічних досліджень встановлено, що в цементному камені без добавок і з добавками присутні всі характерні для портландцементу продукти гідратації: портландит $Ca(OH)_2$, гіросилікати кальцію, гідроалюмінат кальцію C_3AH_6 . У цементному камені, що містить добавку полікарбонату і прискорювачі електроліти, відзначається еtringіт $C_3A'3CaSO_4'32H_2O$ та гідронітроалюмінат кальцію $C_3A'3Ca(NO_3)_2'32H_2O$.

8. В результаті потенціодинамічних досліджень встановлено, що добавки не спричиняють корозійного впливу на арматурну сталь, особливо

полікарбосилат з дисперсією гідросилікатів кальцію, для якої густина струму стікання з арматури в бетон за накладеного потенціалу 0,9 В, зменшується відносно бетону без добавок з 60 до 34 мкА/см², тобто на 54 %.

9. За результатами досліджень розроблено рекомендації із застосування добавок полікарбосилатів та прискорювачів в бетон залізобетонних шпал, призначені для забезпечення потрібної передаточної міцності бетону у встановлені терміни з мінімальними сукупними ресурсоенерговитратами. Рекомендації використовуються ПрАТ "Гніванський завод спецзалізобетону" та виробничою ділянкою Харківської дирекції філії БМЕС АТ "Укрзалізниця". Економічний ефект, обумовлений зниженням витрат на тепловологісну бробку за рахунок застосування добавок, склав 23 і 30 грн. на 1 м³ бетону, відповідно.

10. Результати дослідження використовуються у навчальному процесі з підготовки бакалаврів, магістрів, докторів філософії за спеціальностями 192 Будівництво та цивільна інженерія і 273 Залізничний транспорт у складі лекційних курсів, практичних занять, лабораторних робіт з дисциплін «Будівельне матеріалознавство», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними, мінеральними добавками та полімерами».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Даниленко Е.І. Залізнична колія. Улаштування, проектування і розрахунки, взаємодія з рухомим складом: У 2-х тт. [Текст] / Е.І.Даніленко. – К.: Інпрес, 2010. – Т.1. – 528 с. – Т.2. – 456 с.
2. Костюк М.Д. Будівництво та реконструкція залізничної мережі України для збільшення пропускної спроможності та запровадження швидкісного руху поїздів [Текст] / М.Д.Костюк, В.В.Козак, В.О.Яковлев та ін. – К.: ІЕЗ ім. Є.О.Патона, 2010. – 216 с.
3. Железобетонные шпалы для рельсового пути / А.Ф.Золотарский, Б.А.Евдокимов, Н.М.Исаев и др.; под ред.А.Ф.Золотарского.- М.: Транспорт, 1980.- 270 с.
4. Иванов Г.С. Эксплуатационная надежность и совершенствование технологии изготовления железобетонных шпал. – М.: Транспорт, 1974. – 160 с.
5. Даниленко Е.І. Інструкція з улаштування та утримання колії залізниць України ЦП 0138 [Текст] / Е.І.Даніленко, В.О.Яковлев, А.М.Орловський та ін. – К.: Транспорт України, 2006. – 336 с.
6. ДСТУ Б В.2.6-209:2016 Шпали залізобетонні попередньо напружені для залізниць колії 1520 і 1435 мм. Технічні умови
7. Пат.78667 UA Шпала Ш-1-1-PRS. МПК E01B3/00 / УкрДАЗТ; А.М.Плугін, А.А.Плугін, О.І.Белорусов та ін. – Заявл.16.10.2006. – Опубл.10.04.2007. – Бюл.№4.
8. ТУ У 26.6-01116472-107-2006 Шпали залізобетонні попередньо напружені типу Ш з пружним рейковим скріпленням типу PRS для залізниць колії 1520 мм. Технічні умови на дослідну партію / УкрДАЗТ. – Харків, 2006. – 32 с.
9. Пат.36449 UA Пружне рейкове скріплення. МПК 7E01B9/30, 9/66 / УкрДАЗТ; А.М.Плугін, О.І.Белорусов, О.М.Жученко та ін. – Заявл.20.12 1999. – Опубл.17.03.2003. – Бюл.№3.

10. Пат.78666 UA Пружне рейкове скріплення PRS-4. МПК E01B9/30, E01B/68 / УкрДАЗТ; А.М.Плугін, О.І.Белорусов, С.В.Мірошніченко та ін. – Заявл.12.10.2006. – Опубл.10.04.2007. – Бюл.№4.
11. Vossloh Fastening Systems [Електронний ресурс] // Режим доступа: <http://www.vossloh-fastening-systems.com/de/home/home.html>
12. Pandrol [Електронний ресурс] // Режим доступа: <http://www.pandrol.com/html/products/fc.htm>
13. ДБН А.3.1-7-96 Виробництво бетонних та залізобетонних виробів / НДІБВ.- К.: Укрархбудінформ, 1997.- 40 с.
14. Посібник до ДБН А.3.1-7-96 Виробництво бетонних та залізобетонних виробів / НДІБВ.- К.: Укрархбудінформ, 1998.- 94 с.
15. Миронов С.А. Ускорение твердения бетона / С.А.Миронов, Л.А.Малинина. – М.: Стройиздат, 1964. – 347 с.
16. Баженов Ю.М. Технология бетона.- М.: Высш.шк., 1987.- 415 с.
17. Волянський О.А. Технологія бетонних і залізобетонних конструкцій. Т.1. Технологія бетону. – К.: Вища школа, 1994. – 271 с.
18. Баженов Ю.М. Пути развития технологии бетона // Сборник научных трудов института строительства и архитектуры. – М.: МГСУ, 2009. – С.13–17.
19. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. – М.: Стройиздат, 1990. – 400 с.
20. Руководство по приготовлению и применению высоко- и сверхвысокопрочных и высокоплотных бетонов с МК / В.Г.Батраков, Е.С.Силина, К.Г.Соболев, Н.Ф.Жигулев. – М.: НИИЖБ, 1992. – 8 с.
21. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика: 2-е изд. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
22. Harsh S. Investigations on Nanosilica Blended Cements / S.Harsh , A.K.Arora, M.M.Ali, M.Vasudeva // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 059. – 7 p.

23. Tobón J.I. Evaluation of Compressive Strength and Durability on Portland Cement blended with Nanosilica / J.I.Tobón, O.J.Restrepo // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 081. – 7 p.
- 24.Дворкін Л.Й. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / Л.Й.Дворкін, Н.В.Лушникова, Р.Ф.Рунова, В.В.Троян.- К.: КНУБА, 2007.- 216 с.
- 25.Fita I.C. Monitoring the Hydration of Mortar containing Metakaolin using Electrical Impedance Spectroscopy / I.C.Fita, J.M.Cruz, J.Payá et al // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 185. – 7 p.
- 26.Nocuń-Wczelik W. Effect of finely dispersed limestone additives of different origin on cement hydration kinetics and cement hardening / W.Nocuń-Wczelik, G.Łój // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 128. – 7 p.
- 27.Плугин А.Н. Особенности структурных характеристик бетона α и μ / А.Н.Плугин, О.А.Калинин, Ю.П.Либенко // Интенсификация производства сборного железобетона: Межвуз.сб.науч.тр. – Харьков: ХИИТ, 1990. – Вып.13. – С.62–71.
28. Плугин А.А. Совершенствование состава и структуры бетона с учетом электроповерхностных свойств его составляющих для повышения прочности и стойкости изделий кольцевого сечения / Дисс... канд. техн. наук.- 05.23.05.- Харьков: ХИСИ, 1994.- 245 с.- Библ.201н.
29. Калинин О.А. Совершенствование состава и структуры бетона для повышения трещиностойкости железобетонных изделий: Дисс... канд. техн. наук: 05.23.05.- Защищена 24.01.1996.- Харьков: ХГТУСА, 1995.- 184 с.- Библиограф.: 147 назв.
30. Химические и минеральные добавки в бетон / Под ред. А.В.Ущерова-Маршака.- Харьков: Колорит, 2005.- 280 с.

31. Шумик Д.В. Суперпластифицированная цементно-водная композиция для ремонта горных тоннелей: Дисс... к.т.н. – Харьков: ХарГАЖТ, 2001. – 231 с.
32. Романенко А.В. Особобыстротвердеющий безпропарочный бетон для изготовления шпал без тепловлажностной обработки: Дисс... к.т.н. – Харьков: ХарГАЖТ, 2012
33. Малюга И.Г. Состав и способ приготовления цементного раствора (бетона) для получения наибольшей крепости. – 1895.
34. Беляев Н.М. Метод подбора состава бетона: Изд.4-е. – Л.: НИИбетонов, 1930. – 55 с.
35. Сорокер В.И. Производственные расчеты состава бетона. – М.: Стройиздат, 1933. – 235 с.
36. Болемей М. Грануляция и предвидение вероятной прочности бетонов / *Travaux*. – 1935. – №30. – С.26.
37. Макмиллан Ф.Р. Основные принципы приготовления бетона: Пер. с англ. – М.; Л., 1935. – 120 с.
38. Киреенко И.А. Расчет состава высокопрочных и обычных бетонов и растворов на стандартных и мелких песках.- К.: Госстройиздат УССР, 1961.- 80 с.
39. Скрамтаев Б.Г., Шубенкин П.Ф., Баженов Ю.М. Способы определения состава бетона различных видов.- М.: Стройиздат, 1966.- 160 с.
40. Сизов В.П. Проектирование состава бетонов (подбор состава бетонной смеси).- М.: Стройиздат, 1968.- 110 с.
41. Сторк Ю. Теория состава бетонной смеси / Пер. со словацк.- Л.: Стройиздат, 1971.- 239 с.
42. Методика и опыт оптимизации свойств бетона и бетонной смеси / ЦНИИОМТП / Э.Г.Соркин.- М.: Стройиздат, 1973
43. Получение бетона заданных свойств / Ю.М.Баженов, Г.И.Горчаков, Л.А.Алимов, В.В.Воронин.- М.: Стройиздат, 1978.- 53 с.

44. Сизов В.П. Проектирование составов тяжелого бетона.- 3-е изд., перераб.и доп.- М.: Стройиздат, 1979.- 144 с.
45. Шмигальский В.Н. Оптимизация состава цементобетонов. – Кишинев: Штница, 1981. – 123 с.
46. Дворкин Л.И. Оптимальное проектирование составов бетона. – Львів: Вища школа, 1981. – 159 с.
47. Вознесенский В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В.А.Вознесенский, В.Н.Выровой, В.Я.Керш и др.; Под ред. В.А.Вознесенского. – К.: Будівельник, 1983. – 144 с.
48. Определение состава бетона: Методические рекомендации / ЛИСИ; П.И.Боженков, О.В.Усенко.- Челябинск, 1989.- 30 с.
49. Теорія і практика призначення складів бетону / В.М.Пунагін, О.О.Шишкін, О.В.Дзюбан, О.Д.Кирнєв.- К.: УМК ВО, 1990.- 68 с.
50. Дворкин Л.И. Проектирование составов бетона с заданными свойствами / Л.И.Дворкин, О.Л.Дворкин. – Ровно: РДТУ, 1999. – 202 с.
51. Дворкин О.Л. Проектирование составов бетона (основы теории и методологии).- Ровно: УДУВГП, 2003.- 266 с.
52. Рекомендации по назначению состава бетона с учетом маркировки цементов по ГОСТ 10178-62 / НИИЖБ.- М.: Строиздат, 1968.- 25 с.
53. СН 290-74 Инструкция по приготовлению и применению строительных растворов / Госстрой СССР.- Введ.01.07.75.- М.: Стройиздат, 1975.- 73 с.
54. Руководство по подбору составов тяжелого бетона / НИИЖБ.- М: Стройиздат, 1979.- 102 с.
55. ГОСТ 27006-86 Бетоны. Правила подбора состава / НИИЖБ.- М: ЦИТП, 1989
56. Исследования основных производственных факторов, определяющих расходы цемента при изготовлении железобетонных конструкций: Отчет о НИР / А.Н.Плугин, О.А.Калинин, А.А.Плугин и др. – Харьков, 1998. – 40 с.

57. Рекомендації з виготовлення залізобетонних шпал у відповідності до ТУ У 01116472.021-97 (для Київського експериментального заводу залізобетонних шпал) / А.М.Плугін, О.А.Калінін, А.А.Плугін та ін. – Харків: ХарДАЗТ, 2000. – 58 с.
58. Рекомендації з удосконалення технології виробництва залізобетонних шпал у відповідності з ТУ У 01116472.021 (для Коростенського заводу залізобетонних шпал) / А.М.Плугін, О.А.Калінін, А.А.Плугін та ін. – Харків: ХарДАЗТ, 2001. – 123 с.
59. Заключення щодо відповідності вимогам ТУ У 01116472.021 шпал залізобетонних попередньо напружених із зменшеною кількістю арматури для залізниць колії 1520 мм, що виробляються ЗАТ Кременчуцький ЗЗБШ-2 / А.М.Плугін, О.А.Калінін, А.А.Плугін та ін. – Харків: ХарДАЗТ, 2001. – 45 с.
60. Плугін А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс... докт. хим. наук: 02.00.11.- Харьков: ХИИТ, 1989.- 282 с.
61. Плугін А.Н., Плугін А.А., Трикоз Л.В., Калинин О.А. и др. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Наукова думка, Київ, 1 (2011) 331, 2 (2012) 224, 3 (2012) 288.
62. А.с.1787972 SU Способ определения состава бетонной смеси: / А.Н.Плугін, О.А. Калинин, А.И.Бирюков, Ю.П.Либенко, А.И.Моисеев, Ю.М.Скородумов.- Заявл. 26.06.1990.- Опубл. 15.01.1993.- Бюл.№2.
63. Пат.62613 UA Спосіб визначення складу високоміцного, тріщиностійкого і водонепроникного бетону. МПК 7С04В28/12 / А.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, С.М.Кудренко, В.А.Лютий, А.В.Никитинський, І.В.Подтележнікова, Г.О.Линник, М.Д.Костюк, В.О.Яковлєв.- Заявл.15.04.2003.- №2003043396.- Опубл. 15.06.2005.- Бюл.№6.
64. Пат.71122 UA Спосіб визначення складу важкого бетону з мінеральним наповнювачем. МПК G01N33/38, С04В28/00 / А.М.Плугін, О.А.Калінін,

С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, Арт.М.Плугін, С.М.Кудренко, І.В.Подтележникова, О.С.Герасименко, В.А.Лютій, А.В.Никитинський.- Заявл. 21.08.2003.- №2003087901.- Опубл.15.06.2006.- Бюл.№6.

65. Пат.71208 UA Суперпластифікована цементно-водяна суспензія СПЦВС для цементації гірських порід і будівельних конструкцій. МПК 7С04В28/12 / А.М.Плугін, Арт.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, Д.В.Шумик, Д.А.Плугін, А.В.Никитинський, В.А.Лютій, М.Д.Костюк.- Заявл.02.12.2003.- №20031210920.- Опубл.25.02.2008.- Бюл.№4.

66. Plugin A.A. Increase of gypsum water resistance by mineral additives / A.A.Plugin, O.A.Plugin, H.-B.Fisher, G.N.Shabanova // 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 März 2011, Weimar, Bundesrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar: F.A.Finger–Institut für Baustoffkunde, Bauhaus–Universität Weimar, 2011. – N P21. – P.435–443.

67. Плугин А.А. Повышение водостойкости строительного гипса минеральными добавками / А.А.Плугин, Ал.А.Плугин, Х.-Б.Фишер, Г.Н.Шабанова // Зб.наук.праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2011. – Вип.122. – С.227–236.

68. Бабицкий В.В., Марцинкевич В.Л. Длительность тепловлажностной обработки бетона с добавками-суперпластификаторами и ускорителей твердения // Мелиорация водное хозяйство. – 1983. – №12. – С 6-8.

69. Jamato J., Kobayashi S. Effekt of temperature on the properties of superplasticized concrete // J. Of the American concrete institute. – 1986. – Vol. 83, №1. – P. 60-87.

70. Химические добавки для бетонов и строительных растворов: строительный каталог СК-4. – М., 2006.

71. Кинд В.А. Условия образования сульфоалюмината кальция / В.А.Кинд, И.А.Александровский // Строительные материалы. – 1929. – №1; №2.

72. Москвин В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфоалюмината кальция / В.М.Москвин, Т.В.Рубецкая // Цемент. – 1958. – №6.

73. Юнг В.Н. Поверхностно-активные гидрофильные вещества и электролиты в бетонах / В.Н.Юнг, Б.Д.Тринкер. – М.: Госстройиздат, 1960. – 165 с.
74. Овчаров В.И. Применение бетона с добавками хлористых солей и ингибиторов при устройстве покрытий дорог, полов и других сооружений в зимне время. – М.: Госстройиздат, 1962. – 64 с.
75. Балаж Д. Исследование механизма действия ХК при пропаривании бетона и при его твердении в естественных условиях / Д.Балаж, Ф.Тамаш. – М., 1964.
76. Применение химических добавок для ускорения твердения кассетных бетонов: Научно-технический отчет / ХИИТ; В.П.Жильцов, В.Г.Савина, А.Г.Ольгинский, Ф.Г.Бершадский, В.П.Сивцов, А.Г.Малинка, О.П.Торяник, М.Р.Де-Нетто. – Харьков, 1965. – 166 с.
77. Сиверцев Г.Н. Экспериментальные данные для объяснения ускоряющего действия добавок на твердение цемента / Г.Н.Сиверцев, А.И.Лапшина, Л.В.Никитина, Т.А.Ухова // Международная конференция RILEM. – М., 1964.
78. Исследование работы железобетонных шпал: Научно-технический отчет / ХИИТ. – Харьков, 1975. – 136 с.
79. Определение возможности получения комплексной добавки на основе хлорида кальция и суперпластификаторов и исследование эффективности их применения в бетонах: Отчет о НИР №ГР 79070343 / МАДИ. – М., 1980. – 57 с.
80. Исследование рациональных видов цементов, обеспечивающих прочность и долговечность железобетонных шпал: Научно-технический отчет / ХИИТ. – Харьков, 1983. – 136 с.
81. Исследование эффективности добавок для бетонов при производстве железобетонных шпал и опор контактной сети железных дорог. Подбор составов бетона по заданным характеристикам подвижности смеси, прочности бетона, водонепроницаемости и морозостойкости. Разработка рекомендаций по применению добавок при производстве железобетонных шпал и опор контактной сети: Отчет о НИР №5794. – СПб: ПГУПС, 2011.

82. Rickert J. Interactions between Granulated Blastfurnace Slag or Limestone as Cement Main Constituent and Super-Plasticisers Based on Polycarboxylate Ether / J.Rickert , J.Herrmann // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 077. – 7 p.
83. Alonso M.M. Compatibility between PCE admixtures and calcium aluminate cement / M.M.Alonso, T.Vázquez, F.Puertas, M.Palacios // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 087. – 7 p.
84. Habbaba A. Surface chemistry of ground granulated blast furnace slag in cement pore solution: Understanding the behavior of slag in blended cements containing polycarboxylate superplasticizers / A.Habbaba, J.Plank // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 160. – 7 p.
85. Ng S. Formation of Organo-Mineral Phases Incorporating PCE Superplasticizers During Early Hydration of Calcium Aluminate Cement / S.Ng, J.Plank // Cementing a sustainable future: XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 3–8 July 2011. – 188. – 7 p.
86. Ціак М.Я. Термокінетична оцінка і прогноз впливу добавок на твердіння та властивості цементу і бетону: Автореф.дис... д.т.н.. – 05.23.05. – Зах. 22.09.2010. – Київ: КНУБА, 2010. – 39 с.
87. Ложкин В.П., Марцинкевич В.Л., Белецкий И.В. Производство сборного железобетона без тепловой обработки // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 6. – С 103-106.
88. Петрова Т.М. Ресурсосберегающие технологии при изготовлении шпал / Т.М.Петрова, А.Ф.Серенко, В.Н.Егоров // Путь и путевое хозяйство. – 2006. – № 9.

89. Petrova T.M. The energy-saving technology in production of prestressed reinforced concrete / T.M. Petrova, E.V. Vikhno, N.A. Dzhashi et al // International Conference on Building materials (16 Ibausil). – Weimar: Tagungsbericht, 2006. – Band 1. – 1-1431. – P.2.15.
90. Петрова Т.М. Принципы выбора комплексных добавок для беспропарочной технологии производства бетона и железобетона / Т.М.Петрова, А.Ф.Серенко, М.И.Милачев, Д.М.Милачев // Строительные материалы. – 2007. – №10.
91. Серенко, А.Ф. Беспропарочная технология производства подрельсовых конструкций / Серенко А.Ф., Петрова Т.М. – М.: ФГБОУ «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2012. – 136 с.
92. Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М.Ларионова, Л.В.Никитина, В.Р.Гарашин. – М.: Стройиздат, 1977. – 264 с.
93. Ларионова З.М., Виноградов Б.Н. Петрография цементов и бетонов. М.: Стройиздат, 1974. - 347 с.
94. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.- М.: Высш.школа, 1981.- 335 с.
95. Железобетонные шпалы (Вопросы изготовления и эксплуатации). Под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна.Труды ХИИТа, 86 (1966) 64 с.
96. Железобетонные шпалы (Проблемы надежности и долговечности). Под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна.Труды ХИИТа, 109 (1969) 64 с.
97. Технологическое обеспечение долговечности железобетонных шпал. Под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна.Труды ХИИТа, 122 (1971) 64 с.
98. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Колесниченко Л.К. Основы и методы ускорения твердения бетона. Железобетонные шпалы. Труды ХИИТа, 86 (1966) 18- 30.
99. Гасан Ю.Г., Кутах А.П. Комплексные добавки – интенсификаторы твердения бетона. Интенсификация производства сборного железобетона.

Межвуз. сб. научн. тр., ХИИТ (1986) 28-30.

100. Москвин В.М. Добавки - ускорители твердения бетона. Москва (1937).

101. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. Стройиздат, Москва (1989) 188 с.

102. Ramachandran V.S., Feldman R.F. Concrete admixture handbook. Properties, Science, and Technology. Noyes Publication. USA. 1984

103. Рыльцева Т.Н. Повышение трещиностойкости защитного слоя струнобетона в зоне передачи напряжений. Автореф. дисс... к.т.н. 05.23.05. ХАДИ, Харьков (1986) 20 с.

104. Плугин А.А. Повышение качества опор контактной сети на основе применения статистических методов. Интенсификация производства сборного железобетона. Межвуз. сб. научн. тр. ХИИТ, 13 (1990) 51-57.

105. Мирошніченко С.В., Плугин А.Н., Плугин А.А., Корниенко І.Г. К вопросу исследования трещиностойкости железобетонных плит безбалластного мостового полотна. Будівельні конструкції, 72 (2009) 457-464.

106. Плугін А.А., Забіяка О.А., Мірошніченко С.В., Линник Г.О., Бабенко А.І. Систематизація пошкоджень залізобетонних плит безбалластного полотна залізничних мостів. Зб. наук. праць УкрДАЗТ, 109 (2009) 120-131.

107. Плугін А.А., Мірошніченко С.В., Лобяк О.В., Забіяка О.А., Линник Г.О., Шуба Т. Аналіз напружено-деформованого стану плит безбалластного мостового полотна і прокладного шару під ними. Зб. наук. праць УкрДАЗТ, 148 (2) (2014) 104–110.

108. Забіяка О.А. Механізм тріщиноутворення у плитах безбалластного полотна та опорах залізничних мостів і підвищення їх тріщиностійкості. Автореф. дис... к.т.н. 05.23.05. УкрДУЗТ, Харків (2015) 23 с.

109. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих. Автореф. дис. д.т.н. 02.00.11. ИКХХВ НАНУ, Київ (1989) 33 с.

110. Калинин О.А. Совершенствование состава и структуры бетона для повышения трещиностойкости железобетонных изделий. Автореф. дисс... к.т.н. 05.23.05. ХДТУБА, Харків (1996) 20 с.
111. Пат.62613 UA Спосіб визначення складу високоміцного, тріщиностійкого і водонепроникного бетону. А.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, В.А.Лютій, А.В.Никитинський, І.В.Подтележнікова, Г.О.Линник, М.Д.Костюк, В.О.Яковлев. УкрДАЗТ. Заявл.15.04.2003, №2003043396. Опубл. 15.06.2005, Бюл.№6.
112. Плугін А.А., Плугін А.М., Романенко О.В., Яковлев В.О., Борзяк О.С., Плугін О.А., Дудін О.А. Дослідження можливості виробництва залізобетонних шпал за безпропарювальною технологією. Зб. наук. праць УкрДАЗТ, 91 (2008) 211-224.
113. Плугін А.А., Романенко О.В., Яковлев В.О. Обґрунтування скорочення енерговитрат при тепловологісній обробці залізобетонних шпал. Зб. наук. праць УкрДАЗТ, 109 (2009) 38-56.
114. Романенко О.В., Плугін А.А., Яковлев В.О. Уточнення оптимальної витрати добавки суперпластифікатора при виробництві залізобетонних шпал без тепловологісної обробки. Зб. наук. праць УкрДАЗТ, 115 (2010) 97-103.
115. Романенко А.В., Плугин А.А., Плугин А.Н., Калинин О.А., Плугин Ал.А. Развитие теоретических представлений о ранней прочности цементного камня и бетона и механизме формирования их первичной структуры. ЕЕJET 5/10(59) (2012) 28–32.
116. Плугін А.А., Романенко О.В., Калінін О.А., Плугін О.А., Афанасьєв О.В. Вплив добавок суперпластифікаторів і прискорювачів твердіння на кінетику набору міцності цементним каменем. Вісник НТУ «ХПІ», 1130 (21) (2015) 14–22.
117. Plugin A.A., Plugin A.N., Plugin O.A., Romanenko O.V., Kalinin O.A., Miroshnichenko S.V., Babii A.I., Partala N.M. Reducing of energy intensity of

concrete sleepers production using superplasticizer sand hardening accelerators. 19 Ibausil, Weimar, 2 (2015) 1125–1133.

118. Романенко О.В. Особливошвидкотверднучий безпропарювальний бетон для виготовлення залізобетонних шпал без тепловологісної обробки. Автореф. дис... к.т.н. 05.23.05. УкрДУЗТ, Харків (2012) 21 с.

119. Пат. 99426 UA Особливошвидкотверднучий безпропарювальний бетон / Пługін А.А., Пługін А.М., Романенко О.В., Пługін О.А., Калінін О.А., Пługін Д.А., Мірошніченко С.В.; УкрДАЗТ. – Заявл.14.12.2011. – Заявка № а 2011 14838. – Опубл.10.08.2012. – Бюл.№15.

120. Пługін, А.А. Склади бетону з добавками суперпластифікаторами і прискорювачами твердіння для виробництва залізобетонних шпал без пропарювання / А.А.Пługін, О.В.Романенко, А.І.Бабій, О.А.Калінін, О.А.Пługін // Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – Харків, 2015. – Вип.155. – С.62–72.

121. Пługін А.А., Романенко О.В., Калінін О.А., Пługін О.А., Борзяк О.С. Склади бетону з добавками суперпластифікаторами і прискорювачами твердіння для виробництва залізобетонних шпал без пропарювання та їх фізико-хімічні дослідження. Міжнар. наук.-практ. конфер. «Ефективні технологічні рішення в будівництві з використанням бетонів нового покоління, ХНУСА, Харків (2015) 39–50.

122. Plugin A.A., Runova R.F. Bonding Calcium Chloride and Calcium Nitrate into Stable Hydration Portland Cement Products: Stability Conditions of Calcium Hydrochloraluminates and Calcium Hydronitroaluminates. International Journal of Engineering Research in Africa, 36 (2018) 69-73. DOI:10.4028/www.scientific.net/JERA.36.69.

123. Серенко А.Ф., Петрова Т.М. Беспропарочная технология производства подрельсовых конструкций. Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте, Москва (2012) 136 с.

124. Гев'юк І.М. Мультиmodalьні композиційні портландцементи з високою

- ранньою міцністю та модифіковані бетони на їх основі. Автореф. дис... к.т.н. 05.23.05. НУ «Львівська політехніка» (2018) 21 с.
125. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kruts T., Horpynko O., Geviuk I. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements. *Key Engineering Materials*. 761 (2018) 193-196. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.761.193.
126. 326. Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Y. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 84 (6/6) (2016) 50–57.
127. Дворкін Л.Й., Лушнікова Н.В., Рунова Р.Ф., Троян В.В. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах. КНУБА, Київ (2007) 216 с.
128. Еленова А.А. Разработка комплексной добавки для ускоренного твердения цементного камня. Дисс... к.т.н. 05.17.11. РХТУ им. Д.Менделеева, Москва (2017) 164 с.
129. Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента. *Строительные материалы*. 9 (2016) 65-67.
130. Марущак У.Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі. Автореф. дис... д.т.н. 05.23.05. НУ «Львівська політехніка» (2019) 37 с.
131. Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Y. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation. *Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa*. 2(18) (2016) 119– 128.
132. Кропивницька Т.П. Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі. Автореф. дис... д.т.н. 05.23.05. НУ «Львівська політехніка» (2020) 36 с.
133. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Rucinska T., Rykhlitska O. Development of nanomodified rapid hardening clicker-efficient concretes based on Portland-composite cements. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 100 (4/6)

(2019) 38–48.

134. Плугін А.М., Плугін А.А., Тулей Ю.Л., Мірошніченко С.В. та ін. Досвід експлуатації залізобетонних шпал з пружними рейковими скріпленнями, розробленими в УкрДАЗТ. Зб. наук. праць УкрДАЗТ 148 (2) (2014) 92-103.

135. Плугін А.А., Плугін А.М., Мірошніченко С.В. та ін. Досвід експлуатації пружних рейкових скріплень типу PRS і залізобетонних шпал із ними. Українські залізниці, 3–4 (2015) 60–64.

136. Плугін А.А., Мірошніченко С.В., Калінін О.А., Ляху Л.В., Ганжела С.Ю. Експериментальні дослідження тріщиностійкості залізобетонних шпал з безпідкладковим пружним рейковим скріпленням. Зб. наук. праць УкрДУЗТ, 192 (2020) 11–23.

137. Plugin A. A., Miroshnichenko S. V., Lobiak O. V., Kalinin O. A., Plugin D. A. Crack resistance of reinforced-concrete sleepers with elastic rail fastening systems without base-plate. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1002 (1) (2020) 012010. DOI: 10.1088/1757- 899X/1002/1/012010.

138. Плугін А.А., Крикун О.П., Зінченко В.В., Борзяк О.С., Дудін О.А. Вплив корозії бетону від взаємодії лугів цементу з реакційно здатними заповнювачами на пошкодження залізобетонних шпал у колії. Зб. наук. праць УкрДУЗТ, 196 (2021) 43-57.

139. Романенко О.В., Калінін О.А., Плугін О.А., Плугін А.А., Бабій А.І. Аналіз складів бетону для виготовлення залізобетонних шпал на заводах ЗБШ України. Науковий вісник будівництва 80 (2) (2015) 144–147.

140. Методика визначення оптимального складу високоміцного, тріщиностійкого та водонепроникного бетону для конструкцій і споруд залізничного транспорту. У ЦП-0224 Рекомендації із забезпечення тріщиностійкості плит безбаластного мостового полотна. УкрДАЗТ, ЦП УЗ, Київ (2010) 16–23.

141. Плугин А.Н., Плугин А.А., Борзяк О.С., Калинин О.А. Уточнение

количественной теории прочности бетона и закона водоцементного отношения. Зб. наук. праць УкрДАЗТ, 109 (2009) 8–37.

142. СТ СЭВ 4421-83 Защита от коррозии в строительстве. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. Электрохимический метод испытаний

143. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001, NEQ) Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови

144. Taylor, H.F.W., Cement Chemistry. Academic Press, London, 1990, pp.173.

145. 8. Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., The AFm phase in Portland cement. Cement and Concrete Research, 2007. 37(2): p.118–130.

146. Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., Characterization of the α - β Phase Transition in Friedel's Salt ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) by Variable-Temperature ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, 2002. 106(28): p.6676–6682.

147. Suryavanshi, A.K., Swamy, R.N., Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. Cem. Concr. Res. 26 (5) (1996) 729–741.

148. Rapin, J.P., Elkaim, E., Francois, M., Renaudin, G., Structural transition of Friedel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ studied by synchrotron powder diffraction. Cement and Concrete Research 2002. 32: p. 513-519.

149. J. Stark, I. Chartchenko, P. Krivenko, R. Runova, M. Kochevykh, I. Rudenko. Particular features of by-pass dust utilization in slag containing dsnders. XI Int. CCC, Durban, 2003, p.1193-1201.

150. Balonis, M. The Influence of Inorganic Chemical Accelerators and Corrosion Inhibitors on the Mineralogy of Hydrated Portland Cement Systems: A Thesis presented for the degree of PhD. – Aberdeen: University of Aberdeen, 2010. – 294 p.

151. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М. Пономаревой. – Санкт-Петербург: Специальная литература, 1998. – 232 с.
152. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И.Бабушкин, Г.М.Матвеев, О.П.Мчедлов-Петросян; под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна. – Москва: Стройиздат, 1988. – 408 с.
153. Plank J. Concrete Admixtures – Where Are We Now and what we can expect in future? [Текст] / 19`Ibausil.- Weimar, 2015. – PV03. -18 pp.

**ДОДАТОК А - Результати досліджень впливу добавок на прискорення
твердіння бетону**

Таблиця А.1

Склади бетону в експериментальних дослідженнях [75]

Компо- ненти	Витрата компонентів, кг/м ³ , у складах:							
	заводських		експериментальних					
	М150	М200	М125	М200– 10%Ц	М200– 20%Ц	М200	М200– 10%Ц	М200– 20%Ц
Ц	370	440	390	350	312	440	396	355
П	613	594	626	638	650	594	608	618
Щ	1190	1290	1180	1210	1240	1290	1320	1350
В	207–230	235–245	230	225	220	238	232	225

Таблиця А.3

Режими твердіння, рекомендовані [75]

Склад бетону	Режим ТВО				
	Підйом до 90°С	Підйом до 110°С	Ізотерма	Остигання	Всього
Без зниження Ц до 100%R	0,75	1,75	1	2	5,5
Зі зниженням Ц на 20% до 70%R	0,75	1,75	1	4	7,5

Таблиця А.4

Характеристика цементів, застосованих в експериментальних дослідженнях [80]

Вид	Виробник	Склад, %							Строки тужавлення		Міцність, МПа, через:					
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	початок	кінець	3 доби		7 діб		28 діб	
											Rзг	Rст.	Rзг	Rст.	Rзг	Rст.
Цем І 42,6Н	Сланцевський ЦЗ «Цесла»	58,9	13,8	6,9	11,9	2,93	0,17	1,48	3-00	3-48			5,6	33,8	7,3	44,4
ПЦ 500Д0-Н	Пикальовський ЦЗ	64,8	16,3	3,9	10,9	2,76	1,12	0,59	2-15	3-35	5,4	34,6			7,1	50,8
ПЦ 500Д0-Н	Мальцовський ЦЗ	63,1	14,6	6,2	13,4	2,78	-	-	2-00	4-15	5,1	33,2			7,1	50,9
ПЦ 500Д0-Н	ЗАТ «Осколцемент»	58,01	18,23	6,18	16,24	2,57	-	-	2-05	4-20	4,9	32,6			6,8	55,9

Таблиця А.5

Характеристика добавок, застосованих в експериментальних дослідженнях [80]

Добавка	НД	Состав	Назначение	Дозування, % від Ц		НГ ЦТ*	Строки тужавлення*	
				Реком.	В експ.		початок	кінець
				Полипласт СП-1	ТУ 5870-005-58042865-05	НФ СП – натрієві солі поліметиленафталінсульфоокислот різної молекулярної маси	Суперпластифікатор для сумішей П4, П5 і бетонів В40, W8, F300 і вище	0,4-0,8
Полипласт СП СУБ	ТУ 5870-002-14153664-04	НФ СП + регулятор структуроутворення і стабілізатор (без Х)	Бетони, що самоущільнюються	0,7-1,0	0,8	0,24	3-40	5-05
					1,1	0,23	3-40	6-15
Реламікс Т-2	ТУ 5870-002-14153664-04	НФ СП + комплекс прискорювачів (без Х)	Збільшення міцності в ранні терміни (1-2 доби) на 50 % і більше	0,6-1,0	0,6	0,23	3-30	5-40
					0,8	0,238	3-45	5-50
Полипласт ЗМБ	ТУ 5745-013-58042865-2006	НФ СП + АМД	Збільшення міцності на 40-80% або економія цементу на 10-25%	5-20	5	0,257	3-35	5-15
					10	0,24	3-25	6-05

*Цем І 42,6Н «Цесла»

Таблиця А.6

Результати дослідження впливу добавок на бетон залізобетонних шпал [80]

Бетон	№	Мкр (П)	Склад бетону						В/Ц	Добавка		Ж, с	ТВО	ρ, кг/м ³	R _{ст} , МПа			R _{розкол} , МПа (норм.3,7)	
			кг/м ³			відн.				Вид	Дозув., % від Ц				п/п	1сут	28сут	7сут	
			Ц	П	Щ	Ц	П	Щ										19	20
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
В40 шпали	1	2,78	471	593	1147	1	1,259	2,435	0,360	-	0	7	80(2+3+3+3)	2400	42,8	51,0	59,1		
	2	2,78	424	689	1246	1	1,625	2,939	0,270	СП-СУБ	1,5	7	80(2+3+3+3)	2470	52,3	57,7	62,0		
	3	2,78	401	668	1234	1	1,666	3,077	0,344	СП-СУБ	0,8	12	80(2+3+3+3)	2443	43,1	51,4	56,9		
	4	2,78	382	692	1239	1	1,812	3,243	0,313	СП-СУБ	0,8	12	80(2+3+3+3)	2430	42,4	43,9	53,4		
	5	2,78	340	730	1210	1	2,147	3,559	0,357	СП-СУБ	1,1	10	80(2+3+3+3)	2400	43,5	49,4	58,6		
	6	2,78	342	734	1227	1	2,146	3,588	0,380	СП-СУБ	0,8	11	80(2+3+3+3)	2436	40,1	42,6	53,3		
	7	2,78	338	726	1203	1	2,148	3,559	0,350	СП-СУБ	0,8	7	80(2+3+3+3)	2400	39,9	44,6	53,4		
	8	2,78	381	690	1227	1	1,811	3,220	0,380	ЗМБ	5	7	80(2+3+3+3)	2440	42,6	47,3	59,5		
	9	2,78	378	684	1225	1	1,810	3,241	0,350	ЗМБ	3	10	80(2+3+3+3)	2420	42,1	45,5	57,0		
	10	2,78	338	726	1203	1	2,148	3,559	0,400	ЗМБ	5	11	80(2+3+3+3)	2400	44,9	52,0	61,1		
	11	2,78	337	724	1199	1	2,148	3,558	0,380	ЗМБ	3	11	80(2+3+3+3)	2415	41,8	44,1	55,0		
	12	2,78	340	730	1220	1	2,147	3,588	0,420	ЗМБ	3	10	80(2+3+3+3)	2435	39,4	43,4	55,7		
	13	2,78	385	697	1249	1	1,810	3,244	0,340	Реламикс	0,6	9	80(2+3+3+3)	2453	46,4	43,9	54,1		
	14	2,78	342	734	1227	1	2,146	3,588	0,367	Реламикс	0,6	18	80(2+3+3+3)	2430	44,3	44,1	56,0		
	15	2,78	344	739	1224	1	2,148	3,558	0,362	Реламикс	0,9	11	80(2+3+3+3)	2425	49,1	53,3	62,1		
	16	2,78	341	732	1214	1	2,147	3,560	0,375	Реламикс	0,6	13	80(2+3+3+3)	2415	42,2	44,7	53,8		
	17	2,78	343	736	1221	1	2,146	3,560	0,354	СП-1	0,8	11	80(2+3+3+3)	2420	48,6	53,4	58,8		
	18	2,78	341	732	1214	1	2,147	3,560	0,398	СП-1	0,5	13	80(2+3+3+3)	2424	40,0	42,6	53,6		

Кінець таблиці А.6

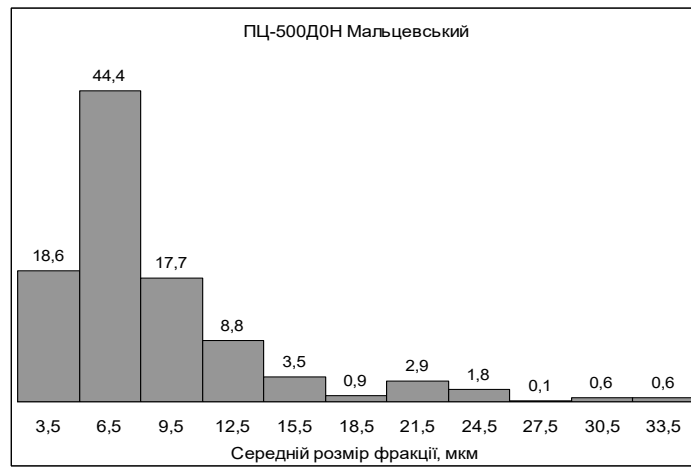
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
В50 шпали	1	1,75	415	674	1219	1	1,624	2,937	0,350	-	0	15-20	80(2+3+3+3)	2456	40,4	49,7	63,1		
	2	1,75	481	606	1195	1	1,260	2,484	0,324	-	0	15-20	80(2+3+3+3)	2440	47,0	48,8	59,9		
	3	1,75	506	662	1099	1	1,308	2,172	0,340	-	0	15-20	80(2+3+3+3)	2422	48,0	55,2	67,8		
	4	1,75	428	689	1246	1	1,610	2,911	0,270	СП-СУБ	1,5	15-20	80(2+3+3+3)	2472	52,3	57,7	69,2		
	5	1,75	367	693	1233	1	1,888	3,360	0,338	СП-СУБ	1,1	15-20	80(2+3+3+3)	2415	46,3	54,0	62,8		
	6	1,75	428	689	1246	1	1,610	2,911	0,330	СП-СУБ	0,8	15-20	80(2+3+3+3)	2408	47,0	52,4	66,0		
	7	1,75	368	695	1237	1	1,889	3,361	0,325	СП-1	0,8	15-20	80(2+3+3+3)	2420	50,6	55,6	67,5		
	8	1,75	386	699	1252	1	1,811	3,244	0,318	СП-1	0,5	15-20	80(2+3+3+3)	2465	47,9	54,2	66,0		
	9	1,75	367	693	1233	1	1,888	3,360	0,344	Реламикс	0,9	15-20	80(2+3+3+3)	2410	51,0	59,4	64,3		
	10	1,75	370	695	1240	1	1,878	3,351	0,360	Реламикс	0,6	15-20	80(2+3+3+3)	2440	47,9	49,9	60,4		
	11	1,75	422	686	1240	1	1,626	2,938	0,288	ЗМБ	20	15-20	80(2+3+3+3)	2470	57,1	63,0	73,0		
	12	1,75	420	679	1228	1	1,617	2,924	0,320	ЗМБ	10	15-20	80(2+3+3+3)	2460	56,7	61,0	72,9		
	13	1,75	415	674	1219	1	1,624	2,937	0,332	ЗМБ	5	15-20	80(2+3+3+3)	2450	51,3	57,2	66,3		
	14	1,75	377	697	1240	1	1,849	3,289	0,356	ЗМБ	3	15-20	80(2+3+3+3)	2448	46,8	55,3	62,0		
	15	1,75	366	691	1230	1	1,888	3,361	0,365	ЗМБ	5	15-20	80(2+3+3+3)	2422	49,5	56,2	63,7		
	16	1,75	367	693	1233	1	1,888	3,360	0,338	СП-СУБ	1,1	15-20	80(2+3+3+3)	2415	46,3	54,0	62,8		
	17	2,23	558	558	1154,5	1	1,000	2,069	0,291	С-3	0,5	2	80(2+3+5+2)	2423	49,2	51,1	60,1	3,74	121,4
	18	2,23	463	602,8	1195,9	1	1,302	2,583	0,329	ЗМБ	5	3	80(2+3+5+2)	2412	50,7	55,2	68,4		
	19	2,23	489	596,6	1222,5	1	1,220	2,500	0,285	СП СУБ	0,8	4	80(2+3+5+2)	2448	53,1	58,9	70,3		
	20	2,23	482	588	1205	1	1,220	2,500	0,302	СП-1	0,5	2	80(2+3+5+2)	2421	50,7	54,6	67,5	4,19	136
	21	2,23	484	591	1210	1	1,220	2,500	0,314	Реламикс	0,6	3	80(2+3+5+2)	2439	49,8	55,3	66,2	3,93	127,6
	22	2,23	563	525	1126	1	0,933	2,000	0,337	-	0	2	80(2+3+5+2)	2402	45,2	46,9	59,3	3,08	106
3		463	602,8	1196	1	1,302	2,583	0,329	ЗМБ	5	3	80(2+3+5+2)					3,96	128,6	
4		489	596,6	1222,5	1	1,220	2,500	0,285	СП СУБ	0,8	4	80(2+3+5+2)					4,04	131,1	

Таблиця А.7

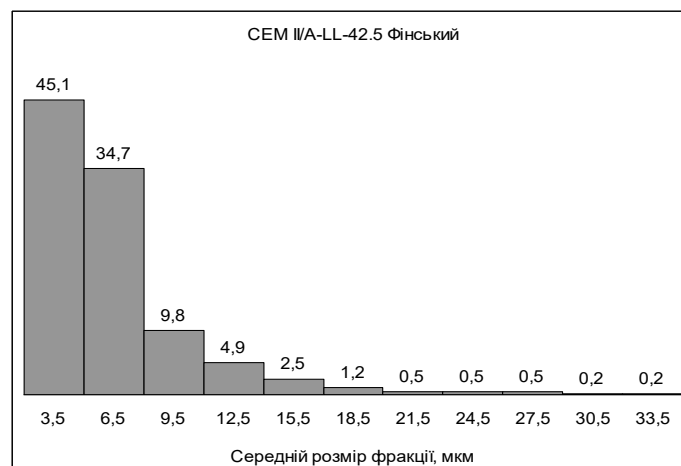
Фракційний та мінеральний склад іноземних цементів [90]

Розмір фракції, мкм		Доля фракції за масою, %, цементу марки, підприємства і країни виробника		
Нижньої границі	Середній	ПЦ-500ДОН ОАО «Мальцевский портландцемент» (Росія)	СЕМ II/A-LL- 42.5 «Finnsementti» (Фінляндія)	СЕМ I-42,5R EVS 635:1999 «Kunda Nordic Cement» (Естонія)
2	3,5	18,6	45,1	65,3
5	6,5	44,4	34,7	24,2
8	9,5	17,7	9,8	4,2
11	12,5	8,8	4,9	2,0
14	15,5	3,5	2,5	1,1
17	18,5	0,9	1,2	0,6
20	21,5	2,9	0,5	0,6
23	24,5	1,8	0,5	0,4
26	27,5	0,1	0,5	0,7
29	30,5	0,6	0,2	0,9
32	33,5	0,6	0,2	0,1
35	Всього	100	100	100
Вміст мінералів у клінкері, %	C_3S	63,3	63	66,7
	C_2S	14,7	14	9,9
	C_3A	6,3	9	11,87
	C_4AF	12,8	8	8,5

а)



б)



в)

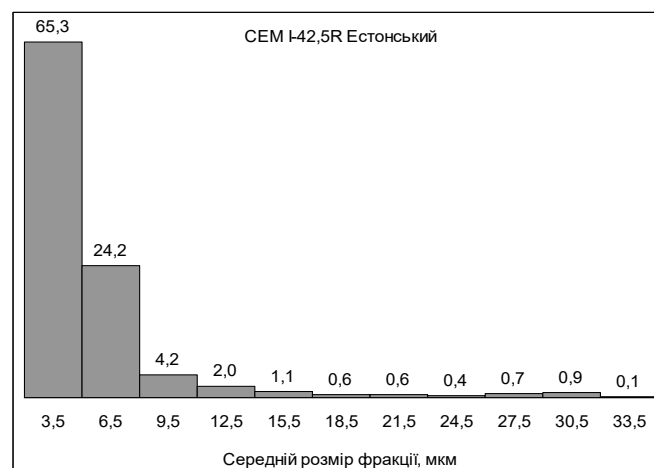


Рис. А.1 Гістограми розподілу за розмірами частинок цементу [90]: а – ПЦ-500Д0Н ОАО «Мальцевський портландцемент» (Росія); б – СЕМ II/A-LL-42,5 «Finnsementti» (Фінляндія); в – СЕМ I-42,5R EVS 635:1999 «Kunda Nordic Cement» (Естонія)

Таблиця А.8

Властивості бетонної суміші і бетону з добавками суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу
за даними виробника добавок MC-Bauchemie

№	Компоненти бетону та їх витрата на заміс, кг								В/Ц	СП Ц, %	Ц, кг/м ³	В, кг/м ³	Кон- сис- тенція	ПУ, %	ρ _{бс} , кг/м ³	ТВО	ρ _б , кг/м ³ , у віці			R, МПа, у віці			
	Щ8-16	Щ2-8	П0-2	Ц	В	СП	10 год	24 год									16 діб	10 год	24 год	14 діб	28 діб		
1	718	517	680	CEM I 42,5R	380	130	MC-PowerFlow 3100	3,04	0,34	0,8	380	130	1-4 см										60
2	17,95	12,93	17	CEM I 52,5N	9,5	3,05	MC-PowerFlow 1102	0,076	0,32	0,8	380	122	26 с	1,5	2456	55	2432	2434		57,97	71,97		
3	17,95	12,93	17	CEM I 52,5N	9,5	3,05	Chryso FluidPremia205	0,076	0,32	0,8	380	122	26 с	1,5	2450	55	2459	2450		62,12	77,29		
4	17,95	12,93	17	CEM I 52,5N	9,5	3,05	MC-PowerFlow 3100	0,076	0,32	0,8	380	122	26 с	1,5	2452	55	2473	2487		67,82	81,63		
5	17,95	12,93	17	CEM I 52,5R NA	9,5	3,05	Mapei Dynamon NRG 1020	0,076	0,32	0,8	380	122	21 с	1,7	2346		2507		2530	55,6			78,1
6	17,95	12,93	17	CEM I 52,5R NA	9,5	3,05	MC-PowerFlow 3102	0,076	0,32	0,8	380	122	24 с	1,4	2469		2450		2459	63,2			86,5

ДОДАТОК Б - Результати випробувань, аналізу хімічного та
фракційного складу цементу

Результати випробувань цементу ПЦ І-500Р-Н ІФцем



ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ
виробництва в'язучих матеріалів
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



2Т062
ДСТУ ISO/IEC 17025

Додаток до сертифікату якості

Середні дані мінералогічного складу клінкеру, хімічного складу та фізико-механічних показників цементу ПЦ І-500Р-Н, виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» за жовтень 2018 року

Параметри	ПЦ І-500Р-Н показники, %	Клінкер, показники, %
SiO ₂	21,26	-
Al ₂ O ₃	5,58	-
Fe ₂ O ₃	3,60	-
CaO	64,1	-
MgO	0,56	-
SO ₃	2,52	-
R ₂ O		0,90
Cl	0,013	
C ₃ S	-	59,06
C ₂ A	-	7,33
C ₂ S	-	14,80
C ₄ AF	-	12,14
КН	-	0,92
СаОв, %	-	2,25

Керівник випробувальної лабораторії
виробництва в'язучих матеріалів



/Гев'юк І.М/
01.11.2018р.

132



ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ
виробництва в'язучих матеріалів
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



2Т062
ДСТУ ISO/IEC 17025

Додаток до сертифікату якості

Параметри, згідно ДСТУ Б В.2.7 46:2010		Показники, %
Терміни тужавлення, хв.	Початок <i>не раніше ніж 60 хв</i>	130
	Кінець <i>не пізніше ніж 10 год</i>	200
Нормальна густина цементного тіста, %		29,4
Розплив конуса, мм <i>при в/ц = 0,39 не менше 106 мм</i>		114
Активність при пропарюванні (ТВО), МПа		41,7
Міцність при стиску, 2 доби МПа <i>не менше ніж 20,0 МПа</i>		35,0
Міцність при стиску, 7 дб МПа		48,3
Міцність при стиску, 28 дб МПа <i>не менше ніж 50,0 МПа</i>		57,7
Питима поверхня по Блейну, см ² /г <i>не менше ніж 2800 см²/г</i>		3560
Залишок на ситі 45мкм, %		4,5
Залишок на ситі 8мкм, % <i>не більше ніж 15 %</i>		0,8
Коефіцієнт водовідділення, %		18,3

Керівник випробувальної лабораторії
виробництва в'язучих матеріалів



/Гев'юк І.М/
01.11.2018р.

232

Результати випробувань цементу ПЦ П/А-Ш-500Р-Н ІФцем



ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ
виробництва в'язучих матеріалів
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



2T062
ДСТУ ISO/IEC 17025

Додаток до сертифікату якості

Середні дані мінералогічного складу клінкеру, хімічного складу та фізико-механічних показників цементу ПЦ П/А-Ш-500Р-Н, виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» за жовтень 2018 року

Параметри	ПЦ П/А-Ш-500Р-Н показники, %	Клінкер, показники, %
SiO ₂	22,32	-
Al ₂ O ₃	6,03	-
Fe ₂ O ₃	3,60	-
CaO	62,60	-
MgO	1,89	-
SO ₃	2,47	-
R ₂ O		0,90
Cl	0,014	
C ₃ S	-	59,06
C ₃ A	-	7,33
C ₂ S	-	14,80
C ₄ AF	-	12,14
КН	-	0,92
СаОв, %	-	2,25

Керівник випробувальної лабораторії
виробництва в'язучих матеріалів



/Гев'юк І.М./
01.11.2018р.



ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ
виробництва в'язучих матеріалів
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



2T062
ДСТУ ISO/IEC 17025

Додаток до сертифікату якості

Параметри, згідно ДСТУ Б В.2.7 46:2010		Показники, %
Терміни тужавлення, хв.	Початок <i>не раніше ніж 60 хв</i>	150
	Кінець <i>не пізніше ніж 10 год</i>	210
Нормальна густина цементного тіста, %		28,1
Розплив конуса, мм <i>при в'ї = 0,39 не менше 106 мм</i>		114
Активність при пропарюванні (ТВО), МПа		40,2
Міцність при стиску, 2 доби МПа <i>не менше ніж 20,0 МПа</i>		33,2
Міцність при стиску, 7 діб МПа		48,0
Міцність при стиску, 28 діб МПа <i>не менше ніж 50,0 МПа</i>		56,3
Питима поверхня по Блейну, см ² /г <i>не менше ніж 2800 см²/г</i>		3500
Залишок на ситі 45мкм, %		5,8
Залишок на ситі 8мкм, % <i>не більше ніж 15 %</i>		1,0
Коефіцієнт водовідділення, %		20,7

Керівник випробувальної лабораторії
виробництва в'язучих матеріалів



/Гев'юк І.М./
01.11.2018р.

Результати випробувань цементу ПЦ П/А-П-500Р-Н ІФцем



ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ
виробництва в'язучих матеріалів
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



2Т062
ДСТУ ISO/ІЕС 17025

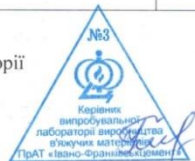
Додаток до сертифікату якості

Середні дані мінералогічного складу клінкеру, хімічного складу та фізико-механічних показників цементу ПЦ П/А-П-500Р-Н, виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» за жовтень 2018 року

Додаток до сертифікату якості

Параметри	ПЦ П/А-П-500Р-Н показники, %	Клінкер, показники, %
SiO ₂	22,94	-
Al ₂ O ₃	5,51	-
Fe ₂ O ₃	3,53	-
CaO	61,04	-
MgO	0,78	-
SO ₃	2,47	-
R ₂ O		0,90
Cl	0,014	
C ₃ S	-	59,06
C ₃ A	-	7,33
C ₂ S	-	14,80
C ₄ AF	-	12,14
КН	-	0,92
СаОв, %	-	2,25

Керівник випробувальної лабораторії
виробництва в'язучих матеріалів



/Гев'юк І.М./
01.11.2018р.

132



ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ
виробництва в'язучих матеріалів
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



2Т062
ДСТУ ISO/ІЕС 17025

Додаток до сертифікату якості

Параметри, згідно ДСТУ Б В.2.7 46:2010		Показники, %
Терміни тужавлення, хв.	Початок <i>не раніше ніж 60 хв</i>	130
	Кінець <i>не пізніше ніж 10 год</i>	200
Нормальна густина цементного тіста, %		28,8
Розплив конуса, мм <i>при в/ц = 0,39 не менше 106 мм</i>		113
Активність при пропарюванні (ТВО), МПа		41,3
Міцність при стиску, 2 доби МПа <i>не менше ніж 20,0 МПа</i>		38,3
Міцність при стиску, 7 діб МПа		50,6
Міцність при стиску, 28 діб МПа <i>не менше ніж 50,0 МПа</i>		58,8
Питима поверхня по Блейну, см ² /г <i>не менше ніж 2800 см²/г</i>		3950
Залишок на ситі 45мкм, %		5,7
Залишок на ситі 8мкм, % <i>не більше ніж 15 %</i>		1,0
Коефіцієнт водовідділення, %		21,2

Керівник випробувальної лабораторії
виробництва в'язучих матеріалів



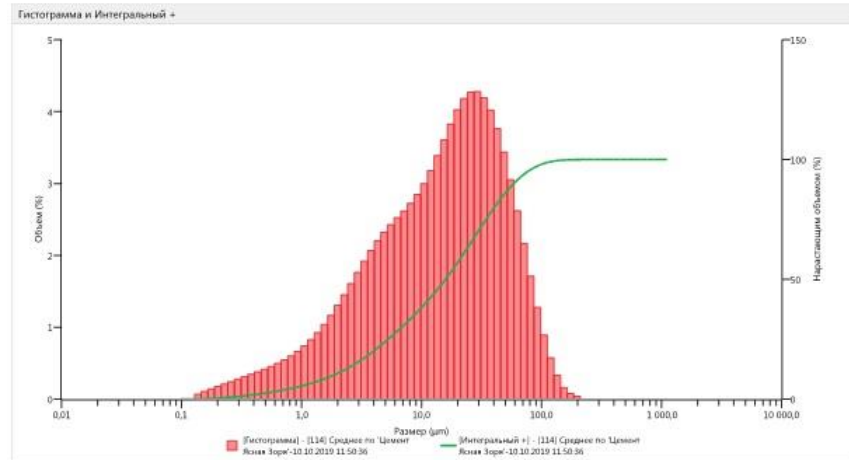
/Гев'юк І.М./
01.11.2018р.

232

Результати аналізу фракційного складу портландцементу ПЦ І-500Р-Н Волинь-Цемент

Результат вимірювання Івано-Франківськцемент


Деталі вимірювання	
Название Образца Среднее по Цемент Ясная Зоря	Дата/Время измерения 10.10.2019 11:50:36
Название файла СПИ AeroM.cfg	
Материал частиц Цемент n частиц 1,680 Дисперсант [BROWSE] n дисперсанта 1,000 Ослабление лазера 4,65 % Плотность частицы 3,00 g/cm ³ Удельная поверхность 509,1 m ² /kg Dv (10) 1,85 μm Dv (50) 15,8 μm Dv (90) 58,5 μm D [3:2] 3,93 μm D [4:3] 24,2 μm	Объем в диапазоне (500;1000) μm 0,00 % Объем в диапазоне (200;500) μm 0,02 % Объем в диапазоне (90;200) μm 2,93 % Объем в диапазоне (63;90) μm 5,52 % Объем в диапазоне (45;63) μm 8,28 % Объем в диапазоне (32;45) μm 10,64 % Объем в диапазоне (0;1;32) μm 72,62 %




Результат вимірювання Івано-Франківськцемент

Результат							
Размер (μm)	% Объем В	Размер (μm)	% Объем В	Размер (μm)	% Объем В	Размер (μm)	% Объем В
0,0995	0,00	1,65	1,17	27,4	4,28	454	0,00
0,113	0,00	1,88	1,30	31,1	4,19	516	0,00
0,128	0,07	2,13	1,45	35,3	4,02	586	0,00
0,146	0,11	2,42	1,61	40,1	3,76	666	0,00
0,166	0,14	2,75	1,76	45,6	3,44	756	0,00
0,188	0,18	3,12	1,92	51,8	3,05	859	0,00
0,214	0,21	3,55	2,07	58,9	2,62	976	0,00
0,243	0,24	4,03	2,20	66,9	2,17	1110	
0,276	0,28	4,58	2,32	76,0	1,71		
0,314	0,31	5,21	2,43	86,4	1,28		
0,357	0,35	5,92	2,52	98,1	0,89		
0,405	0,38	6,72	2,62	111	0,58		
0,461	0,42	7,64	2,72	127	0,33		
0,523	0,45	8,68	2,85	144	0,16		
0,594	0,50	9,86	3,00	163	0,08		
0,675	0,54	11,2	3,18	186	0,04		
0,767	0,60	12,7	3,39	211	0,00		
0,872	0,66	14,5	3,61	240	0,00		
0,991	0,74	16,4	3,83	272	0,00		
1,13	0,83	18,7	4,03	310	0,00		
1,28	0,93	21,2	4,18	352	0,00		
1,45	1,04	24,1	4,27	400	0,00		

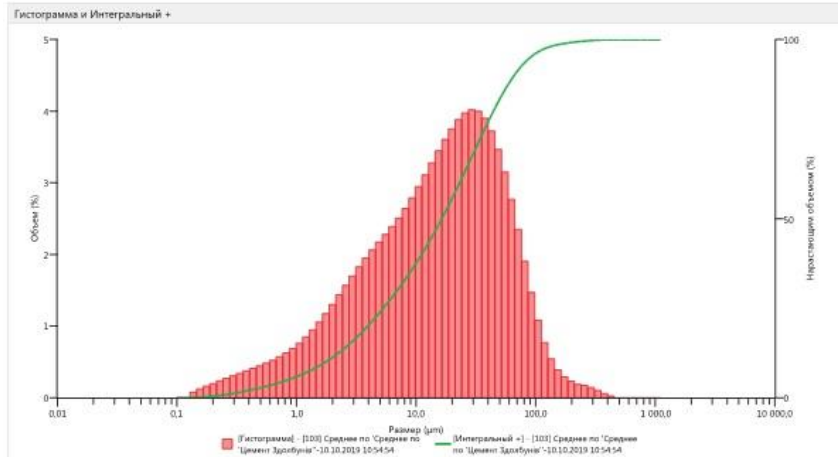
Результати аналізу фракційного складу портландцементу ПЦ І-500Р-Н ЮГемент

Результат вимірювання Івано-Франківськцемент  Івано-Франківськцемент

Результат вимірювання Івано-Франківськцемент  Івано-Франківськцемент

Деталі вимірювання		Дата/Время измерения 10.10.2019 10:54:54	
Название Образца Среднее по "Среднее по "Цемент Здобуни" Название файла СПИ AeroM.cfg			
Материал частиц Цемент n частиц 1,680 Дисперсант: [BROWSE] n дисперсанта 1,000 Ослабление лазера 2,95 % Плотность частицы 3,00 g/cm ³ Удельная поверхность 527,8 m ² /kg Dv (10) 1,75 μm Dv (50) 16,4 μm Dv (90) 66,0 μm D [3;2] 3,79 μm D [4;3] 28,0 μm		Объем в диапазоне (500;1000) μm 0,0001 % Объем в диапазоне (200;500) μm 0,79 % Объем в диапазоне (90;200) μm 4,20 % Объем в диапазоне (63;90) μm 6,03 % Объем в диапазоне (45;63) μm 8,48 % Объем в диапазоне (32;45) μm 10,34 % Объем в диапазоне (0;32) μm 70,17 %	

Результат							
Размер (μm)	% Объем В	Размер (μm)	% Объем В	Размер (μm)	% Объем В	Размер (μm)	% Объем В
0,0995	0,00	1,65	1,17	27,4	4,02	454	0,00
0,113	0,00	1,88	1,30	31,1	4,00	516	0,00
0,128	0,08	2,13	1,43	35,3	3,90	586	0,00
0,146	0,12	2,42	1,57	40,1	3,72	666	0,00
0,166	0,16	2,75	1,70	45,6	3,47	756	0,00
0,188	0,20	3,12	1,83	51,8	3,15	859	0,00
0,214	0,24	3,55	1,95	58,9	2,77	976	0,00
0,243	0,27	4,03	2,06	66,9	2,35	1110	
0,276	0,31	4,58	2,17	76,0	1,90		
0,314	0,34	5,21	2,28	86,4	1,47		
0,357	0,38	5,92	2,39	98,1	1,08		
0,405	0,41	6,72	2,51	111	0,77		
0,461	0,44	7,64	2,64	127	0,54		
0,523	0,48	8,68	2,79	144	0,39		
0,594	0,52	9,96	2,95	163	0,29		
0,675	0,57	11,2	3,11	186	0,23		
0,767	0,62	12,7	3,28	211	0,19		
0,872	0,69	14,5	3,44	240	0,17		
0,991	0,76	16,4	3,60	272	0,14		
1,13	0,85	18,7	3,75	310	0,10		
1,28	0,95	21,2	3,88	352	0,06		
1,45	1,06	24,1	3,98	400	0,02		



ДОДАТОК В - Основні типи пластифікуючих добавок в бетони та інші силікатні композити (4 класу 1 групи за
В.Б. Ратіновим)

Типи пластифікуючих добавок за хімічним складом	Структурна формула, спрощені формули, у т.ч. дисоційованої молекули	Механізм пластифікуючої дії	Водоредукуючий ефект, % (тип добавки за ефективністю)	Марки добавок (фірма, країна розробник, виробник)
Лігносульфонати	Рис. 3.1, а $[R]_n-(SO_3Na)_2$ $[R]_n-(SO_3^-)_2$	Адсорбція $[R]_n-(SO_3^-)_2$ на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу (рис. 4.3, б), їх нейтралізація і виключення електростатичного притягання між ними і негативно зарядженими ділянками поверхні суміжних частинок (через подвійні електричні шари)	5÷15 (від слабо- до сильнопластифікуючих)	СДБ, ССБ, ЛСТ, ЛТМ, ЛСТМ-2 (СРСР, Росія); НЛК (Курязький ДБК, Україна); SL (УкрДУЗТ, Україна); Релаксол* (Будіндустрія ЛТД, Україна); Stacheplast (Stachema, Словаччина); Универсал-П (СКТ-Стандарт, Росія)
Сульфомеламін-формальдегіди	Рис. 3.1, б $-[R-SO_3Na]_n-$ $-[R-SO_3^-]_n-$	Адсорбція $-[R-SO_3^-]_n-$ на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу (рис. 4.3, в), їх перезарядження і заміна електростатичного притягання відштовхуванням (через подвійні електричні шари згідно з теорією ДЛФО)	5÷25 (від слабопластифікуючих до суперпластифікаторів)	Melment (SKW Trostberg, Німеччина); 10-03 (м. Єнакієве, Україна), МФ-АР (м. Перм, Росія); Peramin FS (Brenntag N.V., Бельгія); Sikament-FF (Sika, Швейцарія)
Сульфонафталін-формальдегіди	Рис. 3.1, в $-[R-SO_3Na]_n-$ $-[R-SO_3^-]_n-$		15÷25 (від сильнопластифікуючих до суперпластифікаторів)	Irgament Mighty (Onoda Cement Co Ltd, Kao Soap Co, Японія); С-3, СП-1 (Полипласт, Росія); Дофен (Модиф, Україна); Adi-Con SP100 (Jemite Products Inc., Канада); Sikament-N (Sika, Швейцарія); Marefluid IF (Marefi, Італія); Muraplast (MC Bauchemie, Німеччина);
Полікарбоксилати	Рис. 3.1, г-з $-[R-COONa]_n-$ $-[R-(COO^-)]_n-$ $-[R-PO_3Na_2]_n-$ $-[R-(PO_3^{2-})]_n-$	Адсорбція $-[R-(COO^-)]_2$, $-[R-(PO_3^{2-})]_n-$ на позитивно заряджених ділянках поверхні частинок цементу (рис. 4.3, г), стеричний ефект	20÷45 (від суперпластифікаторів до «гіперпластифікаторів»)	Melflux (SKW Trostberg, Німеччина); Sika VisoCrete (Sika, Швейцарія); Дунамон SR (Marefi, Італія); MC-Powerflow (MC Bauchemie, Німеччина); Stachement (Stachema, Словаччина); Хидетал-ГП (СКТ-Стандарт, Росія)

* добавка базового складу була продуктом коксохімічного виробництва з додаванням лігносульфонатів

ДОДАТОК Г - Результаты визначення складів бетону за допомогою ПЗ ПСБ-УКРДАЗТ

Определение состава бетона по методике УкрГАЗТ - 2021-04-21 12:49:59

Проектные характеристики:

Составляющие:	Крупный заполнитель	Мелкий заполнитель	Цемент
Насыпная плотность, кг/м.куб.:	1392.4	1309	1100
Истинная плотность, кг/м.куб.:	2630	2630	3100
Влажность, %:	0	0.17	-
Средний диаметр, мм.:	15	0.47	0.03

Прочность: 51.4

Тип цемента: ПЦ I (портландцемент)

Марка цемента, кгс/см.кв.: 500

Проектный возраст бетона, сут.: 28

Класс бетона по прочности: В40

Марка по морозостойкости: F200

Марка по водонепроницаемости: W6

Ожидаемая прочность бетона в проектном возрасте, МПа: 51.4

Ожидаемая прочность бетона в возрасте 28 сут., МПа: 51.4

Альфа: 1.2

Мю: 1.43

Количество рядов частиц:

N песка: 1

N цемента: 1

Применение пластификатора: --

Применение ускорителя твердения: --

Результаты расчетов:

Состав	Крупный заполнитель	Мелкий заполнитель	Цемент	Вода	Добавка пластификатор сух.в-во./раств.	Добавка ускоритель сух.в-во./раств.
Номинальный:						
- на 1 м.куб., кг	1271	557	346	194	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0
- относительный	3.67	1.61	1	0.56	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0
Производственный:						
- на 1 м.куб., кг	1271	558	346	193	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0
- относительный	3.67	1.61	1	0.56	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0
Дозировка на 1 замес:						
- на 0.7 м.куб., кг	889	390	242	135	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0
- на 0.7 м.куб., л	639	298	220	135	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0
- относительный по объему	2.9	1.36	1	0.61	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0

Визначення складу бетону за методикою УкрДАЗТ - 2021-04-21 12:58:21

Проектні характеристики:

Складові:	Крупний заповнювач	Дрібний заповнювач	Цемент
Насипна густина, кг/м.куб.:	1392.4	1309	1100
Істинна густина, кг/м.куб.:	2630	2630	3100
Вологість, %:	0	0.17	-
Середній діаметр, мм.:	15	0.47	0.03

Міцність: 51.4

Тип цементу: ПЦ I (портландцемент)

Марка цементу, кгс/см.кв.: 500

Проектний вік бетону, діб: 28

Клас бетону: В40

Марка з морозостійкості: F200

Марка з водонепроникності: W6

Очікувана міцність бетону у проектному віці, МПа: 51.4

Очікувана міцність бетону у віці 28 діб, МПа: 51.4

Альфа: 1.2

Мю: 1.43

Кількість рядів часток:

N піску: 1

N цементу: 1

Застосування пластифікатора: да

Застосування прискорювача тверднення: --

Результати розрахунків:

Склад	Крупний заповнювач	Дрібний заповнювач	Цемент	Вода	Добавка пластифікатор сух.реч./розч.	Добавка прискорювач сух.реч./розч.
Номинальний:						
- на 1 м.куб., кг	1271	557	346	194	3.46 / 0.0	0.0 / 0.0
- відносний	3.67	1.61	1	0.56	0.01 / 0.0	0.0 / 0.0
Виробничий:						
- на 1 м.куб., кг	1271	558	346	193	3.46 / 0.0	0.0 / 0.0
- відносний	3.67	1.61	1	0.56	0.01 / 0.0	0.0 / 0.0
Дозування на 1 заміс:						
- на 0.7 м.куб., кг	889	390	242	135	2.42 / 0.0	0.0 / 0.0
- на 0.7 м.куб., л	639	298	220	135	2.2837 / 0.0	0.0 / 0.0
- відносний за об'ємом	2.9	1.36	1	0.61	0.0104 / 0.0	0.0 / 0.0

Визначення складу бетону за методикою УкрДАЗТ - 2021-04-21 13:16:15

Проектні характеристики:

Складові:	Крупний заповнювач	Дрібний заповнювач	Цемент
Насипна густина, кг/м.куб.:	1392.4	1309	1100
Істинна густина, кг/м.куб.:	2630	2630	3100
Вологість, %:	0	0.17	-
Середній діаметр, мм.:	15	0.47	0.03

Міцність: 51.4

Тип цементу: ПЦ I (портландцемент)

Марка цементу, кгс/см.кв.: 500

Проектний вік бетону, діб: 28

Клас бетону: В40

Марка з морозостійкості: F200

Марка з водонепроникності: W6

Очікувана міцність бетону у проектному віці, МПа: 51.4

Очікувана міцність бетону у віці 28 діб, МПа: 51.4

Альфа: 1.2

Мю: 1.43

Кількість рядів часток:

N піску: 1

N цементу: 1

Застосування пластифікатора: да

Застосування прискорювача тверднення: да

Результати розрахунків:

Склад	Крупний заповнювач	Дрібний заповнювач	Цемент	Вода	Добавка пластифікатор сух.реч./розч.	Добавка прискорювач сух.реч./розч.
Номінальний:						
- на 1 м.куб., кг	1271	557	346	194	3.46 / 0.0	3.46 / 0.0
- відносний	3.67	1.61	1	0.56	0.01 / 0.0	0.01 / 0.0
Виробничий:						
- на 1 м.куб., кг	1271	558	346	193	3.46 / 0.0	3.46 / 0.0
- відносний	3.67	1.61	1	0.56	0.01 / 0.0	0.01 / 0.0
Дозування на 1 заміс:						
- на 0.7 м.куб., кг	889	390	242	135	2.42 / 0.0	2.42 / 0.0
- на 0.7 м.куб., л	639	298	220	135	2.2837 / 0.0	2.2837 / 0.0
- відносний за об'ємом	2.9	1.36	1	0.61	0.0104 / 0.0	0.0104 / 0.0

Визначення складу бетону за методикою УкрДАЗТ - 2021-04-21 13:14:07

Проектні характеристики:

Складові:	Крупний заповнювач	Дрібний заповнювач	Цемент
Насипна густина, кг/м.куб.:	1392.4	1309	1100
Істинна густина, кг/м.куб.:	2630	2630	3100
Вологість, %:	0	0.17	-
Середній діаметр, мм.:	15	0.47	0.03

Міцність: 51.4

Тип цементу: ПЦ I (портландцемент)

Марка цементу, кгс/см.кв.: 500

Проектний вік бетону, діб: 28

Клас бетону: В40

Марка з морозостійкості: F200

Марка з водонепроникності: W6

Очікувана міцність бетону у проектному віці, МПа: 51.4

Очікувана міцність бетону у віці 28 діб, МПа: 51.4

Альфа: 1.2

Мю: 1.43

Кількість рядів часток:

N піску: 1

N цементу: 1

Застосування пластифікатора: да

Застосування прискорювача тверднення: да

Результати розрахунків:

Склад	Крупний заповнювач	Дрібний заповнювач	Цемент	Вода	Добавка пластифікатор сух.реч./розч.	Добавка прискорювач сух.реч./розч.
Номинальний:						
- на 1 м.куб., кг	1271	557	346	194	3.46 / 0.0	6.92 / 0.0
- відносний	3.67	1.61	1	0.56	0.01 / 0.0	0.02 / 0.0
Виробничий:						
- на 1 м.куб., кг	1271	558	346	193	3.46 / 0.0	6.92 / 0.0
- відносний	3.67	1.61	1	0.56	0.01 / 0.0	0.02 / 0.0
Дозування на 1 заміс:						
- на 0.7 м.куб., кг	889	390	242	135	2.42 / 0.0	4.84 / 0.0
- на 0.7 м.куб., л	639	298	220	135	2.2837 / 0.0	4.5673 / 0.0
- відносний за об'ємом	2.9	1.36	1	0.61	0.0104 / 0.0	0.0208 / 0.0

9																							2528	2527	78750	73,3										
10																							2558	2555	77500	72,2										
11																							2573	2573	74750	69,6										
12																							2534	2532	75250	70,1										
13																							2579	2576	78500	73,1										
14																							2545	2543	77000	71,7										
15																							2527	2525	75750	70,5										
16																							2550	2546	74000	68,9										
17																							2533	2532	74750	69,6										
18																							2575	2572	71250	66,3										
б/н																							2565		75000	69,8										
б/н																							2532		66000	61,4										
1-I	б/д	1000	300	100	589	390	106	0	0	0,272	03.02.2021																	04.02.2021	1	2540	2546	47000	43,8	45,3		
																															2552		50250	46,8		
1-II	Plastidor	1000	300	100	637	360	88	1,44	0,4	0,244	03.02.2021																	04.02.2021	1	2560	2550	54750	51,0	51,0		
																															2540		54750	51,0		
1-III	Місгiм	1000	300	100	640	360	85	2,88	0,8	0,236	03.02.2021																	04.02.2021	1	2564	2554	50625	47,1	45,7		
																															2543		47500	44,2		
1-IV	АрхБуд	1000	300	100	645	360	80	2,52	0,7	0,222	03.02.2021																	04.02.2021	1	2535	2548	55250	51,4	51,6		
																															2560		55625	51,8		
2-I	б/д	1000	300	100	589	390	106	0	0	0,272	09.02.2021	3	4															10.02.2021	1	2510	2515	42000	39,1	38,3		
																															2520		40250	37,5		
2-II	Місгiм	1000	300	100	590	360	88	3,06	0,85	0,244	09.02.2021	12	14															10.02.2021	1	2530	2533	41875	39,0	37,6		
																															2535		39000	36,3		
2-III	Plastidor	1000	300	100	591	360	90	1,44	0,4	0,25	09.02.2021																	10.02.2021	1	2500	2507	57500	53,5	52,6		
																															2513		55500	51,7		
I	АрхБуд																													2505	2510	47000	46,1	46,1		
																																2515		47125	46,2	
II																															2530	2525	50750	49,7	49,6	
																																2520		50500	49,5	
IV																															2500	2505	50250	49,2	49,1	
																																2510		50000	49,0	
I							360		2,52	0,7		01.03.2021	10	15	12,5	40	50	45	32	42	37								02.03.2021	1	2520	2523	46250	45,3	45,4	
																																2525		46375	45,4	
II																																2500	2505	48125	47,2	47,1
																															2510		48000	47,0		
IV																															2500	2495	46000	45,1	45,1	
																															2490		46000	45,1		
I											02.03.2021	15	20	17,5	40	50	45	35	45	40								03.03.2021	1	2500	2505	48000	47,0	46,8		

I	Plastidor				350	1,4	0,4														2530	2530	39000	38,2	38,2		
																					2530	2530	39000	38,2	38,2		
I	Visco Crete																				2525	2528	41000	40,2	40,3		
																						2530	2523	41250	40,4	40,3	
II																						2530	2523	45000	44,1	44,5	
																							2515	2523	45750	44,8	44,5
IV																							2510	2513	41000	40,2	39,7
																							2515	2513	40000	39,2	39,7
I																							2510	2513	40000	39,2	39,4
																							2515	2513	40500	39,7	39,4
II																							2535	2533	43625	42,8	42,4
																							2530	2533	43000	42,1	42,4
IV						360	1,44	0,4															2525	2520	45125	44,2	44,2
																							2515	2520	45000	44,1	44,2
I																							2505	2510	45000	44,1	44,5
																							2515	2510	45750	44,8	44,5
II																						2530	2535	40000	39,2	39,4	
																						2540	2535	40500	39,7	39,4	
IV																						2540	2545	42000	41,2	41,1	
																						2550	2545	41875	41,0	41,1	
I																						2550	2543	46000	45,1	45,0	
																						2535	2543	45750	44,8	45,0	
II																						2510	2513	44625	43,7	42,9	
																						2515	2513	43000	42,1	42,9	
IV																						2535	2538	45750	44,8	44,2	
																						2540	2538	44375	43,5	44,2	
L/IV					350	1,4	0,4															2540	2543	44000	43,1	43,0	
																						2545	2543	43750	42,9	43,0	
																						2540	2535	48250	47,3	46,7	
																						2530	2535	47000	46,1	46,7	
I	Plastidor																					2545	2543	49000	48,0	48,4	
																							2540	2543	49750	48,8	48,4
II						360	1,44	0,4															2560	2550	56000	54,9	54,4
																							2540	2550	55000	53,9	54,4
IV																							2525	2523	45000	44,1	43,5
																							2520	2523	43750	42,9	43,5
I																						2515	2520	47000	46,1	46,1	
					350	1,4	0,4																2525	2520	47125	46,2	46,1
II																						2540	2533	47500	46,6	46,3	

					360	4,32	1,2													2485	2503	34750	34,1		
																				2520		41000	40,2	37,1	
I	Plastidor																			2525	2520	44125	43,2	42,9	
																				2515		43500	42,6		
II					350	1,4	0,4													2515	2513	39875	39,1	39,1	
IV																				2510		40000	39,2		
																				2500	2503	38250	37,5	37,9	
																				2505		39125	38,3		
I	б/д																			2500	2505	47500	46,6	46,1	
																				2510		46500	45,6		
II																				2505	2503	42250	41,4	42,1	
																				2500		43750	42,9		
IV					400		0		24.03.2021	18	21	19,5	40	45	42,5	30	35	32,5	25.03.2021	1	2520	2515	44250	43,4	44,0
																					2510		45500	44,6	
I																				2525	2525	42000	41,2	41,2	
II																				2520	2520	43250	42,4	42,4	
IV																				2540	2540	43750	42,9	42,9	

ДОДАТОК Е - Результати досліджень впливу комплексних добавок на ранню міцність бетону шпал

Таблиця Е.1

Склади бетону з добавками

№	Щ	Добавки	Витрата добавки, % Ц			Склад, кг/м ³							Дозування на 7-л (у №5 - на 0,675-л)							В/Ц	ОК, см	Ж, с	t, °С		Дата формування	
			ПК	ГСК	ХНК	Щ	П	Ц	Вр	ПК	ГСК	ХНК	кг					г					фор-мув.	Тверд.		
													Щ	П	Ц	Вр	Вф	ПК	ГСК							ХНК
1	S-20	б/д	0	0	0	1229	529	365	214	0	0	0	8,60	3,71	2,56	1,49	1,23	0	0	0	0,48	1,5	15	17	17	31.03.21
2		ПК	1	0	0	1229	529	365	214	3,65	0	0	8,60	3,71	2,56	1,49	1,09	25,6	0	0	0,43	1,0	20			
3		ПК+ГСК	1	2	0	1229	529	365	214	3,65	7,30	0	8,60	3,71	2,56	1,49	1,10	25,6	51,2	0	0,43	8,5	20			
4		ПК+ХНК	1	0	1	1229	529	365	214	3,65	0	3,65	8,60	3,71	2,56	1,49	1,80	25,6	0	25,6	0,70	2,0	15			
5	S-20	б/д	0	0	0	1351	464	343	197	0	0	0	9,12	3,13	2,32	1,32	1,32	0	0	0	0,57	1,0	25	18	18	07.04.21
6		ПК	1	0	0	1338	469	345	201	3,45	0	0	9,369	3,290	2,417	1,404	1,100	0	0	0	0,46	2,0	15			
7		ПК+ГСК	1	2	0	1338	469	345	201	3,45	6,91	0	9,369	3,290	2,417	1,404	0,945	24,17	0	0	0,39	0,5	8			
8		ПК+ХНК	1	0	1	1338	469	345	201	3,45	0	3,45	9,369	3,290	2,417	1,404	0,800	24,17	0	24,17	0,33	1,5	7			
9	ПК+ГСК+ХНК	1	2	1	1338	469	345	201	3,45	6,91	3,45	9,369	3,290	2,417	1,404	0,800	24,17	0	24,17	0,33	1,5	7				
10	S-20	б/д	0	0	0	1271	557	346	194	0	0	0	8,89	3,9	2,42	1,35	0,94	0	0	0	0,39	0	12	15	15	21.04.21
11		ПК	1	0	0	1271	557	346	194	3,46	0	0	8,89	3,9	2,42	1,35	0,83	24,2	0	0	0,34	0	8			
12		ПК+ГСК	1	2	0	1271	557	346	194	3,46	6,92	0	8,89	3,9	2,42	1,35	0,77	24,2	48,4	0	0,32	0	9			
13		ПК+ХНК	1	0	0,5	1271	557	346	194	3,46	0	3,46	8,89	3,9	2,42	1,35	0,85	24,2	0	24,2	0,35	0	8			
14		ПК+ГСК+ХНК	1	2	1	1271	557	346	194	3,46	6,92	3,46	8,89	3,9	2,42	1,35	0,85	24,2	48,4	24,2	0,35	0,5	7			
15	S-20	б/д	0	0	0	1287	550	324	197	0	0	0	9,01	3,86	2,27	1,37	1	0	0	0	0,44	0	15	17	45	12.05.21
16		ПК	1	0	0	1287	550	324	197	3,24	0	0	9,01	3,86	2,27	1,37	0,88	22,7	0	0	0,39	0	9			
17		ПК+ХНК	1	0	1	1287	550	324	197	3,24	0	3,24	9,01	3,86	2,27	1,37	0,84	22,7	0	22,7	0,37	0	0			
18		ПК+ГСК	1	2	0	1287	550	324	197	3,24	6,48	0	9,01	3,86	2,27	1,37	0,9	22,7	45,4	0	0,40	0	0			
19	ПК+ГСК+ХНК	1	2	1	1287	550	324	197	3,24	6,48	3,24	9,01	3,86	2,27	1,37	0,9	22,7	45,4	22,7	0,40	0	0				

ПК –Master Glenium ACE-430; ГСК –MasterX-Seed 100; ХНК – ХК+НК

Таблиця Е.2

Результати випробування зразків бетону з добавками

№	Добавки	Властивості у віці 1 доба						Властивості у віці 7 діб						Властивості у віці 28 діб												
		Дата випробування		m, кг	ρ, кг/м ³	P, кгс	f, МПа	Ефект	Дата випробування		m, кг	ρ, кг/м ³	P, кгс	f, МПа	Ефект	Дата випробування		Вік	m, кг	ρ, кг/м ³	P, кгс	f, МПа	Ефект			
1	б/д	01.04.21	2,438	2,382	2410	14500	16900	14,6		07.04.21	2,314	2,461	2388	26000	34200	28,1		29.04.21	29	2,408	2,501	2455	38100	30694	32,1	
2	ПК		2,431	2,474	2453	16400	7900	11,3	-22,6		2,512	2,457	2485	40800	27800	32,0	14,0			2,544	2,555	2550	49400	57266	49,7	55,1
3	ПК+ГСК		2,345	2,437	2391	19000	21000	18,6	27,4		2,475	2,488	2482	29900	44400	34,6	23,4			2,482	2,54	2511	55575	55880	51,9	62,0
4	ПК+ХНК		2,413	2,425	2419	13700	14600	13,2	-9,9		2,488	2,486	2487	30300	48200	36,6	30,4			2,478	2,538	2508	61489	62407	57,7	80,1
5	б/д								14.04	2,514	2,521	2518	20000	34100	25,2											
6	б/д	15.04.21	2,491	2,472	2482	15000	8500	11,0		21.04.21	2,566	2,58	2573	31100	40900	33,6		12.05.21	28	2,489	2,519	2504	53423	52260	49,2	
7	ПК		2,511	2,597	2554	27500	24700	24,3	122,1		2,535	2,541	2538	26900	36400	29,5	-12,1			2,534	2,488	2511	59184	56584	53,9	9,5
8	ПК+ГСК		2,611	2,630	2621	22700	20900	20,3	85,5		2,494	2,609	2552	28900	30000	27,4	-18,2			2,545	2,519	2532	61734	57798	55,7	13,1
9	ПК+ХНК		2,605	2,505	2555	13900	21000	16,3	48,5		2,528	2,578	2553	29800	40100	32,6	-2,9			2,501	2,540	2521	57002	55595	52,5	6,5
10	б/д	22.04.21	2,504	2,546	2525	16000	18600	16,1		28.04.21	2,526	2,244	2385	29700	30100	27,9		26.05.21	34	2,47	2,24	2355	55269	51190	49,6	
11	ПК		2,687	2,535	2611	14200	16300	14,2	-11,8		2,491	2,518	2505	37200	34000	33,2	19,1			2,56	2,63	2595	72196	58124	60,7	22,4
12	ПК+ГСК		2,585	2,652	2619	23900	26500	23,5	45,7		2,532	2,607	2570	48500	46900	44,5	59,5			2,54	2,65	2595	73522	65160	64,6	30,3
13	ПК+НК		2,562	2,507	2535	13900	20000	15,8	-2,0		2,453	2,519	2486	32700	30100	29,3	5,0			2,55	2,49	2520	69239	67709	63,8	28,6
14	ПК+ГСК+ХНК		2,533	2,541	2537	15000	17600	15,2	-5,8		2,576	2,594	2585	46700	43600	42,1	51,0			2,56	2,6	2580	58124	60469	55,3	11,4
15	б/д	13.05.21	2,461	2,451	2456	31500	20800	24,4																		
16	ПК		2,503	2,542	2523	18000	30000	22,4	-8,2																	
17	ПК+ХНК		2,659	2,407	2533	27400	15000	19,8	-18,9																	
18	ПК+ГСК		2,596	2,621	2609	28500	19000	22,1	-9,2																	
19	СП+ГСК+ХНК		2,540	2,567	2554	16600	14100	14,3	-41,3																	

ДОДАТОК Є – Заявки на видачу патенту на винахід

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
«УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ»
(УКРПАТЕНТ)

вул. Глазунова, буд. 1, м. Київ, 01601, тел.: (044) 494-05-05, факс: (044) 494-05-06
E-mail: office@ukrpatent.org, сайт: www.ukrpatent.org, код згідно з ЄДРПОУ 31032378

Розписка про одержання електронної заявки на винахід
Вх. № 195505 Дата та час одержання 29.12.2020 11:08:41

Номер заявки	a202008431 (в подальшому обов'язково посилаєтесь на цей номер)
Заявник	Український державний університет залізничного транспорту
Назва винаходу	ГПСОВЕ В'ЯЖУЧЕ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОСТІЙКОСТІ
Адреса для листування	Український державний університет залізничного транспорту, науково-дослідна частина; площа Фейєрбаха, 7, кім. 1-318, м. Харків, 61050
Представлені матеріали Заява на видачу патенту на винахід Опис винаходу (сторінок - 5) Формула винаходу (сторінок - 1) Креслення (сторінок - 3) Реферат (сторінок - 1) Документ, що підтверджує пільги зі сплати зборів/мита (сторінок - 1)	

Примітка: Одержано системою подання електронних заявок
Заявки, які подані до Установи в неробочий час, будуть опрацьовуватися експертами наступного робочого дня.

Якщо реєстрація заявки відбувається у неробочий час (робочий час: понеділок - четвер - з 8.30 по 18.00, п'ятниця - 8.30 по 17.00), у вихідний або святковий день, датою одержання заявки буде дата наступного робочого дня.

Подана електронна заявка вважається оригіналом. Надсилання паперової копії заявки не вимагається!

Консультації з технічних питань роботи системи подання електронних заявок: (044) 494-05-57.

Сектор реєстрації документів за заявками на об'єкти промислової власності: (044) 494-05-95, (044) 494-05-94.

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
«УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ»
(УКРПАТЕНТ)

вул. Глязунова, буд. 1, м. Київ, 01601, тел.: (044) 494-05-05, факс: (044) 494-05-06
E-mail: office@ukrpatent.org, сайт: www.ukrpatent.org, код згідно з ЄДРПОУ 31032378

Розписка про одержання електронної заявки на корисну модель
Вх. № 195533 Дата та час одержання 29.12.2020 11:31:49

Номер заявки	u202008433 (в подальшому обов'язково посилається на цей номер)
Заявник	Український державний університет залізничного транспорту
Назва корисної моделі	ГПСОВЕ В'ЯЖУЧЕ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОСТІЙКОСТІ
Адреса для листування	Український державний університет залізничного транспорту, науково-дослідна частина; площа Фейєрбаха, 7, кім. 1-318, м. Харків, 61050
Представлені матеріали Заява на видачу патенту на корисну модель Опис корисної моделі (сторінок - 5) Формула корисної моделі (сторінок - 1) Креслення (сторінок - 3) Реферат (сторінок - 1) Документ, що підтверджує пільги зі сплати зборів/мита	

Примітка: Одержано системою подання електронних заявок

Заявки, які подані до Установи в неробочий час, будуть опрацьовуватися експертами наступного робочого дня.

Якщо реєстрація заявки відбувається у неробочий час (робочий час: понеділок - четвер - з 8.30 по 18.00, п'ятниця - 8.30 по 17.00), у вихідний або святковий день, датою одержання заявки буде дата наступного робочого дня.

Подана електронна заявка вважається оригіналом. Надсилання паперової копії заявки не вимагається!

Консультації з технічних питань роботи системи подання електронних заявок: (044) 494-05-57.

Сектор реєстрації документів за заявками на об'єкти промислової власності: (044) 494-05-95, (044) 494-05-94.

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
«УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ»
(УКРПАТЕНТ)

вул. Глазунова, буд. 1, м. Київ, 01601, тел.: (044) 494-05-05, факс: (044) 494-05-06
E-mail: office@ukrpatent.org, сайт: www.ukrpatent.org, код згідно з ЄДРПОУ 31032378

Розписка про одержання електронної заявки на корисну модель
Вх. № 195545 Дата та час одержання 29.12.2020 11:55:49

Номер заявки	u202008436 (в подальшому обов'язково посилатись на цей номер)
Заявник	Український державний університет залізничного транспорту
Назва корисної моделі	ГПСОВЕ В'ЯЖУЧЕ ПІДВИЩЕНОЇ ВОДОСТІЙКОСТІ
Адреса для листування	Український державний університет залізничного транспорту, науково-дослідна частина; площа Фейсбаха, 7, кім. 1-318, м. Харків, 61050
Представлені матеріали Заява на видачу патенту на корисну модель Опис корисної моделі (сторінок - 5) Формула корисної моделі (сторінок - 1) Креслення (сторінок - 3) Реферат (сторінок - 1) Документ, що підтверджує пільги зі сплати зборів/мита	

Примітка: Одержано системою подання електронних заявок
Заявки, які подані до Установи в неробочий час, будуть опрацьовуватися експертами наступного робочого дня.

Якщо реєстрація заявки відбувається у неробочий час (робочий час: понеділок - четвер - з 8.30 по 18.00, п'ятниця - 8.30 по 17.00), у вихідний або святковий день, датою одержання заявки буде дата наступного робочого дня.

Подана електронна заявка вважається оригіналом. Надсилання паперової копії заявки не вимагається!

Консультації з технічних питань роботи системи подання електронних заявок: (044) 494-05-57.

Сектор реєстрації документів за заявками на об'єкти промислової власності: (044) 494-05-95, (044) 494-05-94.

ДОДАТОК Ж – Акти впровадження

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з науково-педагогічної роботи
Українського державного університету
залізничного транспорту



Владислав Панченко

2021 р.

ДОВІДКА

про впровадження результатів дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора філософії Калужної Олени Вячеславівни
«Підвищення ранньої міцності бетонів залізобетонних шпал комплексними
добавками»

Результати дисертаційного дослідження використовуються у навчальному процесі з підготування бакалаврів, магістрів за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія, освітніми програмами «Промислове та цивільне будівництво» і «Будівництво та експлуатація інженерних споруд залізничного транспорту» і 273 Залізничний транспорт, освітньою програмою «Залізничні споруди та колійне господарство» у складі лекційних курсів, практичних занять, лабораторних робіт з дисциплін «Будівельне матеріалознавство», «Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій», а також підготування докторів філософії за спеціальністю 192 Будівництво та цивільна інженерія у складі лекційного курсу і практичних занять з дисципліни «Модифікація бетонів і будівельних розчинів хімічними, мінеральними добавками та полімерами».

Зав. кафедри будівельних матеріалів,
конструкцій та споруд,
професор, д.т.н.

Дмитро ПЛУГІН

ЗАТВЕРДЖУЮ

Т.з.п. генерального директора

ПрАТ «Гніванський завод СЗБ»

Олег ХАРДИКАЙНЕН

2021

АКТ



Ми комісія у складі: від ПрАТ «Гніванський завод спеціалізований» – головного технолога Бабія А.І., від УкрДУЗТ – зав. кафедри ЗКТС Пługіна А.А., аспірантки УкрДУЗТ Калюжної О.В. склали дійсний акт про те, що «Рекомендації із застосування добавок суперпластифікаторів полікарбоксилатів та прискорювачів твердіння в бетон залізобетонних шпал», розроблені УкрДУЗТ, застосовуються на ПрАТ «Гніванському заводі спеціалізований».

Економічний ефект від застосування зазначених добавок забезпечується скороченням режимів і зниженням температур тепловологісної обробки і досягає 25 грн. на 1 м³ залізобетону або 2,5 грн. на 1 шпалу.

Головний технолог
ПрАТ «Гніванський завод СЗБ»

Анатолій БАБІЙ

Зав. кафедрою ЗКТС УкрДУЗТ

Андрій ПЛУГІН

Аспірант УкрДУЗТ

Олена КАЛЮЖНА