References: 1. *Gluhovskiy V.D.* Shlakoschelochnyie tsementyi i betonyi (Slag alkaline cements and concretes) / *V.D. Gluhovskiy, V.A. Pahomov*. – Kiev: BudIvelnyk, 1978. – 184 s. **2.** *Paschenko O.O.* V'yazhuchi materiali (Binding materials) / *O.O. Paschenko, V.P. Serbin, O.O. Starchevska*. – Kyiv: Vischa shkola, 1995. – 416 s. **3.** *Palomoa A.* Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future / *A. Palomoa, M.W. Grutzeckb, M.T. Blancoa* // Cement and Concrete Research. – 1999. – Vol. 29. – P. 1323 – 1329. **4.** *Pacheco-Torgal F.* Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / [*F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli et al.*]. – Cambridge (UK): Woodhead, 2014. – 830 p. **5.** *Shi C.* Alkali-Activated Cements and Concretes / *C. Shi, D. Roy, P. Krivenko*. – Abingdon (UK): Taylor & Francis, 2006. – 377 p. **6.** *Kovtun M.* Dry powder alkali-activated slag cements / *M. Kovtun, E.P. Kearsley, J. Shekhovtsova* // Advances in Cement Research. – 2015. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 447 – 456. **7.** *Horshkov V.S.* Metody fyzyko-khymycheskoho analyza vyazhushchykh veshchestv (Methods of physical and chemical analysis of binding materials) / *V.S. Horshkov, V.V. Tymashev, V.H. Savel'ev*. − Moscow: Vysshaya shkola, 1981. – 335 s. **8.** *Kafarov V.V.* Optymyzatsyya eksperymenta v khymyy y khymycheskoy tekhnolohyy (Optimization of experiment in chemistry and chemical technology) / *V.V. Kafarov, S.L. Akhnazarova*. – Moscow: Vysshaya shkola, 1978. – 319 s.

Надійшла (*Received*) *22.09.15*

УДК 666.9.015.66

Г.Н. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
В.Н. ШУМЕЙКО, мл. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,
Д.А. ЛИТВИНОВ, студ., НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК-ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Исследованы физико-механические свойства цементного камня с применением казеина и тиосульфата натрия в качестве добавок к портландцементу. Приведены экспериментальные данные и установлено оптимальное содержание использования указанных добавок, повышающие свойства портландцемента. Показано, что при использовании тиосульфата натрия цементный камень имел повышенные показатели прочности при сжатии. Применение казеина дает возможность использования его в качестве пластифицирующей добавки, которая существенно понижает водоцементное отношение, расширяет интервал технологической пригодности и обеспечивает удобоукладываемость цементсодержащей композиции.

Ключевые слова: портландцемент, добавки, свойства, прочность, сроки схватывания, водоцементное отношение.

Введение.

Развитие строительной индустрии осуществляется под знаком все возрастающих требований по рациональному и эффективному использованию

© Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Д.А. Литвинов, 2015

сырьевых и энергетических ресурсов. Это затрагивает развитие всех отраслей промышленности строительных материалов, и, прежде всего, изготовление сборных, монолитных бетонных и железобетонных конструкций.

Практическое решение проблемы эффективного использования сырьевых и энергетических ресурсов в производстве сухих и бетонных смесей, железобетона, как сборного, так и монолитного в полной мере возможно лишь при широком и всестороннем использовании химических добавок. Поэтому применению химических добавок в технологии бетона в мировой практике уделяется огромное внимание. Постоянно увеличиваются объемы и эффективность их применения, расширяется номенклатура. Несмотря на очевидные успехи в использовании добавок остаются не до конца изученными механизмы их действия. Не решены задания количественной оценки совместимости добавок с цементами.

В последние десятилетия в Украине все большее распространение приобретает монолитное строительство, что при возрастающей сложности конструкций обусловливает возникновения некоторых задач в технологии бетона: обеспечения высокой технологичности бетонных смесей и интенсивных темпов набора ранней прочности бетона.

Установлено, что возможность достижения и сохранения высоких технологических эффектов ограничиваются совместимостью добавок с разными видами цементов. Проблема совместимости, как показывает анализ ее состояния, выдвинута как первоочередная. Накоплен значительный объем информации, который указывает на зависимость эффективности добавок не только от их химического состава и строения, а также от состава и других характеристик цементов. Недооценка фактора совместимости приводит к снижению технико-экономических показателей и негативных последствий в технологии бетона (быстрая потеря подвижности смеси, сегрегация, замедленный набор прочности).

Изложенные обстоятельства определяют актуальность исследований по оценке совместимости добавок-модификаторов разного типа с портландцементом и по эффективности влияния таких добавок на особенности фазообразования композиций цемент – добавка в процессах гидратационного твердения. При этом условию совместимости должен отвечать каждый ингредиент.

Цель работы заключалась в экспериментальном подборе количества разных видов добавок и исследовании влияния их на физико-механические

свойства портландцемента.

Материалы и методы исследований.

При проведении исследований использовался портландцемент марки ПЦ I-500-Н производства АО «Евроцемент-Украина», который выпускается согласно ДСТУ Б В.2.7.-46:2010.

В качестве пластифицирующей добавки использовался казеин технический (ГОСТ 17626-81) – природный белок со спиральной высокомолекулярной структурой, согласно которой он может применяться в качестве модификатора. Обычно казеин рассматривается как сложный белок – соединения аминокислот, которые имеют свободные аминные (основные) и кислотные группы. Таким образом, казеин – амфотерный электролит, способный диссоциировать как кислота или основание в зависимости от реакции среды. Казеин разлагается в щелочной среде с образованием протеинов и аминокислот, которые покрывают поверхность зерен, таким образом, снижая межзеренное трение, что обеспечивает более плотную их упаковку.

В качестве ускорителя твердения применяли добавку-электролит на основе тиосульфата натрия, который представляет собой гранулы белого цвета, хорошо растворимые в воде.

Характерной особенностью химических добавок-электролитов является то, что вместе с повышением прочности цементного камня, достигается также повышение подвижности цементного раствора [1].

Нормальная густота и сроки схватывания бездобавочного и модифицирующего портландцементного теста определялись на приборе Вика в соответствии с методами исследований цементов [2]. Для определения прочности изготавливали образцы-кубы размером 20 × 20 × 20 мм из цементного теста. Испытания предела прочности при сжатии образцов гидратированного портландцемента и цемента с добавками осуществляли с помощью гидравлического пресса, при твердении их в течение 2, 7 и 28 суток.

Результаты и обсуждение.

Для установления возможности использования в качестве пластифицирующей добавки (казеина с условным обозначением К) и ускорителя твердения (тиосульфата натрия с условным обозначением ТСН) были проведены физико-механические испытания портландцемента с различным количеством добавок. Тиосульфат натрия вводился в исследуемые составы с водой затворения, а казеин, предварительно измельченный, по сухому способу сверх 100 %.

Физико-механические свойства бездобавочного портландцемента: нормальная густота – 27 %; сроки схватывания: начало – 2 ч 15 мин, конец – 3 ч 15 мин; предел прочности при сжатии в возрасте 2, 7, 28 суток твердения – 37, 57 и 84 МПа, соответственно.

При исследовании портландцемента с указанными добавками установлено, что нормальная густота цементного теста достигается при пониженном водоцементном отношении.

На рисунке 1 представлена зависимость влияния количества добавок на водоцементное отношение исследуемых композиций, которая показывает, что при повышении концентрации водоцементное отношение понижается, особенно при введении казеина.

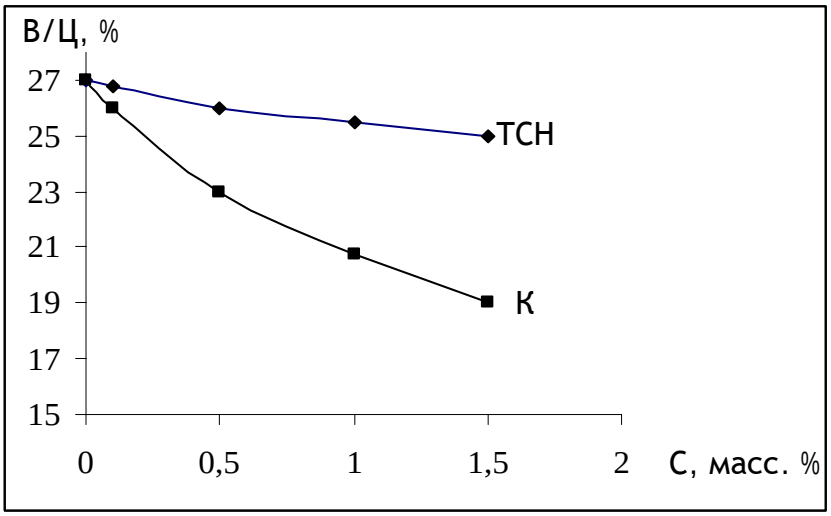

Рис. 1 – Влияние количества добавок на водоцементное отношение исследуемых композиций

Влияние добавок на сроки схватывания цементного теста неоднозначно. При использовании ТСН в качестве добавки наблюдается сокращение сроков схватывания, как начала (до 1 ч 30 мин), так и конца (до 2 ч 5 мин) при увеличении концентрации. Цементсодержащая композиция с казеином значительно увеличивает конец схватывания цементного теста (6 – 10 часов) при введении до 1,0 масс. %, а при добавлении 1,5 масс. % сроки схватывания не отвечают требованиям на цементы общестроительного назначения.

Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) исследованных образцов функционально зависит от количества введенной добавки и времени набора прочности, что представлено соответствующими поверхностями отклика (на рисунке 2 и рисунке 3 представлена гипотетическая поверхность, каждой точке которой соответствует строго определенные значения трех параметров,

имеющих между собой однозначную функциональную зависимость).

Соответствующие линии пересечения поверхности отклика на рисунке 2 с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми.

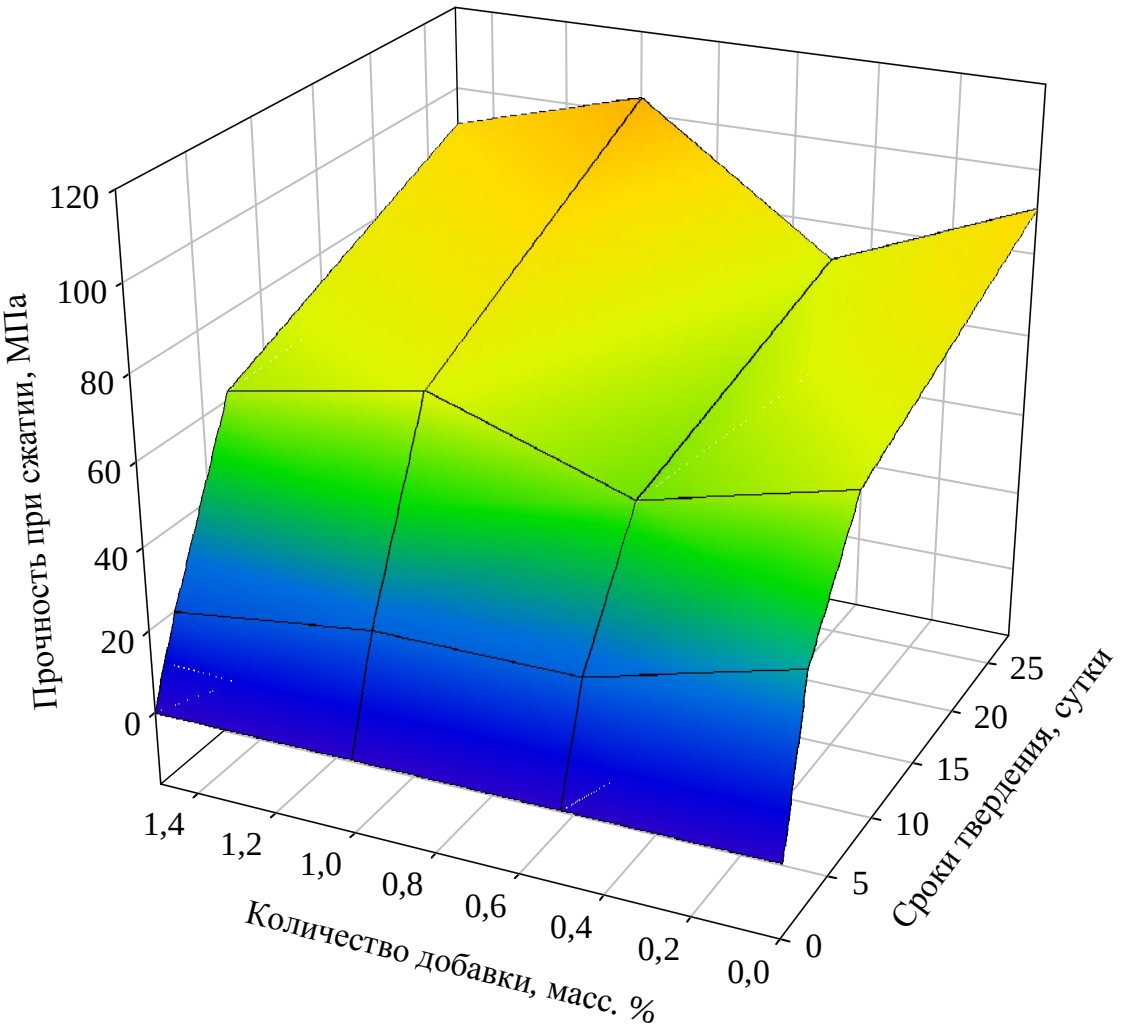

Рис. 2 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки казеина и сроков твердения

Линии пересечения поверхности отклика с изохронологическими плоскостями не монотонны и отмечаются локальные максимумы и минимумы. Применение добавки К в количестве 0,5 и 1,5 масс. % нецелесообразно, т.к. отмечается спад прочности во всем исследованном интервале твердения по сравнению с бездобавочным цементом. Соответствующие закономерности

отмечаются в седловом типе поверхности отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки казеина и сроков твердения.

Проанализировав результаты экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что оптимальное количество добавки казеина, вводимой в портландцемент, составляет 1,0 масс. %.

Наблюдается замедление темпа нарастания прочности образцов без снижения конечной прочности к 28 суткам твердения. Отмечается увеличение прочности образцов к 7 суткам твердения по сравнению с бездобавочным цементом.

Область оптимума строго определена и отмечается в узком интервале изменения значений варьируемых параметров, что указывает на необходимость точной дозировки вводимой добавки.

Соответствующие линии пересечения поверхности отклика на рисунке 3 с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми.

Испытания показали, что при введении в состав портландцемента ТСН наибольшую прочность к 28 суткам твердения имеют образцы, в которых количество добавки варьи руется от 0,1 до 0,5 масс. %.

Максимально высокие показатели прочности к 28 суткам твердения наблюдались у образцов, состав которых содержал 0,1 масс. % тиосульфата натрия.

При увеличении концентрации выше 1,0 масс. % наблюдается повышение прочностных характеристик в ранние сроки твердения и замедляющий характер набора прочности к 7 и 28 суткам твердения по сравнению с введением добавки в количестве 0,1 масс. %.

Введения добавки в количестве 0,1 масс. % эффективно регулирует физико-механические свойства портландцемента в процессе его гидратации, обеспечивая увеличение прочности цементного камня почти на 40 % по сравнению с бездобавочным цементом к 28 суткам твердения образца. При этом уровень интенсификации набора прочности очень значителен, к 7 суткам твердения превышает значения, характерные для бездобавочных композиций в возрасте 28 суток по прочности более чем на 25 %.

С целью повышения ранней прочности рационально вводить добавку тиосульфата натрия в количестве 1,5 масс. %. Прочность через 2 суток твердения возрастает почти в 2 раза по сравнению с составом без добавок.

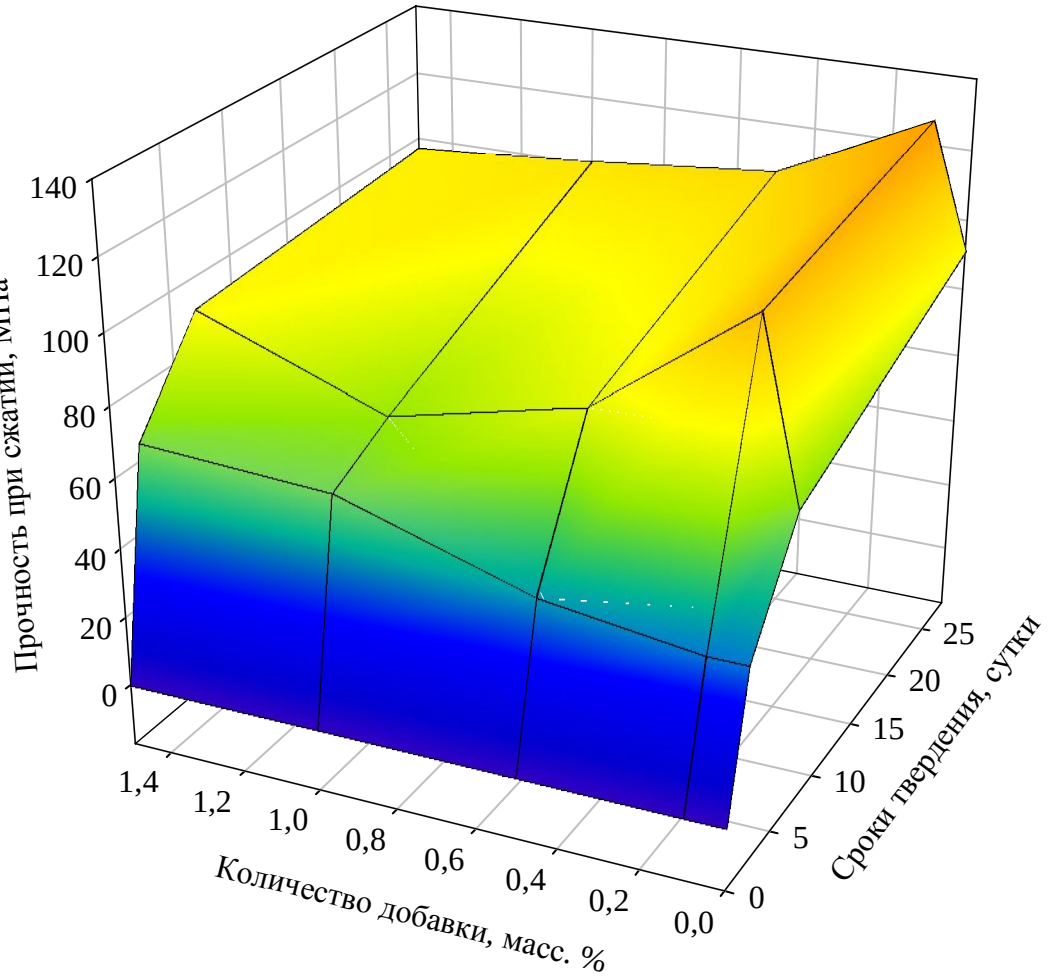

Рис. 3 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки тиосульфата натрия и сроков твердения

Выводы.

Проверка индивидуальной совместимости исследуемых добавок с портландцементом ПЦ I-500-Н показала, что оптимальное количество добавок обеспечивает улучшение физико-механических показателей цементного камня по сравнению с традиционным портландцементом.

При введении в состав портландцемента тиосульфата натрия в количестве 0,1 масс. % наблюдается интенсификация процессов твердения к 7 суткам и обеспечивается существенное повышение марочной прочности, а в количестве от 1,0 до 1,5 масс. %, наблюдаются повышенные прочностные характеристики в ранние сроки твердения.

Применение казеина в оптимальном количестве 1,0 масс. % дает возможность использования его в качестве пластифицирующей добавки, учитывая достижение нормальной густоты цементного теста при пониженном водоцементном отношении до 21 % (нормальная густота у бездобавочного

портландцемента – 27 %) и максимальное расширение интервала технологической пригодности в соответствии с удлиненными сроками схватывания до 10 часов. Наблюдается замедление темпа нарастания прочности образцов без снижения конечной прочности к 28 суткам твердения.

В результате проведенных исследований установлена возможность совместного использования тиосульфата натрия и казеина для создания комплексной добавки.

Список литературы: 1. *Саницький М.А.* Модифіковані композиційні цементи / *М.А. Саницький, Х.С. Соболь, Т.Є. Марків.* – Львів: Львівська політехніка, 2010. – 130 с. **2.** Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2007, IDT): ДСТУ EN 196-3:2007. – [Чинний від 2007-02-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с. – (Національний стандарт України).

References: 1. *Sanitskiy M.A.* Modifikovani kompozitsiyni tsementi (Modifikovani kompozitsiyni cementing) / *M.A. Sanitskiy, H.S. Sobol, T.E. Markiv*. – Lviv: Lvivska politehnika, 2010. – 130 p. (in Ukrainian). **2.** Metody vyprobuvannja cementu. Chastyna 3. Vyznachennja strokiv tuzhavlennja ta rivnomirnosti zminy ob'jemu (EN 196-3:2007, IDT): DSTU EN 196-3:2007. – [Chynnyj vid 2007-02-05]. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2007. – 8 s. – (Nacional'nyj standart Ukrainy). (in Ukrainian).

Поступила (*Received*) *23.11.15*

УДК 661.842.23:666.92

В.П. ШАПОРЕВ, д-р тех наук, проф., НТУ «ХПИ»,
И.В. ПИТАК, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
М.И. ВАСИЛЬЕВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ ВОДЫ В ГИДРОКСИДЕ КАЛЬЦИЯ

Проанализированы процессы получения гидроксида кальция двумя способами. Изучены физико-химические свойства получаемого продукта, определен температурный режим на последних стадиях процесса. Рекомендован режим сушки для удаления физически связанной воды в интервале температур 105 − 120 °С. Доказано, что в гидроксиде кальция, полученном сушкой пасты после ее выделения из известкового молока, кроме физически связанной воды, имеется адсорбционно-связанная вода по типу $Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$, удаление которой происходит в интервале температур 120 − 360 °С.

© В.П. Шапорев, И.В. Питак, М.И. Васильев, 2015