

Bibliography (transliterated): 1. *Samotugin, S. S.* (2002). Plasma hardening of tool materials. Donetsk, New World, 338. 2. *Lahtin, Y. M., Kogan, J. D., Spiess, G., Boehmer, H.* (1991). Theory and technology of nitriding: Monograph. "Metallurgy", 320. 3. *Edenhofer, B.* (1974). Physikalische und metallkundliche Vorgänge beim Nitrieren in Plasma einer Glimmentladung. Harterei-Technische Mitteilungen, Vol. Bd. 29, № 2, 105-112. 4. *Arzamasov, B. N., Bratukhin, A. G., Yeliseyev, Y. S., Panayotov, T. A.* (1999). Ionic chemical heat treatment of alloys: Monograph. Bauman MSTU, 400. 5. *Kreindel, Y. E., Ponomarev, L. P., Ponomarev, V. P., Slosman, A. I.* (1983). About nitriding anode glow discharge. Electronic data processing materials, № 4 (118), 32-34. 6. *Tibbets, G. G.* (1974). Role of nitrogen atoms in "ion-nitriding". Journal of Applied Physics, Vol. 45, № 11, 5072-5073. 7. *Sablev, L. P., Lomin, N. S., Stupak, R. I., Andreev, A. A., Chikryzhov, A. M.* (2005). The two-stage vacuum-arc: Characteristics and methods of creation 6th Int. Conf. "Equipment and technology of thermal processing of metals and alloys", Kharkov, Part 2, 159-169. 8. *Kogan, V. S., Sokol, A., Shulaev, V. M.* (1987). Effect of vacuum conditions on the structure of the condensates. The interaction of active gases with metal films: Review, CNIIatominform. 9. *Lahtin, Y. M., Kogan, J. D.* (1976) Nitriding steel, "Engineering", 256. 10. *Samotugin, S. S., Nesterov, O. Y., Mazur, V. A., Cherevko, D. A., Sheremeta, O. M.* (2005). Surface hardening of tool steels and alloys by heating the plasma jet of high concentration. Strengthening technology and coatings, 3, 23 - 28. 11. *Samotugin, S. S.* (1996) The plasma processing tool materials. Automatic welding, 8, 3-8. 12. *Samotugin, S. S., Mazur, V. A.* (2013). Plasma micro and nanostructuring of surfaces of tool steels. Strengthening technology and coatings, 4, 29 - 37.

Надійшла (received) 27.04.2015

УДК 691.32

А. А. ПЛУГІН, д-р техн. наук, проф., зав. каф., УкрДУЗТ, Харків;

О. В. РОМАНЕНКО, канд. техн. наук, доц., УкрДУЗТ, Харків;

О. А. КАЛІНІН, канд. техн. наук, доц., УкрДУЗТ, Харків;

О. А. ПЛУГІН, канд. техн. наук, доц., УкрДУЗТ, Харків;

О. В. АФАНАСЬЄВ, канд. техн. наук, доц., УкрДУЗТ, Харків

ВПЛИВ ДОБАВОК СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРІВ І ПРИСКОРЮВАЧІВ ТВЕРДІННЯ НА КІНЕТИКУ НАБОРУ МІЦНОСТІ ЦЕМЕНТНИМ КАМЕНЕМ

В результаті експериментальних досліджень встановлено кінетику набору міцності цементного каменю з добавками суперпластифікаторів і прискорювачів твердіння за різних температур. Виконано аналіз впливу добавок суперпластифікаторів і прискорювачів твердіння на кінетику набору міцності цементним каменем. Обрано комплекс добавок, який забезпечує найбільший приріст міцності в рані строки твердіння, що дає змогу використовувати його для виробництва залізобетонних шпал та отримати найбільшу економію енергоресурсів через скорочення режиму тепловологісної обробки.

Ключові слова: залізобетонна шпала, бетон, цементний камінь, добавки, суперпластифікатор, прискорювач твердіння, температура твердіння

Вступ. Виробництво залізобетонних шпал надто енергоємне, тому розробка складів бетону з добавками, які дозволяють мінімізувати тепловологісну обробку (ТВО) залізобетонних виробів або навіть відмовитись від неї, залишається надто актуальною.

Мета роботи – встановити вплив добавок і температури твердіння на кінетику набору міцності цементним каменем, обрати комплекси добавок для подальших досліджень, спрямованих на розробку складу бетону залізобетонних шпал,

який за мінімальною температурою твердіння забезпечить за 8–10 годин досягнення бетоном передаточної міцності 32 МПа.

Аналіз попередніх досліджень та публікацій [1–13] показує, що забезпечити високу ранню міцність бетону, тобто прискорити тверднення, крім ТВО, можливо трьома способами: 1) застосуванням швидкотверднучого цементу або домелом звичайного цементу; 2) підвищенням кінцевої міцності; 3) введенням добавок – прискорювачів тверднення.

Перший спосіб на заводах залізобетонних шпал (ЗЗБШ) вже частково реалізований шляхом застосування портландцементу ПЦ І-500Н конкретного виробника, який забезпечує максимальну активність після пропарювання і на 2 добу природного тверднення. Забезпечити домел на ЗЗБШ технологічно забезпечити складно й витратно, а його вплив на властивості бетону і шпал, зокрема, тріщиностійкість, вимагає окремого дослідження.

Другий спосіб може бути забезпечений: зниженням водоцементного відношення В/Ц за рахунок зниження витрати води та застосування інтенсивних способів ущільнення, що і так реалізовано у виробництві шпал; зниженням В/Ц за рахунок збільшення витрати цементу, що ще більше підвищить собівартість шпал і може обумовити зниження їх тріщиностійкості; зниженням В/Ц за рахунок зниження витрати води і введення добавок-суперпластифікаторів [7–11]; застосуванням мінеральних мікродобавок [10–12], наприклад мікрокремнезему, у т.ч. крупністю 50–100 нм (нанокремнезему), метакаоліну, кальциту; застосуванням оптимального складу бетону, який крім призначення оптимального низького В/Ц передбачає забезпечення оптимальних коефіцієнтів розсунення зерен крупного заповнювача $\alpha_{\text{опт}}$ і дрібного заповнювача $\mu_{\text{опт}}$, що обумовлюють при помірному підвищенні міцності бетону на стиск істотне підвищення його міцності на розтяг, тріщиностійкості, водонепроникності [13].

Третій спосіб може бути забезпечений використанням високоефективних хімічних добавок, що прискорюють тверднення [1; 11; 14; 15].

Гіпотези дослідження: ранню міцність цементного каменю дозволить підвищити застосування комплексної добавки суперпластифікатора і прискорювачів твердіння. Прискорювачі твердіння – електроліти забезпечать високу ранню міцність цементного каменю за одним із механізмів, розкритих В.Б. Ратіновим [9]. Добавка суперпластифікатор компенсує втрату рухливості цементного тіста й бетону від впливу електролітів і навіть дозволить додатково підвищити міцність, у т.ч. ранню, за рахунок зниження В/Ц.

Результати досліджень та їх аналіз. Досліджені добавки і цемент наведені у табл. 1, а результати досліджень – у табл. 1 і на рис. 1–8.

Аналіз табл. 1 і рис. 1–5 показав, що не виявили ефекту прискорення в ранні терміни твердіння – 6–8 годин такі добавки:

- окремо застосовані без прискорювачів твердіння добавки суперпластифікатори нафталінформальдегідного і полікарбоксилатного типів;

- застосовані разом із суперпластифікаторами прискорювачі твердіння: нітрат кальцію НК, сульфат натрію СН, у т.ч. у сполученні з НК, хлоридом кальцію ХК, хлорид натрію, сечовина М.

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
0,28	-	-	-	-		б/д (21)	8,3	24,2	40,5	107,3		0	0	0	0	0	контр.
	НФ	0,35	НК+НН	1+1		НФ (21)	9,8	23,3	101,6	336,1		17,5	-3,4	150,6	213,3		
0,23			М	1	21	НФ+НК+НН (21)	14,3	41,9	105,2	181,9		71,3	73,3	159,6	69,6		
	ПК	0,4	-	-		НФ+М (21)	4,2	11,9	62,1	286,5		-50,0	-50,9	53,2	167,0		
			ПК+НН	1+1		ПК (21)	6,3	8,8	58,3	153,1		-25,0	-63,8	44,0	42,7		
			М	1		ПК+НК+НН (21)	16,7	39,8	118,8	197,2		100,0	64,7	193,1	83,8		
0,28	-	0	-	0		ПК+М (21)	4,2	6,1	19,0	204,2		-50,0	-74,7	-53,2	90,3		
			-	0		б/д (23)	11,1	22,6	48,6	180,7		0	0	0	0		контр.
			НК+НН	1+1		НФ (23)	12,9	28,3	72,2	156,3		15,9	25,3	48,6	-13,5		
			НК+НН	1+1		НФ+НК+НН (23)	17,6	41,0	63,0	138,9		58,3	81,3	29,6	-23,2		
	НФ	0,35	НК	1		НФ+ХК (23)	42,6	107,8	122,9	154,2		282,6	377,0	152,9	-14,7		
			НК+ХК	1+1		НФ+НК+ХК (23)	117,7	141,7	154,2	168,8		956,1	526,7	217,1	-6,6		
0,23	ПК	1	НК+НН+ХК	1+1+1	23	НФ+НК+НН+ХК (23)	99,5	124,9	167,2	178,3		792,5	452,8	243,9	-1,3		
			НК+НН+ХК	1+1+1		ПК1+НК+НН+ХК (23)	100,0	115,3	170,8	213,9		797,2	410,0	251,4	18,3		
			-	0		ПК (23)	5,2	43,1	100,0	166,7		-53,3	90,5	105,7	-7,8		контр.
	ПК	0,4	НК+НН	1+1		ПК+НК+НН (23)	34,2	72,2	130,2	262,5		206,5	219,5	167,9	45,2		
			НК+НН+ХК	1+1+1		ПК+НК+НН+ХК (23)	97,9	170,8	231,3	187,5		778,5	655,8	375,7	3,7		
	НФ	0,35	М	1		НФ+М (24)	4,2	6,3	5,8	168,1	144,8	66,7	50,0	40,0	44,9	-21,0	2
0,23	ПК	0,4	НК+НН+М	1+1+1	24	НФ+НН+НК+М (24)	4,2	5,0	5,0	123,6	131,3	66,7	20,0	20,0	6,6	-28,4	2
			-	0		ПК (24)	2,5	4,2	4,2	116,0	183,3	0	0	0	0	0	2 ;
			М	1		ПК+М (24)	2,5	4,2	5,8	190,6	246,9	0,0	0,0	40,0	64,4	34,7	контр.
			НК+НН+М	1+1+1		ПК+НН+НК+М (24)	4,2	4,2	4,2	84,7	134,7	66,7	0,0	0,0	-26,9	-26,5	2

Ц – поргландемент ПЦ І-500Н виробництва ПАТ Євроцемент-Україна (балаклійський);

СП – добавка сулерпластифікатор: НФ – нафталінформальдегідного типу С-3 (Полипласт СП-1) у вигляді порошку;

НФ¹ – нафталінформальдегідного типу Mugarlast FK48 у вигляді 41% водного розчину

ПК – полікарбосилатного типу MS-Powerflow 3100;

ПТ – прискорювач твердіння: СН – сульфат натрію; ХН – нітрит натрію; ХН – хлорид натрію; ХК – хлорид кальцію; НК – нітрат кальцію;

М – сечовина (карбамід)

² Цемент лежалий 3 місяці (зберігався герметично, без «грудок»), випробувано замість 24 годин і 28и діб на 3 і 10 добу, відповідно

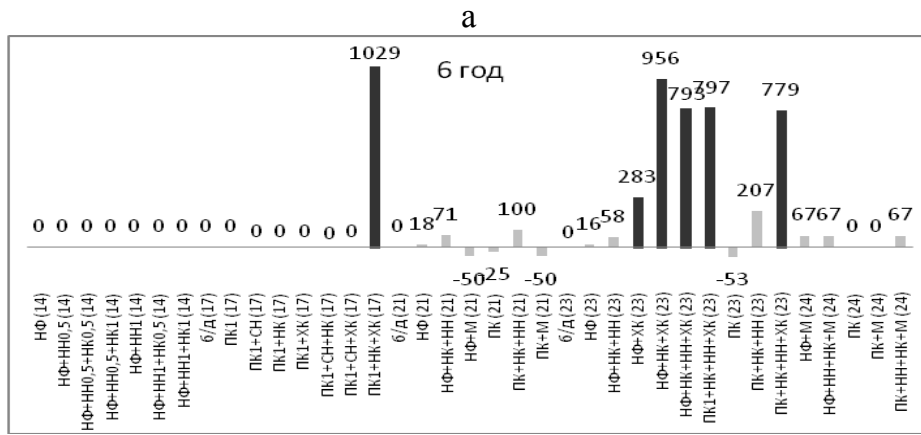
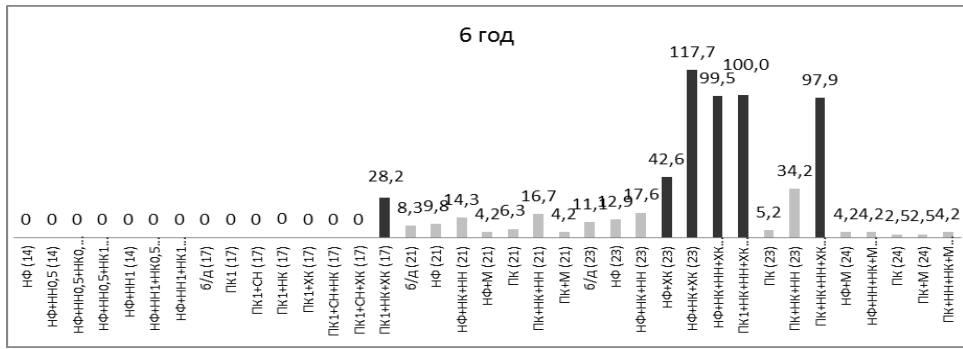


Рис. 1 – Міцність на стиск цементного каменю R , кгс/см² (а) і зміна міцності відносно контролю (каменю без добавок або тільки з суперпластифікатором), % (б) після 6 годин природного твердіння. Більш темним кольором виділені добавки, що містять хлорид кальцію

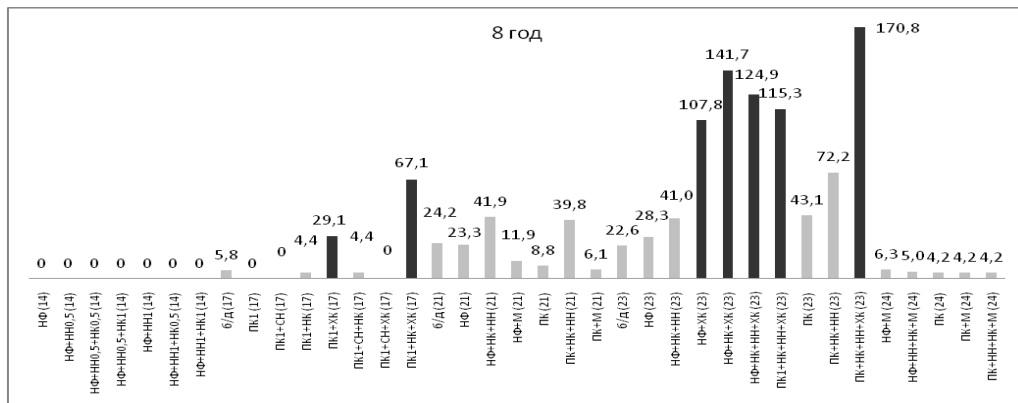


Рис. 2 – Міцність на стиск цементного каменю R , кгс/см² і зміна міцності відносно контролю (каменю без добавок або тільки з суперпластифікатором)

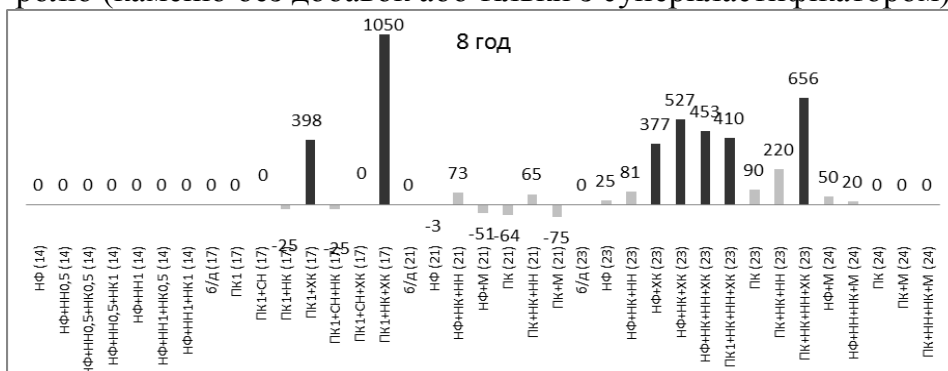
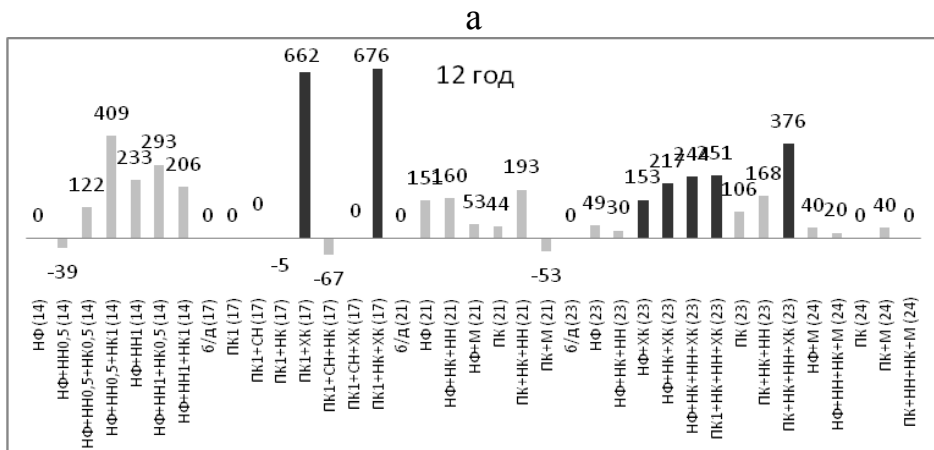
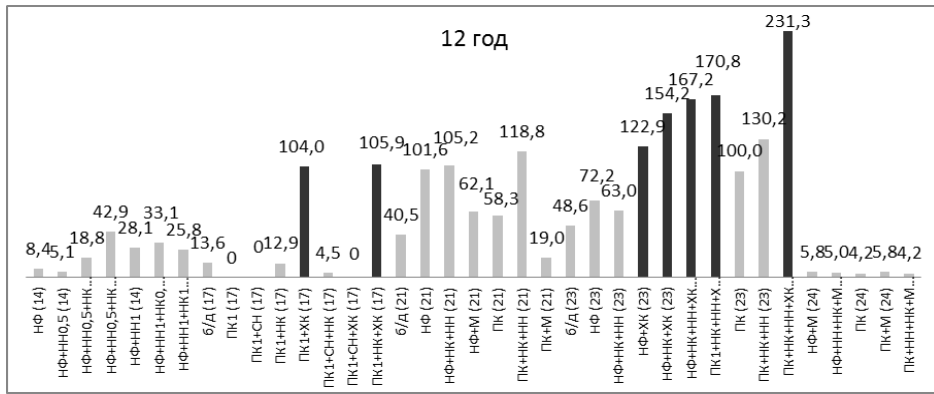


Рис. 3 - Міцність на стиск цементного каменю R , кгс/см² (після 8 годин природного твердіння). Більш темним кольором виділені добавки, що містять хлорид кальцію



б

Рис. 4 – Міцність на стиск цементного каменю і зміна міцності відносно контролю: *a* – міцність на стиск цементного каменю R , кг/см², *б* – зміна міцності відносно контролю (каменю без добавок або тільки з суперпластифікатором), % після 12 годин природного твердіння. Більш темним кольором виділені добавки, що містять хлорид кальцію

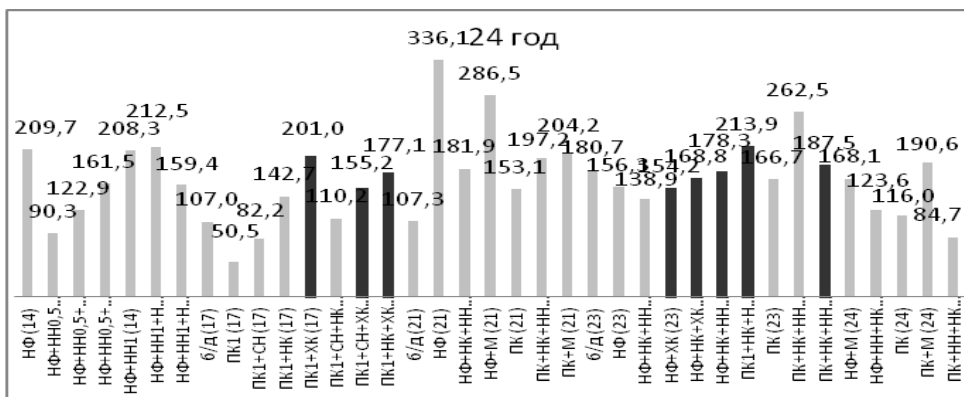
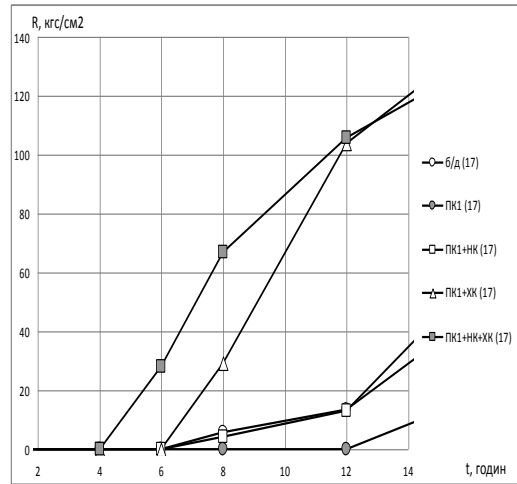
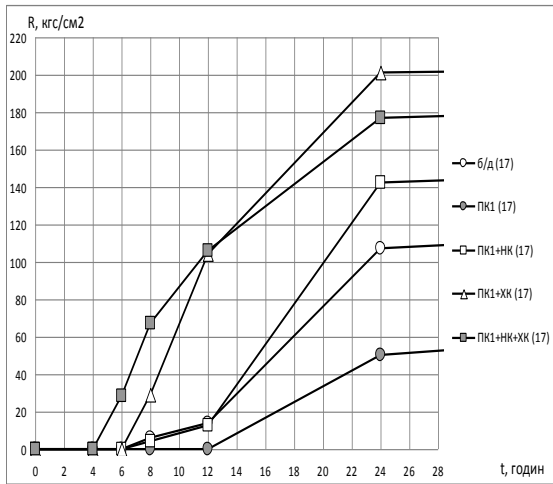


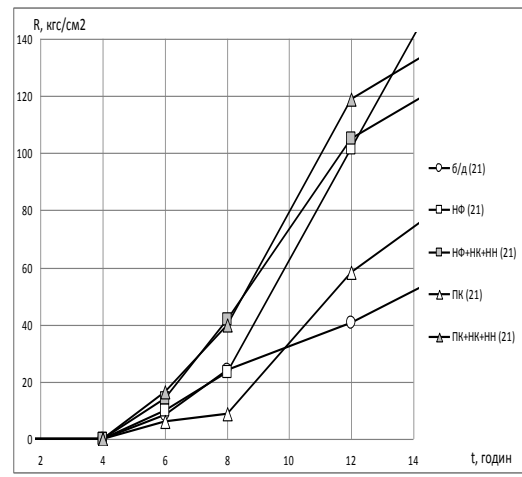
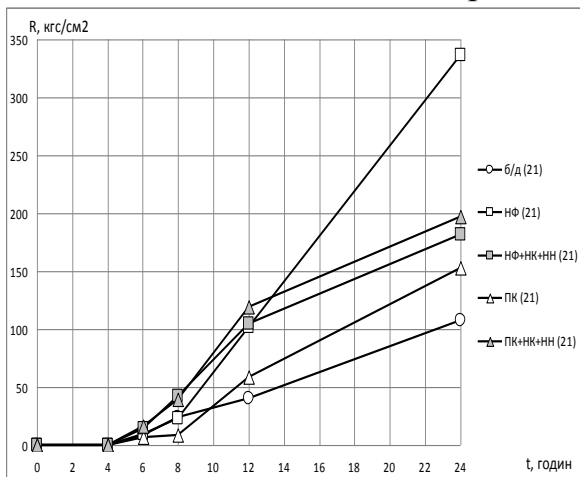
Рис. 5 – Міцність на стиск цементного каменю і зміна міцності відносно контролю: *a* – міцність на стиск цементного каменю R , кг/см², *б* – зміна міцності відносно контролю (каменю без добавок або тільки з суперпластифікатором), % після 24 годин природного твердіння. Більш темним кольором виділені добавки, що містять хлорид кальцію



а

б

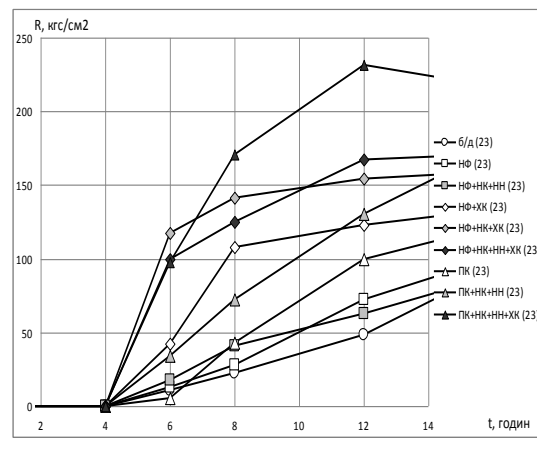
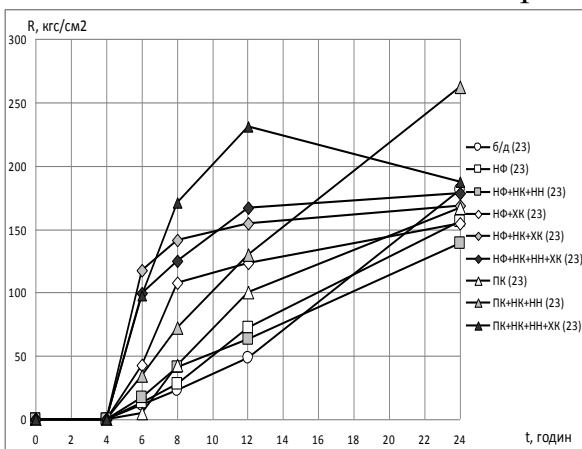
Рис. 6 – Кінетика набору міцності цементним каменем з добавками за температури 17°C за різні інтервали часу: а – в інтервалі часу 0–28 год, б – в інтервалі часу 2–14 год



а

б

Рис. 7 – Кінетика набору міцності цементним каменем з добавками за температури 21°C за різні інтервали часу: а – в інтервалі часу 0–24 год, б – в інтервалі часу 2–14 год



а

б

Рис. 8 – Кінетика набору міцності цементним каменем з добавками за температури 23°C за різні інтервали часу: а – в інтервалі часу 0–24 год, б – в інтервалі часу 2–14 год

Максимальний ефект прискорення в ранні терміни твердіння – 6–8 годин (до 10 разів) виявили добавки, що містять суперпластифікатор нафталінформальдегідного або полікарбоксилатного типу і хлорид кальцію, особливо спільно з нітратом кальцію та нітритом натрію.

Менший, але помітний ефект прискорення в ранні терміни твердіння – 6–8 годин (понад 2 рази) виявили комплексні добавки, що містять суперпластифікатор нафталінформальдегідного або полікарбоксилатного типу і нітрат кальцію та нітрит натрію.

Ефект прискорення у ранні терміни твердіння – 6–8 годин зі зниженням температури, особливо нижче 20°C, зменшується. За температури 14°C ефект прискорення практично не відзначається для всіх досліджених добавок. За температури 17°C ефект прискорення відзначається лише для комплексних добавок, що містять хлорид кальцію. За температури 21–23°C ефект прискорення відзначається для комплексних добавок, що містять хлорид кальцію, а також нітрат кальцію та/або нітрит натрію без хлориду кальцію.

Ефект прискорення у термін твердіння 12 год відзначається для всіх добавок, що містять хлорид кальцію, нітрат кальцію і нітрит натрію. Ефект прискорення у 24 год може відзначатись або не відзначатись, що свідчить про вирівнювання міцності цементного каменю без добавок і з добавками в терміни твердіння 1 доба та/або більше. Отже, застосування добавок є доцільним для отримання передаточної міцності через 6–12 годин твердіння.

Найбільший ефект прискорення має хлорид кальцію, проте через можливий корозійний вплив на арматуру чинні норми забороняють застосовувати його для таких конструкцій, як залізобетонні шпали. У [15] доведено, що хлористий кальцій у помірній кількості (не більше 1 % від маси цементу) повністю зв'язується у продуктах гідратації і в щільних бетонах високих класів за міцністю не спричиняє корозійного впливу на арматуру і зниження питомого електричного опору бетону. У разі заміни для особливо щільних бетонів повної заборони обмеженням кількості хлориду кальцію з контролем його впливу на питомий електричний опір бетону цю добавку доцільно застосувати для отримання безпропарювальних режимів твердіння шпал.

Нітрит кальцію є більш прийнятним, ніж нітрит натрію через корозійний вплив солей натрію на бетони з реакційно здатними заповнювачами. Проте на час проведення досліджень нітрит кальцію був відсутній на ринку України. У разі отримання економічно доцільних складів бетону з добавкою нітриту натрію його бажано замінювати нітритом кальцію імпортного виробництва.

Висновки. В результаті експериментальних досліджень встановлено кінетику набору міцності цементного каменю з добавками суперпластифікаторів і прискорювачів твердіння за різних температур.

Для подальших досліджень і розробки складів бетону для безпропарювальних і малопрогрівних режимів твердіння шпал обрано комплексні добавки у складі суперпластифікаторів нафталінформальдегідного та полікарбоксилатного типу і прискорювачів твердіння нітрату кальцію і нітриту кальцію (натрію).

Список літератури: 1. Проведення досліджень з використання хімічних добавок для зниження енергоємності виробництва залізобетонних шпал і розробка ДСТУ на шпали залізобетонні попередньо напружені для залізниць колії 1520 і 1435 мм. Звіт з НДР [Текст] / УкрДАЗТ; наук. керівник

А. А. Плугін; виконавці: *А. М. Плугін, О. А. Калінін, О. В. Романенко* [та ін.] – Харків, 2014. – ДР № 0114U006551. – Етап 1. – 34 с.; Етап 2. – 259 с. **2.** ДБН А.3.1-7-96 Виробництво бетонних та залізобетонних виробів [Текст] / Затв. Держкоммістобудування України 24.12.1996. – Київ: Укрархбудінформ, 1997. – 40 с. **3.** Виробництво бетонних та залізобетонних виробів: Посібник до ДБН А.3.1-7-96 [Текст] / Затв. Наук. радою НДІБВ 15.12.1995. – Київ: Укрархбудінформ, 1998. – 94 с. **4.** *Миронов, С. А.* Ускорение твердения бетона [Текст] / *С. А. Миронов, Л. А. Малинина.* – Москва: Стройиздат, 1964. – 347 с. **5.** *Баженов, Ю. М.* Технология бетона [Текст]: Учебное пособие / *Ю. М. Баженов.* – Москва: Высшая школа, 1987. – 415 с. **6.** *Волянський, О. А.* Технологія бетонних і залізобетонних конструкцій. Т.1. Технологія бетону [Текст]: Навчальний посібник / *О. А. Волянський.* – Київ: Вища школа, 1994. – 271 с. **7.** *Баженов, Ю.М.* Пути развития технологии бетона [Текст] / *Ю. М. Баженов* // Сборник научных трудов института строительства и архитектуры. – Москва: МГСУ, 2009. – С.13–17. **8.** *Рамачандран, В. С.* Добавки в бетон [Текст] / *В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди* [и др.]. – Москва: Стройиздат, 1988. – 576 с. **9.** *Рашинов, В. Б.* Добавки в бетон [Текст] / *В. Б. Рашинов, Т. И. Розенберг.* – Москва: Стройиздат, 1989. – 188 с. **10.** *Батраков, В. Г.* Модифицированные бетоны. Теория и практика [Текст] / *В. Г. Батраков.* – Москва: Стройиздат, 1998. – 768 с. **11.** *Ушерова-Маршак, А. В.* Химические и минеральные добавки в бетон [Текст] / Под ред. *А. В. Ушерова-Маршак.* – Харьков: Колорит, 2005. – 280 с. **12.** *Дворкін, Л. Й.* Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах [Текст] / *Л. Й. Дворкін, Н. В. Лушнікова, Р. Ф. Рунова, В. В. Троян.* – Київ: КНУБА, 2007. – 216 с. **13.** *Плугін, А. Н.* Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. [Текст] / *А. Н. Плугін, А. А. Плугін, О. А. Калинин* [и др.]; под. ред. *А. Н. Плуцина.* – Киев: Наукова думка. – Т.1. – 2011. – 331 с.; Т.2. – 2012. – 224 с.; Т.3. – 2012. – 288 с. **14.** *Шумик, Д. В.* Суперпластифицированная цементно-водная композиция для ремонта горных тоннелей [Текст]: Дисс... к.т.н.: 05.23.05 / *Д. В. Шумик.* – Харьков: ХарГАЖТ, 2001. – 231 с. **15.** *Романенко, А. В.* Особобыстротвердеющий безпропарочный бетон для изготовления шпал без тепловлажностной обработки [Текст]: Дисс... к.т.н.: 05.23.05 / *О. В. Романенко.* – Харьков: УкрГАЖТ, 2012. – 241 с.

Bibliography (transliterated): **1.** *Plugin, A. A., Plugin, A. N., Kalinin, O. A., Romanenko, O. V., et al* (2014). Research of the use of chemical additives for reduce the energy intensity of production of concrete sleepers and the development standart of rainforced concrete sleepers for railway track 1520 and 1435 mm: Report of research work. State reestratoon No 0114U006551. Kharkov, UkrSART. Stage 1, 34 pp. Stage 2, 259. **2.** SBN A.3.1-7-96 (State building norm) Production of concrete and concrete products. Approved 24.12.1996. Kiiiv, Ukrarkhbudininform, 1997, 40. **3.** Production of concrete and concrete products: Guide to the SBN A.3.1-7-96 (1998). Approved 15.12.1995. Kiiiv, Ukrarkhbudininform, 94. **4.** *Myronov, S. A., Malynyna, L. A.* (1964). Acceleration of concrete hardening. Moscow, Strojyzdat, 347. **5.** *Bazhenov, Ju. M.* (1987). Concrete technology. Moscow, Vysshaja shkola, 415. **6.** *Volians'kyj, O. A.* (1994). The technology of concrete and reinforced concrete structures. Vol 1. Concrete Technology. Kiiiv, Vyscha shkola, 271. **7.** *Bazhenov, Yu. M.* (2009) The Way of concrete technology. The collection of scientific works of the Institute of Construction and Architecture. Moscow, MSBU, pp.13-17. [in Russian]. **8.** *Ramachsndran, V. S.* et al. (1984). Concrete admixtures handbook. Properties, science and technology Additives to concrete. Park Ridge, New Jersey, Noyes Publications. **9.** *Ratinov, V. B., Rosenberg, T. I.* (1989). Additives to concrete. Moscow, Strojizdat, 188. **10.** *Batratkov, V. H.* (1998). Modified concrete. Theory and practice. Moscow, Strojyzdat, 768. **11.** *Usherov-Marshak, A. V.* (2005). Chemical and mineral additives in concrete. Kharkiv, Kolorit, 280. **12.** *Dvorkin, L. I., Lushnikova, N. V., Runova, R. F., Troian, V. V.* (2007). Metakaoline in building mortars and concretes. Kiiiv, KNUBA, 216. **13.** *Plugin, A. N., Plugin, A. A., Kalinin, O. A., et al.* (2011, 2012) Fundamentals of the theory of hardening, strength, destruction and durability of portland cement, concrete and construction of these. Monograph 3 vols. Kiiiv, Naukova dumka. Vol.1, 331 pp. Vol.2, 224 pp. Vol.3, 288. **14.** *Shumyk, D. V.* (2001). Superplasticized cement-aqueous composition for repairing mountain tunnels. Dissert. of cand. techn. sc. degree. Kharkiv, 231. **15.** *Romanenko, A. V.* (2012) Very fast hardening without steaming concrete for manufacturing concrete sleepers without heat and humidity treatment. Dissert. of cand. techn. sc. degree. Kharkiv, 241.

Надійшла (received) 27.04.2015