

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Коваленко Юрій Олексійович

УДК 666.9.03; 666.942; 666.942.4/.7; 666.946.4

ДИСЕРТАЦІЯ

**Корозійна стійкість цементних сухих сумішей з карбонатними і органічними
добавками**

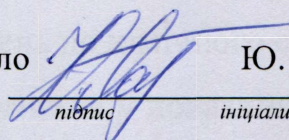
161 хімічні технології та інженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і
текстів

інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Ю. О. Коваленко

підпис

ініціали та прізвище дисертанта

Науковий керівник Токарчук Володимир Володимирович, доцент, кандидат технічних
наук, доцент кафедри ХТКМ

Київ – 2022

АНОТАЦІЯ

Коваленко Ю. О. Корозійна стійкість цементних сухих сумішей з карбонатними і органічними добавками. – Кваліфікаційна праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 хімічні технології та інженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Хіміко-технологічний факультет, Київ, 2022.

Дисертація присвячена вивченню впливу на властивості сухих будівельних сумішей модифікуючих добавок та карбонатних наповнювачів. Було досліджено стійкість цементної матриці, з відповідними добавками, в агресивних середовищах. Вперше, з використанням камери сольового туману, проводилося випробування впливу агресивного середовища безпосередньо на стійкість модифікованої цементної матриці карбонатними наповнювачами, водоутримуючими реагентами та різними видами полімерних порошків. Встановлено, що ефіри целюлози різних в'язкостей та інші полімерні редисперговані порошки, по різному впливають на стійкість будівельних розчинів до впливу агресивного середовища.

Визначено основні реологічні та фізико-механічні показники впливу карбонатних наповнювачів, хімічних та полімерних редиспергованих порошків на цементну матрицю.

При вивченні вихідних параметрів сумішей з використанням карбонатів, виявлено, що при низькому вмісті вапняку, збільшується міцність цементів на 28 добу, в той час як при використанні крейди марочна міцність сумішей є меншою. Рентгенографічним аналізом підтверджено подібність крейди та вапняку, що викреслює імовірність впливу додаткових включень до хімічного складу сировини у показниках міцності. Таким чином, отримана різниця у показниках залежить від вихідних характеристик добавки, котра додається до суміші, а саме: тонини помолу, вологість, форма часток, тощо.

За характером дії метил гідроксиетил целюлози, міцність сумішей на стиск зменшується при збільшенні як вмісту їх у сумішах так і в'язкості самих ефірів

целюлози. Ефіри низької та середньої в'язкості зменшуються міцність при вмісті 0,75 мас. % добавки, що складає 40 %, в той час як максимальне зменшення міцності для ефірів високої в'язкості становить – 60 %. Ефіри високої в'язкості збільшують водопоглинання сумішей при збільшенні їх вмісту у системі від 2 % до 6 %. Такий характер дії водоутримуючої добавки призводить до значної втрати як ранньої, так і марочної міцності сумішей. Ефіри середньої та низької в'язкості мають менший вплив на міцність, що, у свою чергу, показує їх більшу ефективність при застосуванні у цементних сумішах.

Форміат кальцію та редисперговані порошки при низькому вмісті низькому вмісті у будівельних сумішах зменшують міцність сумішей на 9 – 15 %% в порівнянні до контрольних складів. При цьому значення міцності для отриманих сумішей залишається в межах цементних сумішей марки 500 (42,5 – 50 МПа на стиск). При цьому, вже більші концентрації (від 3 до 5 мас. % добавки у сухих сумішах) знижують міцність сумішей до значень марки 400. Через що, можна стверджувати, що при подальшому твердненні сумішей марочна міцність лишатиметься в межах значень, що були отримані на 28 добу тверднення за умови, що не відбуватиметься деструкційного впливу на вироби.

При дії агресивного середовища, за допомогою камери сольового туману «КСТ-1», на зразки розчинів будівельних сумішей, визначено вплив карбонатних наповнювачів, хімічних та полімерних редиспергованих порошоків на стійкість та довговічність цементної матриці.

Визначено, що карбонатні наповнювачі та полімерні редисперговані порошки мають різний вплив на стійкість будівельних розчинів під впливом агресивного середовища.

При впливі агресивних середовищ на суміші з карбонатним наповнювачем, визначено, що найбільшу агресивність має розчин морської води, який містить в собі, як сульфати так і іони магнію. Даний набір сполук призводить до значної втрати міцності цементів від 20 і аж до 50 % у порівнянні із зразками, які зберігалися у водопровідній воді. Показовий вплив на стійкість зразків з цементно-вапняковою сумішами можливо побачити у зразках з вмістом карбонатного

компоненту до 30 - 40 %. Втрата міцності в порівнянні до контрольних зразків у даному середовищі морської води 6 – 10 %. В цілому використання крейди призводить до утворення більш щільних структур каменю, що у свою чергу перешкоджає проникненню та вимиванню сполук при дії агресивних розчинів.

Встановлено, що ефіри целюлози низької в'язкості за низьких концентрацій проявляють здатність до зменшення руйнуючого впливу сульфат-іонних середовищ на стійкість цементних сумішей у віці зразків 196 діб (з яких, 168 діб зразки перебували у агресивному середовищі). Це передбачено відносною інертністю утворених полімерних плівок у матриці цементної суміші. За низької концентрації (0,25 мас. %) етил гідроксиметил целюлози, відбувається сповільнення процесів руйнації та відбувається збільшення відносної довговічності цементної суміші при дії руйнуючого середовища на 5 – 10 %. При використанні 0,5 мас. % і більше добавки, відбувається сильне згущення суміші. Це призводить до утворення пустот, тим самим збільшуючи проникність агресивного середовища і відповідно сильніше зменшуючи стійкість сумішей.

Форміат кальцію (FormiateCa), так само як і вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400), можуть виступати у якості антикорозійних добавок за рахунок низьких втрат у міцності зразків та, відповідно, відсутності характерних деформацій на зразках. Добавка Neolith 6700 проявляє значну стабільність до 5 мас. % добавки у суміші на 168 добу витримки у агресивних середовищах. При цьому використання вініл ацетату/версатату (Neolith 4400) має більш позитивний характер дії на суміш при впливі агресивного середовища. Так, при тривалому перебуванні у кальцій-сульфатному середовищі, при вмісті у суміші 1 % та 5 % вініл-ацетату/версатату, втрата міцності складає 4 – 10 МПа, в той час як в розчині натрій сульфату відбувався приріст міцності на 2 – 6 МПа в порівнянні до контрольного чистого цементного розчину.

При дослідженні загального характеру впливу добавок визначенно неоднорідність характеру зміни міцності по всьому періоду дослідження дії агресивних середовищ на стійкість сумішей. В періоді початкового впливу сульфатіонних середовищ спостерігалось значне падіння міцності. Дане падіння

міцності є характерним явищем вимивання малорозчинних сполук з товщі каменю та утворенням пустот, що призводять до зменшення механічної міцності. Про те, вже у другій половині дослідження, в деяких сумішах відбувався приріст міцності, що може бути аргументоване як впливом дії добавок. У випадку приросту міцності сумішей з вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400), це пояснюється відносною гідрофобністю та стійкістю версататної групи.

Методом електронної мікроскопії визначено структуру після тверднення сумішей при нормальних умовах на 28 добу та 196 добу після дії агресивних середовищ на модифіковані суміші.

Методом ІЧ-спектроскопії вивчено вплив та визначено поведінку полімерних добавок при безпосередній дії лужного середовища.

При визначенні структури цементної матриці до та після дії агресивного середовища, та аналізуючи данні отримані з ІЧ-спектрів, підтверджена відносна інертність для ефірів целюлози до дії як агресивного середовища так і до лужного. При цьому, версатат та вініл-акриловий сополімер з лужним середовищем взаємодіють. Це видно з наявних характерних піків коливань, що відповідають утворенням піків коливань відповідних зв'язків отриманих при знятті ІЧ-спектрів.

На основі отриманих даних спроектовано рецептуру комплексної добавки «ANTICOR 1Var» та досліджено її вплив з порівнянням до однієї з типових протикорозійних добавок, що застосовується у виробництві будівельних сумішей – $Al_2(SO_4)_3$. Ефективність розробленої добавки полягає у сповільненні процесів втрати міцності при довготривалому перебуванні цементних виробів у агресивних середовищах. аналогічно до впливу $Al_2(SO_4)_3$.

Доведено, що застосування комбінації добавок з наповнювачем призводить до зменшення впливу агресивного середовища у пізні експлуатаційні строки. При цьому, при подальшій експлуатації виробів з цементних в'язучих, або зменшення дії агресивного середовища на розчини, відбувається часткове відновлення міцності розчинів. На основі отриманих результатів розроблено комбіновану добавку та розроблено проект технологічного регламенту.

Ключові слова: портландцемент, сухі будівельні суміші, корозійна стійкість, сульфатостійкість, карбонат кальцію, модифікуючі полімерні добавки, органо-мінеральний композит

Список публікацій здобувача:

Статті:

1. Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., & Poliuha, V. (2020). *The effect of methyl hydroxyethyl cellulose on the cement matrix properties*. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3(6), 105. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А». Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. **ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061)** DOI: 10.15587/1729-4061.2020.205347 *Особистий внесок здобувача: проведення фізико-механічних та реологічних випробувань з модифікованими цементними сумішами з використання ефірів целюлози.*

За даними Scimago Journal & Country Rank належить до квартиля Q3 (2020): <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100450083&tip=sid&clean=0>

2. Kovalenko, Y., Klymenko, A., Tokarchuk, V., & Sviderskyi, V. (2020). *Effect of sulfate ion environment on physical and mechanical durability of cement products modified by cellulose ethers*. Technology audit and production reserves, 6(1), 56. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «Б». **ISSN 2664-9969 (E-ISSN 2706-5448)** DOI: 10.15587/2706-5448.2020.218410 *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань з дослідження впливу агресивних середовищ на довговічність і стійкість модифікованих цементних сумішей з використання ефірів целюлози.*

3. Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., Kovalenko S., Vasykevych O. (2022). *Detection of influence of redispersable polymers on cement matrix properties*. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4(118), p. 38-45. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А». Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. **ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061)** DOI: 10.15587/1729-4061.2022.262438 *Особистий внесок здобувача: проведення фізико-*

механічних та реологічних випробувань з модифікованими цементними сумішами з використанням вініл-ацетату/версатату, вініл-акрилового сополімеру та форміату кальцію.

За даними Scimago Journal & Country Rank належить до квартиля Q2:
<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100450083&tip=sid&clean=0>

Публікації у виданнях, що цитуються у інших наукометричних базах:

4. Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., & Mazurok, P. (2018). Influence of mineral additives on corrosion resistance of grouting mortars. *PARADIGM OF KNOWLEDGE*, 3(29) ISSN **2520-7474** (E-ISSN **2701-8938**) DOI 10.26886/2520-7474.3(29)2018.2 *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань з дослідження впливу агресивних середовищ на довговічність і стійкість модифікованих цементних сумішей з використання карбонатів кальцію.*

5. Коваленко, Ю. О., Токарчук, В. В. (2018). Корозійна стійкість цементів з карбонатними добавками. *Міжнародний науковий журнал Науковий огляд*, 4(47), 39-48. ISSN **2311-4509** (E-ISSN **2311-4517**) *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань з дослідження впливу агресивних середовищ на довговічність і стійкість модифікованих цементних сумішей з використання карбонатів кальцію.*

6. Kovalenko, Y., & Tokarchuk, V. (2020) "Corrosion stability of cement material modified by cellulose ether." *Physical-chemical mechanics of materials, Special issue "Problems of corrosion and corrosion protection of structural materials «CORROSION 2020»"* №13, p. 151-154. ISSN **0430-6252** *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань з дослідження впливу агресивних середовищ на довговічність і стійкість модифікованих цементних сумішей з використання ефірів целюлози.*

Тези доповідей:

7. Коваленко Ю. (2020). Вплив в'язкості ефіру целюлози на водоутримувальну здатність цементної матриці. *VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. К.: НТУУ*

«КПІ ім. Ігор Сікорського». Особистий внесок здобувача: проведення реологічних випробувань з модифікованими цементними сумішами з використання ефірів целюлози.

8. Y. Kovalenko, V. Tokarchuk (2021). Influence Of Carbonate Component On The Properties Of Dry Building Mixes. *V Міжнародна практично-наукова конференція «Science, Innovations And Education: Problems And Prospects».* 8-10 грудня 2021 року в м. Токіо, Японія. Особистий внесок здобувача: проведення випробувань з дослідження фізико-механічних та реологічних властивостей модифікованих цементних сумішей з використання карбонатів кальцію.

ABSTRACT

Kovalenko Yu. O. Corrosion resistance of cement dry mixes with carbonate and organic additives. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 chemical technologies and engineering. - National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Faculty of Chemistry and Technology, Kyiv, 2022.

The dissertation is devoted to the study of the influence of modifying additives and carbonate fillers on the properties of dry construction mixtures. The stability of the cement matrix, with appropriate additives, in aggressive environments was investigated. For the first time, using a salt fog chamber, the impact of an aggressive environment directly on the stability of a modified cement matrix with carbonate fillers, water-retaining reagents, and various types of polymer powders was tested. It was established that cellulose ethers of different viscosities and other polymer redispersed powders have different effects on the resistance of construction mortars to aggressive environments.

The main rheological and physico-mechanical indicators of the influence of carbonate fillers, chemical and polymer redispersed powders on the cement matrix were determined.

When studying the initial parameters of mixtures using carbonates, it was found that with a low content of limestone, the 28-day strength of cements increases, while when chalk is used, the grade strength of the mixtures is lower. X-ray analysis confirmed the similarity of chalk and limestone, which points out the possibility of the influence of additional inclusions on the chemical composition of raw materials in terms of strength. Thus, the obtained difference in indicators depends on the initial characteristics of the additive that is added to the mixture, namely: grinding tones, moisture, particle shape, etc.

According to the nature of the action of methyl hydroxyethyl cellulose, the compressive strength of the mixtures decreases with an increase in both their content in the mixtures and the viscosity of the cellulose ethers themselves. Ethers of low and medium viscosity decrease in strength with a content of 0.75 wt. % additive, which is 40%, while the maximum reduction in strength for high-viscosity esters is 60%. Ethers

of high viscosity increase the water absorption of mixtures when their content in the system is increased from 2% to 6%. This nature of the action of the water-retaining additive leads to a significant loss of both early and vintage strength of the mixtures. Medium and low viscosity esters have less effect on strength, which in turn shows their greater effectiveness when used in cementitious mixtures.

Calcium formate and redispersed powders at low content in construction mixes reduce the strength of mixes by 9-15%% compared to control compositions. At the same time, the strength value for the obtained mixtures remains within the limits of cement mixtures of brand 500 (42.5 - 50 MPa per compression). At the same time, already higher concentrations (from 3 to 5 wt.% of additives in dry mixtures) reduce the strength of the mixtures to the values of grade 400. Because of this, it can be argued that upon further hardening of the mixtures, the grade strength will remain within the limits of the values obtained at 28 day of hardening, provided that there is no destructive effect on the products.

In the case of an aggressive environment, the effect of carbonate fillers, chemical and polymer redispersed powders on the stability and durability of the cement matrix was determined using the "KST-1" salt fog camera on samples of construction mixture solutions.

It was determined that carbonate fillers and polymer redispersed powders have different effects on the stability of construction mortars under the influence of an aggressive environment.

When the mixture with carbonate filler is affected by aggressive environments, it was determined that the seawater solution, which contains both sulfates and magnesium ions, has the greatest aggressiveness. This set of compounds leads to a significant loss of strength of cements from 20 to 50% compared to samples stored in tap water. A demonstrable effect on the stability of samples with cement-limestone mixtures can be seen in samples with a carbonate component content of up to 30 - 40%. Loss of strength compared to control samples in this seawater environment is 6-10%. In general, the use of chalk leads to the formation of more dense stone structures, which in turn prevents the penetration and washing out of compounds under the action of aggressive solutions.

It was established that cellulose ethers of low viscosity at low concentrations show the ability to reduce the destructive effect of sulfate-ion environments on the stability of cement mixtures at the age of samples of 196 days (of which 168 days the samples were in an aggressive environment). This is provided by the relative inertness of the formed polymer films in the matrix of the cement mixture. At low concentrations (0.25 wt. %) of ethyl hydroxymethyl cellulose, the destruction processes slow down and the relative durability of the cement mixture increases by 5-10% under the action of the destructive environment. When using 0.5 wt. % and more additives, the mixture thickens strongly. This leads to the formation of voids, thereby increasing the permeability of the aggressive environment and, accordingly, reducing the stability of the mixtures more strongly.

Calcium formate (FormiateCa), as well as vinyl acetate/versatate (Neolith 4400), can act as anti-corrosion additives due to low losses in the strength of the samples and, accordingly, the absence of characteristic deformations on the samples. Additive Neolith 6700 shows significant stability up to 5 wt. % additives in the mixture for 168 days of aging in aggressive environments. At the same time, the use of vinyl acetate/versatate (Neolith 4400) has a more positive effect on the mixture under the influence of an aggressive environment. Thus, with a long stay in a calcium sulfate environment, with a mixture containing 1% and 5% vinyl acetate/versatate, the strength loss is 4-10 MPa, while in the sodium sulfate solution there was an increase in strength by 2-6 MPa compared to the control pure cement mortar.

When studying the general nature of the influence of additives, the heterogeneity of the nature of the change in strength over the entire period of studying the effect of aggressive environments on the stability of mixtures was determined. During the period of initial exposure to sulfation environments, a significant drop in strength was observed. This decrease in strength is a characteristic phenomenon of the leaching of poorly soluble compounds from the stone layer and the formation of voids, which lead to a decrease in mechanical strength. About that, already in the second half of the study, in some mixtures there was an increase in strength, which can be argued as the effect of additives. In the case of increased strength of vinyl acetate/versatate mixtures (Neolith 4400), this is explained by the relative hydrophobicity and stability of the versatate group.

The structure after hardening of the mixtures under normal conditions for 28 days and 196 days after the action of aggressive environments on the modified mixtures was determined by the method of electron microscopy.

The influence of polymer additives under the direct action of an alkaline environment was studied and determined by the method of IR spectroscopy.

When determining the structure of the cement matrix before and after the action of an aggressive environment, and analyzing the data obtained from IR spectra, the relative inertness of cellulose ethers to the action of both aggressive and alkaline environments was confirmed. At the same time, versatate and vinyl-acrylic copolymer interact with an alkaline environment. This can be seen from the characteristic peaks of oscillations, which correspond to the formation of peaks of oscillations of the corresponding bonds obtained during the recording of IR spectra.

On the basis of the obtained data, the formulation of the complex additive "ANTICOR 1Var" was designed and its effect was investigated in comparison with one of the typical anti-corrosion additives used in the production of construction mixtures – $Al_2(SO_4)_3$. The effectiveness of the developed additive consists in slowing down the processes of loss of strength during long-term stay of cement products in aggressive environments, similar to the influence of $Al_2(SO_4)_3$.

It has been proven that the use of a combination of additives with a filler leads to a reduction in the impact of an aggressive environment in the late operational period. At the same time, during the further operation of products made of cement binders, or the reduction of the effect of an aggressive environment on solutions, a partial recovery of the strength of solutions occurs. Based on the obtained results, a combined supplement was developed and a draft technological regulation was developed.

Key words: Portland cement, dry construction mixtures, corrosion resistance, sulfate resistance, calcium carbonate, modifying polymer additives, organo-mineral composite

Зміст

	стр.
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	21
1.1. Компонентний склад та класифікація сухих будівельних сумішей (СБС)	21
1.2. Характеристики компонентів СБС та особливості механізмів тверднення виробів на їх основі	27
1.3. Вплив агресивних середовищ на вироби з цементних сухих сумішей. Корозія цементного каменю	33
Висновки до 1 розділу	42
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	46
2.1. Матеріали для проведення досліджень	46
2.2. Методи дослідження	49
Висновки до 2 розділу	59
РОЗДІЛ 3 ДІЯ КАРБОНАТІВ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ЦЕМЕНТНІ СУХІ СУМІШІ	61
3.1. Характеристики цементних сумішей для проведення досліджень	61
3.2. Вплив добавок на фізико-механічні характеристики цементних сухих сумішей	62
Висновки до 3 розділу	74
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АГРЕСИВНОГО СЕРЕДОВИЩА НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ЦЕМЕНТНИХ СУХИХ СУМІШЕЙ	78
4.1. Вплив добавок на корозійну стійкість будівельних сумішей	78

4.2. ІЧ аналіз стійкості добавок органічного походження до дії агресивного середовища	112
4.3. Дослідження цементних сухих сумішей сумішей з використанням антикорозійного агенту та комплексної добавки	116
Висновки до 4 розділу	121
ВИСНОВКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	128
ДОДАТКИ	140

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

На даному етапі розвитку суспільства все більшу популярність знаходять сухі будівельні суміші. За період з 2018 по 2021 рік виробничий об'єм світового ринку сухих будівельних сумішей сягав понад 298 кілотонн. Прогнозовані об'єми їх виробництва, на період з 2022 по 2027 рік, будуть збільшуватися на 5 % щороку за рахунок розширення їх сфери використання[1, 6, 98]. Якість обраної суміші визначається її характером впродовж тривалого періоду зберігати свої властивості - тобто довговічність. Основним фактором впливу на даний показник є стійкість виробів до агресивних середовищ або корозія цементу [54, 57, 58]. Переважна більшість досліджень, які присвячені цій темі, розглядають здебільшого короткотривалий вплив агресивних середовищ як на властивості і, що найважливіше, на довговічність будівельних розчинів на основі сухих сумішей. Особливо це на часі, оскільки все частіше постає питання, щодо застосування сумішей для ремонту конструкцій та споруд, що піддані впливу агресивного середовища.

Основним матеріалом, що піддається впливу агресивних середовищ є цемент та його складові. Чинниками зниження конструкційної довговічності матеріалів на основі даного в'язучого є дія сульфатвмісних середовищ, котрі й руйнують матеріал за рахунок протікання хімічних реакцій з мінералами цементу [68 – 94].

У виробництві сухих будівельних сумішей поширене використання карбонатних мінеральних наповнювачів та хімічних модифікуючих добавок органічного походження а саме: ефірів целюлози для водоутримання та редиспергованих добавок форміату кальцію та сополімерів версатату та акрилатів [1, 4, 5 – 7, 98].

Саме тому досліджувався вплив даних компонентів на стійкість сумішей до агресивних середовищ

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано за програми ініціативної НДР у рамках прикладних досліджень і розробок за темою «Вплив водоутримуючих та редиспергованих добавок на властивості цементної матриці» (№ держ. реєстрації 0121U113295).

Мета і задачі дослідження

Метою роботи є вивчення впливу мінеральних наповнювачів, а саме карбонатних, і модифікуючих хімічних добавок органічного походження на стійкість цементної матриці сухих будівельних сумішей до впливу агресивних сульфат-іонних середовищ.

Основними задачами досягнення мети є:

- аналіз літературних джерел, щодо дії добавок та видів впливу агресивних середовищ;
- вивчення існуючих методів визначення стійкості до агресивних середовищ в'язучих на основі цементу;
- дослідження впливу модифікуючих добавок та наповнювачів на основні показники реологічних та фізико-механічних характеристик сумішей;
- визначення впливу добавок на довговічність сумішей за нормальних умов експлуатації виробів та дослідження впливу агресивного іон-сульфатного середовища впродовж тривалого періоду та дію лужного середовища на стійкість органічних добавок;
- розробка комплексної модифікуючої добавки на основі отриманих даних та визначення її ефективності щодо надання корозійної стійкості СБС.

Об'єкт дослідження – вплив мінеральних добавок крейди та вапняку, модифікуючих добавок ефірів целюлози та редиспергованих порошків в суміші з цементним в'язучим, на стійкість до агресивних середовищ.

Предмет дослідження – характер дії добавок на: строки тужавлення, водоутримання, нормальну густоту, набір міцності, та характер впливу на довговічність та стійкість при дії агресивних середовищ.

Методи дослідження

Нормальну густоту та строки тужавлення визначали на стандартизованому приладі Віка для усіх дослідних сумішей. Визначення водоутримувальної здатності матеріалу визначали методом гравітаційного фільтрування. Відділення води відбувалося у заформованому кільці стандартизованих розмірів на фільтрувальному папері за рахунок гравітаційних сил. Набір міцності зразків проводився впродовж 28 діб та перевірявся на 2, 7 та 28 добу для визначення тенденції та характеру набору міцності дослідних та контрольних зразків. Визначення довговічності проводилося після досягнення усіма зразками віку у 28 діб, після чого зразки розміщувалися у контрольний розчин (воду), та агресивні сульфат-іонні середовища Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 та розчин морської води (суміш солей NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 та CaSO_4) ще на 168 діб. Для досягнення результатів наближених до реальних зразки розміщували у вертикальній камері сольового туману КСТ-1. В цілому випробування довговічності цементних сумішей проводилося впродовж 196 діб з моменту формування зразків. Аналіз зміни структури матриці сухих сумішей, після впливу агресивних середовищ, досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу «РЕМ 106-І». Вплив лужного середовища на хімічні добавки визначали за допомогою устаткування «VERTEX 70» - ІЧ-спектрофотометра типу Фур'є порівнюючи криві контрольних зразків та зразків оброблених сильно лужним розчином зі значенням $\text{pH} = 12$. Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою дифрактометра «ДРОН-3М» для дослідження фазового складу наповнювача. Для апробації результатів та розробки моделей поведінки впливу добавок на довговічність цементних сумішей під дією агресивного середовища розраховано математичні моделі залежностей. Зовнішня оцінка зразків проводилася для визначення типу процесів руйнуючого впливу на вироби з будівельної суміші для потенційного оцінювання їх як ремонтних покриттів.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

1. Вперше встановлено, що використання водоутримуючих добавок на основі ефірів целюлози, з меншою здатністю до загущення підвищує довговічність

цементних сумішей в умовах дії корозійного середовища на 5-10 % за рахунок подовження процесів гідратації;

2. Вперше виявлено, що при використанні вініл-ацетату/версатату та вініл акрилового сополімеру покращення корозійної стійкості будівельних розчинів відбувається ефективніше у сумішах з першою добавкою за рахунок своєї більшої стійкості до гідролізу через високу стійкість версататної групи, що зменшує втрату міцності за рахунок довшої ізоляції часток цементного в'язучого під шаром полімеру на 6 – 10 МПа при дії агресивних середовищ.

3. Вперше виявлено, що цементні суміші з карбонатним наповнювачем м'якої породи (міцність на стиск породи 100 – 300 кгс/см²), мають вищі показники корозійної стійкості ніж у сумішах з щільною породою наповнювача (міцність на стиск породи 600 кгс/см²), тим самим за рахунок менш рівномірного розподілу останнього в цементній матриці, стійкість до впливу агресивних середовищ збільшується від 3 до 7 %.

Практичне значення отриманих результатів

Використання добавок метил гідроксиетил целюлози низької в'язкості у цементних сумішах є більш ефективним у якості модифікатору сульфатостійкості в порівнянні до ефірів середньої та високої в'язкості. Ефективний максимум вмісту добавки метил гідроксиетил целюлози низької в'язкості складає до 0,5 мас % у цементній суміші, в той час як для сумішей з добавкою середньої та високої в'язкості, вже після збільшення вмісту від 0,1 мас. %, йде значне зменшення сульфатостійкості.

Цементні суміші з наявністю вініл-ацетату/версатату мають більшу стійкість до впливу сульфатних середовищ ніж суміші де використовувався вініл акриловий сополімер. При тривалому перебуванні у кальцій-сульфатному середовищі, втрата міцності при вмісті у суміші 1 % та 5 % вініл-ацетату/версатату складала 4 – 10 МПа, в той час як в розчині натрій сульфату для усіх концентрації добавки відбувався приріст міцності на 2 – 6 МПа в порівнянні до контрольного чистого цементного розчину.

Підтверджено доцільність використання карбонатних наповнювачів у цементних сумішах за для зменшення впливу корозійного руйнування. При цьому використання м'яких порід карбонатів покращує стійкість до агресивного впливу на 3 – 7 %%, через їх рівномірний розподіл по об'єму суміші, що у свою чергу ущільнює структуру та сповільнює проникнення агресивних компонентів.

На основі отриманих результатів розроблено спосіб приготування комбінованої добавки для зменшення впливу агресивних середовищ для цементних сумішей, визначено ефективність застосування такої добавки, розроблено проект на технологічний регламент та подано заявку на патент України на корисну модель № u202203057.

Особистий внесок здобувача

Автором безпосередньо здійснено:

- 1) інформаційний пошук та аналіз літературних джерел за напрямком дисертаційної роботи;
- 2) на основі існуючих досліджень та методик, вибрано оптимальні умови проведення досліджень щодо визначення довговічності цементних виробів під дією агресивних середовищ у довготривалому періоді;
- 3) досліджено та визначено вплив добавок на: строки тужавлення, водоутримання, нормальну густоту, набір міцності, а також характер впливу агресивних середовищ на довговічність виробів;
- 4) підібрано склад для модифікуючої добавки та перевірено її ефективність для покращення стійкості виробів з цементними в'язучими до впливу агресивних середовищ;
- 5) розроблено проект технологічного регламенту для модифікуючої добавки де вказано спосіб приготування та технічні вимоги.

Наукові роботи опубліковані у співавторстві з Токарчуком В. В., Свідерським В. А., Клименко В. В., Василькевичем О. І. та ін. Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці спільно з якими проводилися дослідження. В усіх наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний об'єм досліджень, матеріал і основний творчий доробок.

Постановка мети та задач виконання дисертаційної роботи проведена разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації

Результати досліджень наукової роботи представлялись та обговорювалися на 3-х науково-технічних конференціях, в тому числі: XV International Conference "Problems of corrosion and corrosion protection of materials" (CORROSION 2020), V Міжнародна науково-практична конференція «SCIENCE, INNOVATIONS AND EDUCATION: PROBLEMS AND PROSPECTS», VIII Міжнародна конференція студентів,

Розроблена дисертантом комбінована добавка показала позитивні результати при дослідженні її впливу на основні характеристики цементних сумішей та показала досить стабільні значення міцності при дослідженні впливу агресивних середовищ на довговічність будівельних матеріалів.

Публікації. Результати роботи висвітлено у 8 (восьми) наукових публікаціях, з них: 2 (дві) статті опубліковані у фахових виданнях України категорії «А» які індексуються наукометричною базою Scopus (Q2 – Q3); 1 (одна) публікація у фаховому виданні України категорії «Б»; 3 (три) публікації у виданнях цитуємих у інших наукометричних базах; 2 (дві) тези доповіді на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 161 сторінках машинописного тексту, складається з вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 5 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 121 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 15 таблицями та 73 рисунками. Список використаних джерел містить 98 найменування, з них 23 кирилицею та 75 латиницею.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Компонентний склад та класифікація сухих будівельних сумішей (СБС)

Сухі будівельні суміші (СБС), в своїй більшості, це строго дозована згідно рецептури та набору в'язучих компонентів і наповнювачів композиційна суміш, котра як і інші гідралічні та повітряні в'язучі (цемент, гіпс, вапно і т.д.) при затворенні водою здатні утворювати структури, що здатні нести певне фізичне навантаження. Відповідно, сухі будівельні суміші (СБС надалі), поділяються на різні види згідно їх основного напрямку застосування: штукатурка, тінь, кладочні розчини, самовирівнюючі підлоги і т.д.

Приймаючи до уваги дослідження різних систем СБС [1-4] та спостережень [5-6] за ринком будівельних матеріалів, здебільшого споживчий попит акцентується на такі вироби СБС, як: цементні штукатурки, стяжки, клеї для плиток та ремонтні суміші. До складу рецептур наведених СБС входять:

- основне в'язуче: цемент або вапно [4];
- додаткове в'язуче (в залежності від виду СБС) [4];
- дрібнодисперсний наповнювач (в залежності від напрямку застосування СБС) [4];
- порошок ефірів целюлози [4, 5-28];
- редиспергований порошок [4, 5-28].

У складі більшості СБС, що мають попит на ринках збуту, виробники додають у якості дрібнодисперсного мінерального наповнювача вапняк або крейду. Такий вибір пов'язаний зі зменшенням собівартості самої будівельної суміші відповідно з економічної точки зору. З технічної ж точки зору, карбонатний наповнювач додається до сумішей у якості мінерального пластифікатора, котрий грає роль не тільки як компонент, що покращує гідратаційні властивості, але й у якості армуючого наповнювача для заповнення пустот цементного каменю на

пізніших строках тужавлення. Також, в залежності від кількості добавки у суміші, їх розділяють за різним застосуванням.

Оскільки, окрім карбонатних наповнювачів, до СБС додають також і інші добавки, в особливості органічного походження, використання других обмежено у зв'язку з високою їх собівартістю, котра в деяких випадках становить основну частку в собівартості готової будівельної суміші. Саме через дану особливість органічних добавок їх дозування обмежено у суміші до 5 мас. %, або у деяких випадках навіть до десятих долей відсотка.

Основними хімічними добавками сухих будівельних сумішей (СБС) є ефіри целюлози, редисперговані полімерні порошки, гідрофобізатори і пластифікатори. На світовому ринку представлено не тільки їх основні поширені різновиди але й також їх модифіковані варіації. Основну частину ринку добавок для будівельних сумішей складає продукція зарубіжного виробництва. В існуючій літературі [1-3, 5-25] здебільшого акцентується увага на найбільш поширених та використовуваних добавках, котрі використовуються у виробництві сухих будівельних сумішей, а саме згадані вище порошки ефірів целюлози та редисперговані порошки.

Окрім того, попит у використанні добавок до СБС все більше та більше поширюється у споживчому секторі будівельних матеріалів. Використання добавок дає змогу зменшити витрати як основного в'язучого, так і мінеральних добавок [4], за рахунок збереження або покращення фізико-механічних властивостей кінцевого продукту.

Але, окрім явних покращень фізико-механічних властивостей готових сумішей та виробів з них, є також їх експлуатаційна доцільність використання на будівельних об'єктах через зменшення фізичних витрат на їх приготування. Дане застосування пов'язане з ліквідацією певних процесів, котрі включали в себе приготуванням СБС з окремих компонентів безпосередньо на об'єктах будівництва, тим самим прискорюючи будівельні роботи на об'єктах. Через дане спрощення СБС і набули свою популярність.

Поліпшення експлуатаційних характеристик матеріалів з модифікуючими добавками здебільшого пов'язане з додавання дисперсних полімеромістких

порошків [1]. Данні порошки при перемішуванні у сумішах рівномірно розподіляються по всьому його об'єму, що дозволяє при затворенні водою утворювати при твердненні суміші каркасно-коміркові структури. Такі утворення дозволяють зберегти частину води для запобігання її випаровуванню та покращенню гідратаційних процесів [2-3].

В більшості СБС, що виробляються в Україні, акцентується увага на додаванні у якості органічних добавок ефіри целюлози та редисперговані полімерні порошки. Їх використовують у виробництві стандартних та декоративних штукатурок на основі цементу, клеїв для плиток та систем фасадної теплоізоляції (СФТІ) – їх можна додавати безпосередньо при приготуванні самих сумішей на заводі. Також до складу добавок для виробництва спеціалізованих будівельних сумішей використовуються у разі необхідності гідрофобізатори та пластифікатори, котрі виробляють здебільшого у формі розчину сумішей неорганічних солей або органічних сполук, але існують також і сухі гідрофобізуючі порошки та пластифікатори активація котрих відбувається при затворенні суміші водою [29].

В цілому класифікація будівельних сумішей дуже обширна, окрім наведених СБС існують також і суміші інших напрямлень. Але при цьому варто враховувати що їх виробництво включає в себе і використання інших типів добавок, котрі варіюються не тільки своїм видом але й характером впливу на кінцевий продукт будівельної суміші. Основні види та класифікація добавок представлено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Види добавок, їх застосування та вплив на кінцевий продукт [29]

Клас	Вид	Матеріал добавки	Ефекти застосування
1	2	3	4
Регулятори реологічних властивостей будівельних розчинових сумішей	Пластифікуючі Гіперпластифікатори Суперпластифікатори Сильнопластифікуючі Слабопластифікуючі	Полікарбосилати, поліакрилати, меламінсульфонати, нафталін-сульфонати, лігносульфанати	Збільшення рухливості або зниження водопотреби, зниження водовідділення, підвищення міцності, непроникності і морозостійкості
	Водоутримуючі	Водорозчинні ефіри целюлози, полівініловий спирт, поліетиленоксиди, полісахариди, ксантан, сукциноглікан	Підвищення водоутримуючої здатності, зниження водовідділення
	Стабілізатори	Водорозчинні ефіри крахмалу, аеросил, бентоніти	Зниження водовідділенням, поліпшення тиксотропних властивостей, збільшення часу переробки
Регулятори схоплення та тверднення	Уповільнювачі схоплення	Фосфати, сахароза, декстрин, солі лимонної/винної кислоти, дигідросульфат калію	Подовження строків початку тужавлення
	Прискорювачі тверднення	Алюмінат натрію, фторид натрію, карбонат калію, хлорид кальція, аморфна окись алюмінію, карбонат літію, форміат кальцію, тонкодисперсний аморфний кремнезем	Прискорення схоплювання прискорення набору міцності

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
Регулятори структури	Повітровтягувальні	Іоногенні і неіоногенні поверхнево-активні речовини, лаурилсульфат натрію, алкенсульфати натрію, етоксильовані жирні спирти, продукти полімеризації окису пропілену і етилену, олефінсульфонати	Підвищення морозостійкості, непроникності, стійкості в агресивних середовищах, зниження середньої щільності. Поліпшення легкоукладальності, підвищення морозостійкості, зниження небезпеки висолів.
	Ущільнюючі	Нітрат кальцію, сульфат алюмінію, хлорид заліза, нітрат заліза, аморфна окис кремнію, бентоніт	Підвищення водонепроникності
Спеціального призначення	Гідрофобізуючі	Стеарати кальцію, цинку, алюмінію, олеат натрію, полісілоксани, силани на твердих носіях	Зниження водопоглинання розчину, підвищення морозостійкості і стійкості в агресивних середовищах
	Для підвищення адгезії	Редисперговані порошки сополімерів вінілацетату, етилену, акрілата, версатата, вініллаурата і вінілхлориду, бутадієнстирол, бутилакрилат-стиролу	Збільшення міцності зчеплення з основою, підвищення водонепроникності
	Для підвищення стійкості до біологічної корозії	Оловоорганічні з'єднання, солі фтористої і крем нефтористої і кислот, пентахлорфенолят натрію, пиритион цинку, солі вищих жирних амінів	Підвищення біостійкості

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
	Інгібітори корозії сталі	Нітрит натрію, фосфати, борати лужних металів, декстрин, крохмаль	Підвищення корозійної стійкості арматурних сіток
	Противоморозні	Карбамід, карбонат калію, форміат натрію, форміат кальцію, нітрит/нітрат кальцію	Забезпечення тверднення розчину при мінусовій температурі
	Для зміни електропровідності	Графітова мука, коксовий пил	Підвищення електропровідності розчину (бетону)
	Дисперсноармуючі	Азбест, сталева фібра, волокна целюлози, поліаміду, базальту, поліпропілену, графіту	Збільшення міцності, підвищення тріщи нестійкості, поліпшення тиксотропних властивостей
	Піногасителі	Полііоли, діоли, силікони, на аморфному оксиді кремнію	Регулювання процесів піноутворення
Модифікуюч і добавки полі-функціональ ної дії	Пластифікуючо-повітровтягувальні	Комп. сумісних органічних і неорганічних добавок пластифікуючої, структуруючої та гідрофобної дії	Зниження водопотреби і водопоглинання, підвищення міцності і морозостійкості
	Пластифікуючо-стабілізуючі	Комплекс сумісних органічних і неорганічних, добавок пластифікуючої, прискорюючої та стабілізуючої дії	Зниження водовідділення, підвищення рухливості, міцності і морозостійкості
	Водоутримувальні-адгезійні	Комплекс сумісних органічних і неорганічних добавок водо-утримуючої та стабілізуючого дії з підвищенням адгезії	Підвищення водоутримуючої здатності, міцності зчеплення з різними поверхнями, непроникності і морозостійкості
	Гідрофобізуючо-ущільнювальні	Комп. сумісних органічних і неоргані, добавок різної дії	Підвищення міцності, непроникності, зниження водопоглинання

1.2. Характеристики компонентів СБС та особливості механізмів тверднення виробів на їх основі

Приймаючи до уваги стандартні строки тужавлення для звичайних цементів [30-32] 12 - 24 годин, в залежності від виду цементів, в роботах [32-33] авторами зазначається, що оптимальним часом для затвердіння цементної суміші з добавками є 48 годин. Дане твердження пов'язане з тим що, при гідратації клінкерних компонентів цементного розчину разом з іншими добавками в особливості з редиспергованими порошками та ефірами целюлози, відбувається утворення плівкоподібних структур, що впливають на процеси гідратації [33].

Ефіри целюлози, маючи полімерне походження [8] та будучи водоутримуючим агентом [8-9], утворюють напівкоагуляційні структури, які при твердінні цементу здатні на незначне повітрявтягування за рахунок загущення цементної суміші. Таким чином, в структурі цементного каменю під час тверднення відбувається утворення мікропор де можливе зберігання надлишку води. Отже, під час тверднення клінкерні мінерали можуть компенсувати нестачу води для гідратації тією частиною води, що потрапила до мікропор [1].

Автори [8, 14, 34] зазначають, що вплив ефірів целюлози на фізико-механічні та реологічні властивості цементних сумішей в більшості залежить від концентрації та молекулярної маси. При цьому, жоден з авторів [13-14, 34] не приймав до уваги вплив окремих модифікацій одного типу ефірів целюлози. Авторами [8] визначено, що характеристики молекулярної будови полімерних добавок також впливають на властивості цементних сумішей.

На споживчому ринку хімічних добавок для СБС існують різні види та модифікації ефірів целюлози (ЦЕ), але здебільшого у світовому виробництві використовуються гідроксиетил целюлоза (ГЕЦ), метил гідроксиетил целюлоза (МГЕЦ) та рідше метил гідроксипропіл целюлоза (МГПЦ). В Україні у більшості СБС у якості водоутримуючої добавки застосовується метил гідроксиетил целюлоза (МГЕЦ) через її кращі показники водоутримуючої здатності на відміну від ГЕЦ та МГПЦ [14]. До того ж в роботах [8-9, 13-14, 34] неодноразово

відмічається що МГЕЦ краще впливає на показники реології та фізико-механічні властивості сумішей.

За рахунок будови своєї молекули *метил гідроксиетил целюлоза* (МГЕЦ) (рис. 1.1.) при взаємодії з водою має властивість утворювати полімерну структуру, котра розподіляється по всій структурі цементу з часом утворюючи плівку в просторі цементу [14].

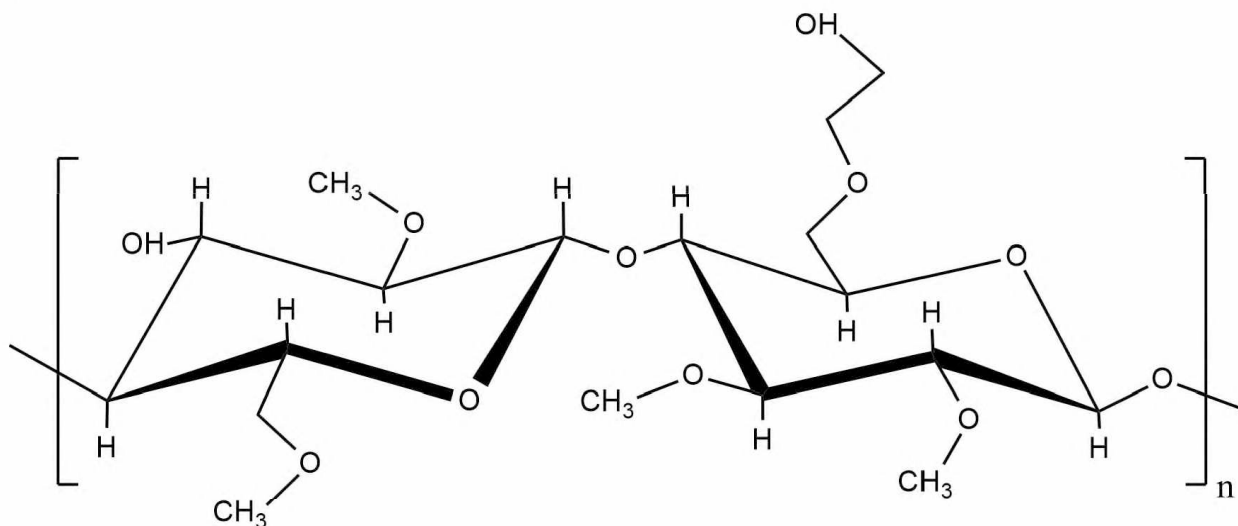


Рис. 1.1. Будова метил гідроксиетил целюлози

Відомо, що метил гідроксиетил целюлози (МГЕЦ) приймає на себе більшу частину води і тим самим зменшує рухливість цементної суміші. Це у свою чергу свідчить про те що при будь якій концентрації МГЕЦ в складі СБС в ранні строки гідратації утворює коагуляційні структури [14], котрі з часом перетворюються у тонкий шар плівки по всьому просторі цементної матриці, при цьому, згідно досліджень [13-14], віддають залишкову воду, що була спіймана в утворених пустотах (комірках) в товщі цементного каменю.

Авторами [14] так само як і авторами [17] підтверджується здатність утримування води МГЕЦ. Спираючись на отримані дані [14,17] вони дійшли до висновку, що вода випаровується і з коагуляційних утворень МГЕЦ тим самим ліквідуючи нестачу води для гідратаційних процесів і утворюючи плівкову структуру, котра у свою чергу виконує частково роль армуючого компоненту.

Редисперговані порошки. В якості добавок редиспергованих порошків більшість виробників використовують водорозчинні сполуки вініл-ацетат/версатат (VA/VeoVa), вініл-акрилат (VAc) сополімерів та формиат кальцію [26-27, 33, 35].

Порошки *вініл-ацетат/версатат* (VA/VeoVa) сополімерів здатні проявляти низку окремих впливів на цементну суміш. Так данні редисперговані порошки загалом використовуються як добавки для покращення адгезії [29], але в роботах [36-37] було виявлено що даний полімер (рис. 1.2.) у сумішах цементу впливає також на водопотребу та водоутримувальні показники. При цьому, чим вище значення полімер-цементного співвідношення, тим вищі значення водоутримання та водопотреби.

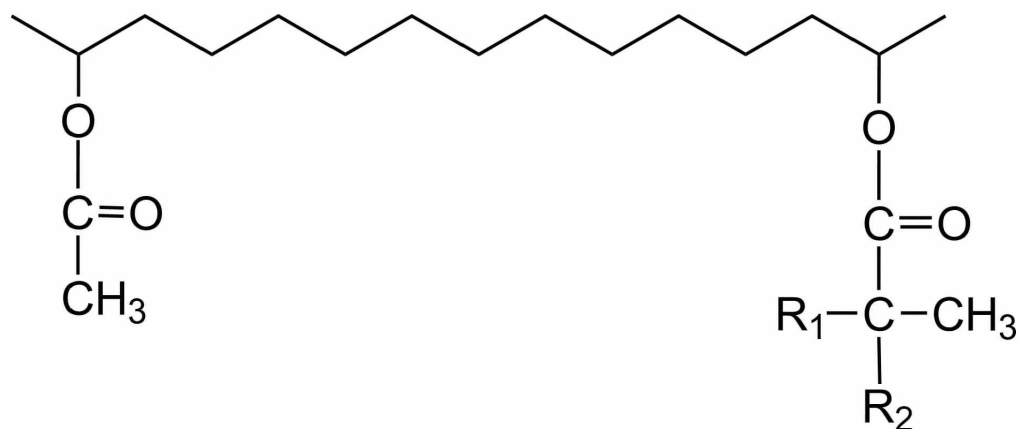


Рис. 1.2. Будова вініл-ацетат/версатат (VA/VeoVa) сополімеру

Вініл-акриловий сополімер (VAc) у свою чергу проявляє схожі характеристики впливу на цементні суміші, як і сополімери вініл-ацетат/версатату [33, 38]. Вініл акриловий сополімер так само як і вініл-ацетат/версатат сополімер має схожі характеристики дії на цементні суміші. Враховуючи схожість обох зазначених полімерів – їх характер впливу на цементну матрицю так само схожий [33, 38].

В роботі [38] детально акцентується увага на характер впливу утворених при гідратації цементних сумішей полімерних плівок редиспергованих полімерних порошків. Окрім їх основного впливу на суміші, спостерігається їх вплив на міцність, через їх розташування між шарами гідратованого $Ca(OH)_2$. Через дане розташування утворених полімерних плівок автори [38] зазначають, посиляючись

на роботи [39-41], що в залежності від виду полімерного порошку вплив їх на фізико-механічні характеристики різний. Це пов'язано з тим, що полімерні плівки одного типу редиспергованих порошків утворювали своєрідні містки в одних місцях міжкристалічного простору утворених кристалів $Ca(OH)_2$, $C-S-H$ фаз та голок еtringіту. В той час, як інші займали простір в окремих утвореннях цементної матриці. А в деяких випадках і зовсім вилугувались при довготривалому витримуванні у воді. В монографії [42] автором також підкреслюється вклад полімерів на механічну міцність.

В більшості робіт [43-48], авторами також згадується гідрофобний ефект вініл-ацетат/версатат (VA/VeoVa) сополімеру, через його нейтральне відношення до лужних середовищ, через його стійкість до прямого впливу лужних розчинів за температур від 25 до 60 °C.

Форміат кальцію (FormateCa) є сіллю мурашиної кислоти $Ca(OOCH)_2$, але на відміну від вініл-ацетат/версатат (VA/VeoVa), вініл-акрилат (VAc) сополімерів має інші характеристики впливу на структуру цементної матриці. Це добавка що збільшує адгезійні властивості цементу до поверхонь, має властивості прискорювача тверднення, а також, може використовуватися як противоморозна присадка через свою здатність до зменшення водопотреби.

Під час гідратаційних процесів форміат кальцію впливає на строки тужавлення утворюючи сполуки моно- та тригідрату сульфоалюмінату [49]. Дані утворення залежать від того скільки вже було утворено гідроксиду кальцію та кількості алюмінатних сполук у цементі. Додавання форміату кальцію зменшує час початку тужавлення суміші та інтенсифікує утворення еtringіту. Автори [49-50] дане прискорення строків тужавлення пов'язують з утворенням гексагональної форми еtringіту, а також утворенням аналогів моно- та тригідрату і сульфоалюмінатних фаз, на прикладі $C_3A \cdot 3Ca(HCO_2)_2 \cdot 30H_2O$ та аналогічну фазу з десятьма молекулами води.

Також, через високу дисоціацію форміату кальція її іон $HCOO^-$ здатен проникати до гідратованих шарів аліту (C_3A) та беліту (C_2A) де вкриває їх [47].

Через даний механізм дії добавки утворення $Ca(OH)_2$ пришвидшується так само як і розкладання силікатів кальцію [49-51].

Хейкал [49] зазначає, що форміат кальцію хімічно зв'язується з кремнієвим атомом (алюмінієм або залізом), чим перехресно зв'язує суміжні силікатні групи. При цьому [48,52], таке перехресне зв'язування призводить до утворення більшої кількості $C - S - H$ і, як результат, повинно збільшувати міцність на стиск. Але це все за умови низької концентрації алюмінатної складової клінкеру цементу.

Карбонатні наповнювачі. У загальній варіації карбонатних порід ($CaCO_3$), здебільшого використовують на виробництві щільний вапняк або крейду. В обох випадках матеріал додають у вигляді подрібненого порошку визначеної фракції в залежності від бажаного ефекту для кінцевої будівельної суміші [53].

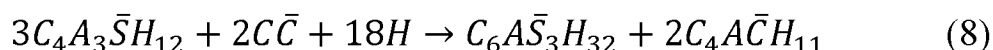
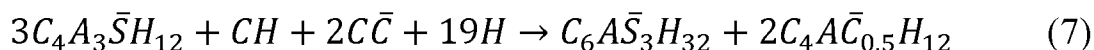
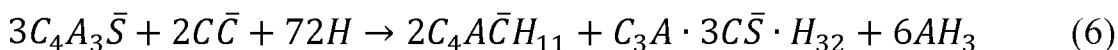
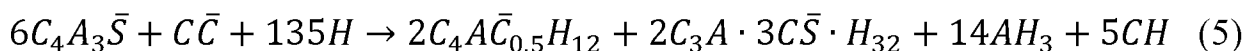
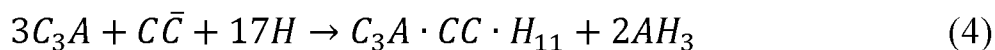
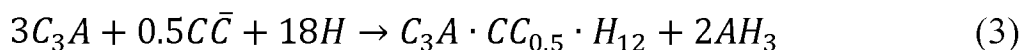
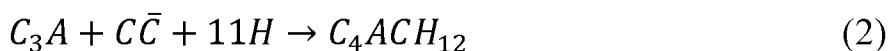
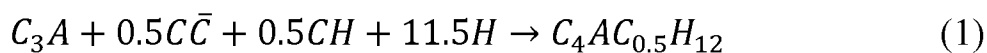
Загалом механізм дії добавки вапняку на цементні суміші, поділяють на два типи [53-55]: як хімічну добавку та дисперсний наповнювач. Дослідженнями [56-57] доведено факт того, що в залежності від тонини помелу вапняку, матеріал здатен заповнювати мікропори та мікротріщини тверднучого цементного каменю, тим самим підвищуючи його міцність. Такий ефект дозволяє зменшити водопотребу цементного каменю та збільшити його міцність на стиск і відповідно довговічність виробів [54].

Хімічний аспект впливу добавки полягає у декількох факторах котрі полягають у нуклеаційній, розчинній та зв'язуючій здібності.

Нуклеаційний ефект карбонату полягає у ряді підтверджених досліджень [54, 58-63], стосовно того, що при наявності вапняку у цементних системах він утворює місця у структурі каменю для осадження продуктів гідратації, тим самим прискорюючи саму реакцію та покращує ступінь гідратації цементів. За рахунок адсорбційних ефектів [61-63] подрібненого карбонату продукти гідратації цементу утворюються на поверхні структурованого наповнювача таким чином, що по своїй будові нагадують структури утворені атомами Ca та O у кальциті та шарами CaO у $C - S - H$ [64].

Ефект розчинення пов'язаний з низьким вмістом оксиду алюмінію. Залишки вапняку, що лишилися після того як увесь трьохкальцієвий алюмінат (C_3A) прореагував з вапняком, через відсутність зв'язуючих здібностей, замінює частку цементного клінкеру, тим самим збільшуючи кількість вільної води, що в подальшому реагує з цементними частками. Це у свою чергу сприймається як ефект розчинення [53, 55].

Зв'язуючий ефект пов'язаний як раз з питанням здатності вапняку до реакцій з алюмінатними мінералами клінкеру в особливості з C_3A , C_4A_3S та $C_4A_3SH_{12}$. В наступних формулах (1-8) [65-67] описані реакції що протікають при гідратації:



де:

$\bar{C}$ – карбонатний аніон (CO_3^{2-});

$\bar{S}$ – сульфат аніон (SO_4^{2-}).

Виходячи з даних рівнянь та досліджень, вченими [65-67] було зроблено висновок, що вапняк зв'язуючись здатен впливати на лужність, вологість та об'ємну стабільність цементної матриці.

З детальних досліджень та аналізів впливу карбонатів на цементні суміші [57, 68], визначено, що покращення фізико-механічних характеристик та фізико-хімічних аспектів тверднення цементного каменю напряду пов'язано з тониною помелу самого наповнювача. Так, приймаючи до уваги данні [57, 68], можна зробити висновок, що чим менший розмір часток карбонату, тим кращі ефекти

впливу на тверднення цементної матриці. В тому числі більш винятковою особливістю є коефіцієнт заповнення мікропор цементного каменю, котре підвищує його щільність та при цьому не зменшує міцності.

1.3. Вплив агресивних середовищ на вироби з цементів. Корозія цементного каменю

1.3.1. Види корозійних процесів в цементах

До хімічних факторів корозії відносяться дії агресивних рідин (різних водних розчинів) і газів (в присутності вологи), а також деяких органічних речовин. В умовах експлуатації на цементний камінь і бетон можуть впливати води, що містять різні солі, зокрема морські, ґрунтові, промислові і стічні води.

Залежно від природи речовин, що містяться в воді, їх вплив на довговічність бетону різна. В. М. Москвін розділяє корозійні процеси, що відбуваються в бетоні під дією водного середовища, на три види [69-70]:

- I – корозія внаслідок розчинення з подальшою фільтрацією крізь товщу бетону компонентів цементного каменю (так зване вилуговування) під дією вод з малою тимчасовою твердістю,
- II – корозія під дією вод, що містять речовини, що вступають в реакцію обміну з компонентами цементного каменю з утворенням або легкорозчинних сполук, які вимиваються водою, або малорозчинних аморфних мас, котрі мають в'язучі властивості продуктів, які ослаблюють структуру цементного каменю,
- III – корозія, при якій в порах і капілярах цементного каменю за рахунок обмінних реакцій накопичуються і кристалізуються речовини, що викликають внутрішні напруження й руйнування.

Вилуговування (I тип корозії) цементів здебільшого впливає на розчинення та вимивання $Ca(OH)_2$ у об'ємі цементного каменю. Однак дослідження Б. Г. Скрамтаєва, В. М. Москвіна, Ф. М. Іванова [69] показали, що стан насичення води

гідроксидом кальцію настає дуже повільно, при тривалій дії замінної води на цементний камінь концентрація $Ca(OH)_2$ буде поступово падати (рис . 1.3.).

Інтенсивність розчинення $Ca(OH)_2$ з цементного каменю буде залежати від її кількості в цементному камені (що визначається мінералогічним складом цементу), а також від умов вилуговування, доступності внутрішньої поверхні цементного каменю для води.

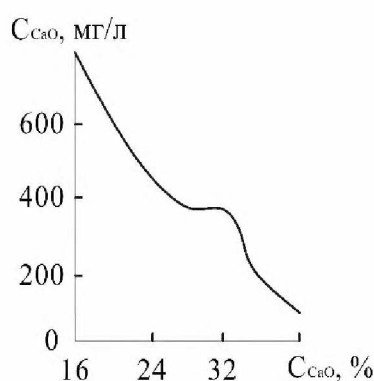


Рис. 1.3. Зміна концентрації вапна по мірі його вилуговування з цементного каменю [69].

Так як різні домішки, що знаходяться у воді, зменшують розчинність $Ca(OH)_2$ в дуже м'яких водах, близьких за складом до дистильованої, корозія вилуговування посилюється і відбувається особливо інтенсивно, коли в бетони фільтрується вода під певним напором. При цьому на поверхні бетону з'являються білі нальоти. Процес вилуговування схематично може бути зображений кривою (рис. 1.4.).

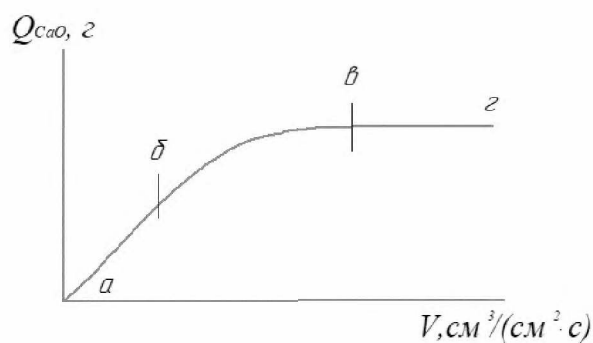


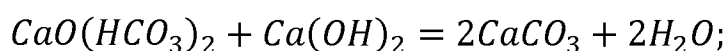
Рис. 1.4. Залежність кількості вапна, що видаляється з бетону, від швидкості фільтрації води [69].

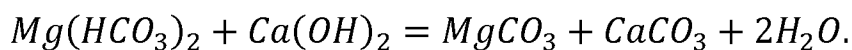
Основними агресивними сполуками для цілісності цементних виробів є сполуки з вмістом аніонів SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , NO_3^- та катіонів H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} [53-54], В. В. Кінд [69] спрощує класифікацію корозійних процесів до більш відомих в міжнародних наукових сферах [69,71-75]: вилугувальну, кислотну, вуглекислу, сульфатну, магнезіальну. Однак варто приймати і до уваги дію інших потенційних агресивних агентів: лугів, вуглеводів, фенолів, масел [69].

Присутність у середовищах експлуатації іонів Ca^{2+} , OH^- знижують розчинність клінкерних компонентів, в той час як іони SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Na^+ її підвищують. В результаті $Ca(OH)_2$ вимивається фільтраційними водами, через що відбувається розкладання (гідроліз) гідратів цементного каменю, стійких в розчинах гідроксиду кальцію відомої концентрації [69].

Найменш стійким з гідросилікатів цементного каменю є $2CaO \times SiO_2 \times aq$. Зі зниженням концентрації $Ca(OH)_2$ він розкладається, виділяючи кілька $Ca(OH)_2$. При утриманні CaO менше 1,1 г/л починають розкладатися більшість високоосновних гідросилікатів кальцію ($4CaO \times SiO_2 \times H_2O$), потім менш основні ($6CaO \times 6SiO_2 \times H_2O$). При подальшому зниженні концентрації CaO ($pH < 11$) починають розчинятися більш стійкі низькоосновні силікати $CaO \times SiO_2 \times aq$ (типу тобермориту $5CaO \times 6SiO_2 \times 5H_2O$). При подальшому зниженні концентрації гідроксиду кальцію силікати руйнуються, в твердій фазі залишається тільки гель $Si(OH)_4$. Розкладання гідросилікатів цементного каменю призводить спочатку до втрати міцності, а потім до повного руйнування цементного каменю. Аналогічна поведінка і для гідроалюмінітів.

Якщо у середовищі експлуатації є наявність певних солей, інтенсивність вилугування може бути зменшена. Наприклад, певна кількість гідрокарбонатів кальцію і магнію, які підвищують жорсткість води, знижує вилугування в результаті реакцій, що протікають між гідрокарбонатами кальцію і магнію і $Ca(OH)_2$ цементного каменю:

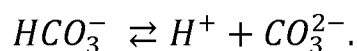
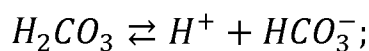




Нерозчинні карбонати кальцію і магнію, відкладаючись в порах і капілярах, ущільнюють бетон, зменшують його водопроникність і фільтрацію, що знижує його корозійне руйнування. Однак при досить високому вмісті гідрокарбонатів у воді (висока жорсткість води) вода насичується CO_2 в результаті зсуву рівноваги в системі $CaO(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$. Підвищення кількості CO_2 у воді може викликати вуглекислу корозію [69-70, 76-77].

Корозія II виду пов'язана з протіканням обмінних реакцій між складовими частинами цементного каменю (головним чином гідроксиду кальцію, як найбільш реакційноздатного) з солями і кислотами. Процес руйнування починається з поверхневого шару. І якщо продукти реакції не є стійкими і не перешкоджають подальшому проникненню агресивного середовища або розчиняються, то оголюються нові шари, і процес руйнування проникає всередину [69-70].

Вуглекиснева корозія. Джерелом появи CO_2 у воді є біохімічні процеси і хімічні реакції карбонатних порід з кислими водами. Вугільна кислота відноситься до слабких кислот і дисоціює ступінчасто [69]:



Відомі і константи дисоціації цих ступенів:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3,04 \times 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,01 \times 10^{-11}.$$

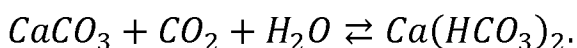
Зміна концентрації іонів водню (рН) змінює рівновагу в зазначених системах і збільшує або зменшує співвідношення між концентраціями іонів. Недисоційовані молекули H_2CO_3 практично відсутні при $pH > 8,4$, але при $pH < 6,5$ присутні в переважній кількості. HCO_3^- практично немає при $pH < 4$, при $pH > 6,5$ – є у великих кількостях. CO_3^{2-} повністю відсутня в кислому середовищі, в незначній кількості присутній в слаболужній ($pH < 8,5$), а при $pH > 10,5$ є основною формою.

У присутності іонів кальцію Ca^{2+} іони гідрокарбонатів HCO_3^- стають стійкими тільки в присутності деякої кількості CO_2 . Воно називається рівноважним, визначити його можна по рівняннях [70]:

$$[CO_2] = [H_2CO_3] = \frac{K_2}{K_1 S} f_{HCO_3^-}^2 \times [HCO_3^-]^2 f_{Ca^{2+}} \times [Ca^{2+}];$$

$$S = f_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}] f_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}].$$

Збільшення кількості CO_2 у воді буде сприяти розчиненню твердого карбонату, а його зменшення – випаданню $CaCO_3$ в осад відповідно до рівняння



Збільшення кількості CO_2 , понад рівноважного створює умови для розчинення карбонатної плівки: $CaCO_3$ взаємодіє з новими порціями CO_2 з утворенням бікарбонату, який вимивається водою, а вода набуває агресивні властивості. Це надмірна кількість CO_2 носить назву агресивної вуглекислоти [69].

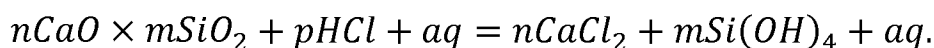
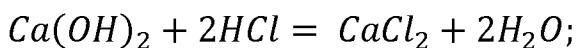
Визначення кількості агресивної вуглекислоти за результатами хімічного аналізу досить докладно описано в літературі [70, 78-80].

Для запобігання вуглекислої корозії навколо бетонної конструкції роблять засипки з карбонатних порід, що сприяють зменшенню агресивності воли при її фільтрації через ці матеріали.

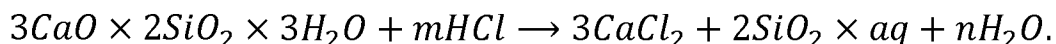
Кислотну корозію здатні викликати присутні в промислових та стічних водах мінеральні і органічні кислоти. На практиці найбільш часто зустрічаються з дією на бетон соляної, сірчаної, азотної, оцтової і молочної кислот.

Цементний камінь характеризується високою основністю складових і активно взаємодіє з кислотами, в результаті чого утворюються або розчинні сполуки, які легко вимиваються з бетону, або нерозчинні у вигляді маломіцних пухких мас. Під дією кислот найчастіше утворюються солі кальцію і аморфні маси $SiO_2 \times nH_2O$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$.

Реакції що протікають можна представити рівняннями:



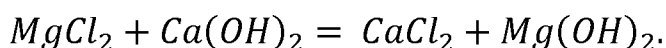
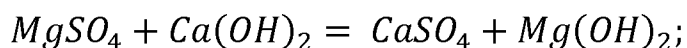
Наприклад у випадку дії HCl (H_2SO_4 , HNO_3) на $C_3S_2H_3$ (основний гідросилікат цементного каменю) протікає реакція:



Так як кислоти взаємодіють насамперед з гідроксидом кальцію, а потім з гідросилікатами і гідроалюмінатами кальцію, утворюючи солі кальцію, то від їх розчинності і структури шару продуктів корозії в значній мірі залежить швидкість руйнування бетону: чим більше розчинність продуктів реакції і чим інтенсивніше вони вимиваються агресивним розчином, тим швидше руйнується цементний камінь. Швидкість руйнування буде визначатися реакційною ємністю агресивного середовища і швидкістю її обміну на поверхні бетону. В першу чергу руйнуються поверхневі карбонізовані шари бетону. Розчинні речовини вимиваються, міцність бетону сильно зменшується, і може наступити його повне руйнуванням.

Кислотна корозія в значній мірі залежить від сили кислоти, яка визначається водневим показником (pH), і може протікати дуже інтенсивно. Бетон нормальної щільності починає руйнуватися вже при $pH < 6,5$, а особливо щільний – при $pH \leq 4,9 - 4$. З найбільшою швидкістю корозія цементного каменю протікає під дією розчину соляної кислоти з $pH = 1$.

Магnezіальна корозія протікає здебільшого у технічних і природних (грунтових) водах де наявні солі магнію у вигляді хлоридів і сульфатів [69-70, 81-83]. Морська вода містить досить велику кількість солей магнію. Так, в 1 кг морської води знаходиться в середньому 1,3 г іонів Mg^{2+} [69, 84-86]. Під дією солей магнію в бетоні протікають реакції обміну, які можна уявити рівняннями:



Гідроксид магнію малорозчинний у воді, тому реакція йде до кінця – до повного розчинення $Ca(OH)_2$, а утворені розчинні солі легко вимиваються з бетону. Видалення $Ca(OH)_2$ з структури бетону змінює стабільність гідросилікатів і прискорює подальший їх гідроліз з утворенням нових порцій $Ca(OH)_2$ за рахунок дифузії вапна з глибинних шарів цементного каменю. Гідроксид магнію як

малорозчинне з'єднання буде накопичуватися у вигляді пухкого осаду білого кольору. Вимивання $Ca(OH)_2$ призведе до гідролізу гідросилікатів цементного каменю. Ці процеси, а також утворення пухкої аморфної маси $Mg(OH)_2$, сприяють зменшенню міцності бетону і його поступового руйнування.

Магnezіальна корозія бетону значно вище в морській воді, ніж в чистих солях магнею. Тут позначається присутність $NaCl$, який підвищує розчинність $Mg(OH)_2$ приблизно в 4 рази. В таких умовах плівка $Mg(OH)_2$, що виникла в процесі, сама розчиняється і практично не перешкоджає протіканню обмінних реакцій [87].

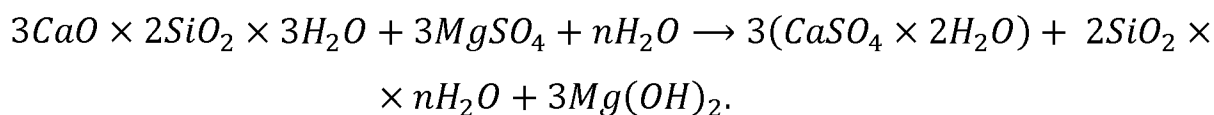
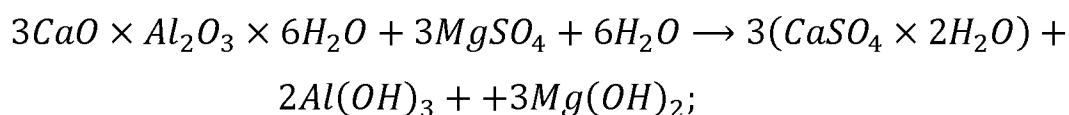
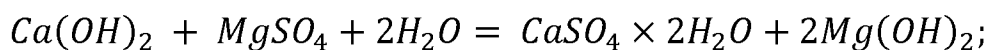
Сольова корозія бетону залежить як від виду цементу, так і від його щільності. Чим більше міцність цементного каменю і менше його пористість, тим вище його стійкість проти сольової корозії. Найбільш поширеними видами хімічної сольовий корозії є сульфатна і сульфатно-магnezіальна корозія.

III тип корозії здебільшого відбувається при протіканні за певних умов при впливі сульфатного середовища.

Сульфатна корозія відбувається в цементному камені під впливом сульфатів (іонів SO_4^{2-}), пов'язаних з катіонами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Сульфати також зустрічаються в більшості природних вод. Перебуваючи у воді, що стикається з цементним каменем, вони здатні підвищити розчинність складових частин цементного каменю і прискорити розвиток корозії I виду або викликати реакції обміну з заміщенням катіонів Mg^{2+} , K^+ , Na^+ у сульфаті на іон Ca^{2+} їх цементного каменю, що сприяє протіканню корозії II виду [69-76].

Різновидами сульфатної корозії є сульфоалюмінатна та гіпсова. Вони пов'язані з утворенням гіпсу $CaSO_4 \times 2H_2O$ під дією води, що містить сульфати. При більш високому вмісті у воді іонів SO_4^{2-} (понад 1000 мг / л) протікає переважно гіпсова корозія, пов'язана з відкладенням в порах і капілярах цементного каменю кристалів двуводного гіпсу, що і призводить до зміни структури цементного каменю і його руйнування (III вид корозії за В. М. Москвіним) [70].

Найбільш агресивно діють на цементний камінь сульфати магнію [69, 85]. Сульфати магнію, на відміну від сульфатів натрію, реагують не тільки з $Ca(OH)_2$ і гідроалюмінатами, але і з гідросилікатами кальцію. Причиною останньої реакції є низька розчинність $Mg(OH)_2$ і, отже, більш низьке, чим у $Ca(OH)_2$, значення $pH = 10,5$. При такому pH гідроалюмінати і гідросилікати кальцію починають розкладатися з утворенням $Ca(OH)_2$, який вступає в реакцію з $MgSO_4$. Утворюються нові порції $Mg(OH)_2$ і процес розчинення гідросилікатів триває. Реакцію між $MgSO_4$ і гідратованими сполуками цементного каменю можна представити у вигляді рівнянь [69]:



Утворення пухких мас $Mg(OH)_2$ (корозія II виду), а також кристалів двуводного гіпсу (корозія III виду) сильно впливає на міцність цементного каменю, а значить і бетону. Тому магнезіально-сульфатна корозія значно сильніше чисто сульфатної і чисто магнезіальної. Отже, при одночасній присутності іонів Mg^{2+} і SO_4^{2-} їх гранично припустимі концентрації знижуються. При наявності в розчині більш 0,5-0,75% $MgSO_4$ починає чинити сильний кородуючий вплив на цемент [69].

Утворення гідроксиду магнію на поверхні цементного каменю при дії на нього розчину $MgSO_4$ перешкоджає його проникненню вглиб цементного каменю і трохи сповільнює процес магнезіальною корозії. Однак руйнування алюмінатів і силікатів кальцію, утворенням гіпсу, а в подальшому і гідросульфалюмінату кальцію, значно розпушує структуру цементного каменю і сприяє більш глибокому проникненню розчину $MgSO_4$ і більшого розвитку обмінних реакцій за участю іона Mg^{2+} . Це, в свою чергу, сприяє корозії III виду [86].

Корозія бетонів під дією вод, що містять Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $CaSO_4$ зустрічається досить часто. В морській воді, наприклад, крім $NaCl$ є і ряд інших солей, вміст яких в середньому становить, мг / л: $NaCl$ – 27,2; $MgCl_2$ – 3,8; $MgSO_4$ – 1,4; $CaSO_4$ – 1,2. Тому сульфатно-магнезіальна корозія бетонів під дією морської води спостерігається часто [69].

1.3.2. Методи дослідження впливу агресивного середовища на цементні вироби

Випробування корозійної стійкості проводиться у розчинах відповідних агресивних середовищах в котрі розміщуються дослідні зразки. Оскільки самі процеси дослідження стандартних зразків в'яжучих довготривалі, вченими відповідно проводиться пошук більш універсальних та прискорених методів котрі б були у той же час більш надійними. Таким чином, для більшої точності даних досліджень, наступним прийнято, що зразки для методів дослідження повинні полягати в універсальності - схожості та розмірності випробувальних зразків за для зменшення розбіжності отриманих даних та прискорення випробувань.

Одними з найпоширеніших методів по визначенню корозійної стійкості цементних виробів, котрий застосовують на даний час, запропонований В.В. Кіндом – «Випробування в'яжучих матеріалів в малих зразках» [88], котре є варіацією методу Коха та Штейнеггера [89]. Випробувальні зразки даної методики представляють собою призми розмірністю $1 \times 1 \times 3$ см, у якості заповнювача пропонується пісок стандартизованої розмірності, для надання зразкам пористої структури. Така структура задовольняє умовам проникнення агресивного розчину у товщу зразку, що прискорює умови руйнування прискорюючи час випробування.

Існуючий метод Анстетта [90] пов'язаний з визначенням впливу конкретно сульфатних середовищ на цемент. Методика основана на розширенні циліндрично-спресованих зразків подрібнених часток затвердівшого цементу з додаванням 50 % (по масі) дигідрату гіпсу та занурені у вологе середовище. Випробування враховує

вплив сульфатного середовища на діаметральне розширення зразків, котре не повинне перевищувати 1.25 %.

Міллер [91] з часом запропонував свою методику, котра поверталася знову до вимірювання розширення зразків у сульфатних середовищах циліндрів розмірів 5×10 см. Дослідами було виявлено, що при розширенні зразків на 0,25 мм по довжині 10 см відповідає 50 – 70 % втраті міцності. Проте з часом Міллер зазначив, що час, котрий витрачається на розширення зразків у сульфатному середовищі на ті ж 0,25 мм, впливає на надійність даних ранніх випробувань [92].

Досліджуючи сульфатостійкість чистих цементних сумішей на зразках призмах розмірністю $5 \times 10 \times 10,6$ см, прискореним методом Меррімана [93], розміщенні у 10 % розчині сульфату натрію зразки після 28 діб витримки не було виявлено пошкоджень зразків. Таким чином було визнано, що чисті цементні суміші більш сульфатостійкі.

Запропоновані методики [90 - 94] зустрічаються як основні для застосування у лабораторних умовах за вимоги, що необхідно проводити короточасні випробування для одержання відповідних надійних результатів. В той же час НДІЦементом [88] запропоновано аналог вищенаведених досліджень малих зразків цементів $3,16 \times 3,16 \times 3,16$ см із суміші в'язучого 1:3 (пісок – цемент) нормальної консистенції на довготривалій основі. При цьому зразки після 28 діб попереднього тверднення у воді розміщують у наступні розчини сульфатів натрію, магнію та кальцію, а також сольовому розчині морської води на наступні 168 діб (загальний період повного циклу випробувань складає 196 діб з котрих – 56 та 112 доба є початковою та проміжною точкою визначення дії агресивного середовища на стійкість зразків). Наступним було виявлено, що різні системи по різному впливають на руйнівний характер цементних розчинів.

Висновки до 1 розділу.

В результаті проведеного літературного огляду встановлено наступне:

- З існуючих даних питання стосовно впливу модифікуючих добавок на фізико-механічні та фізико-хімічні властивості розчинів на основі сухих

будівельних сумішей у віці 28 діб розглянуто більшістю авторів впродовж останніх 30 років. Враховуючи розвиток ринку цементних сумішей та їх рецептур, авторами підтверджувалися вже досліджені характеристики впливу добавок на суміші. При цьому, з появою нових видів та модифікацій існуючих добавок, поставало питання про появу нових аспектів впливу добавок на цементні суміші. Що, у свою чергу, сприяло поновленню подібних досліджень.

- Більшість авторів, досліджуючи вплив модифікуючих добавок, відокремлювали лише більш глобальні аспекти впливу на цементні суміші такі як: активність модифікованих цементних сумішей, водоутримувальну здібність, пластичність, пороутворення та, у деяких випадках, морозостійкість. Усі випробування проводилися після 7, 14 або 28 денної витримки зразків у нормальних умовах після чого піддавалися випробуванням.

- Лише низка авторів наводить результати своїх досліджень впливу добавок на стійкість цементної матриці до впливу агресивних середовищ. Наявні дослідження обмежуються короткотривалими дослідженнями в умовах насиченої концентрації агресивних агентів.

- Лабораторні методи дослідження впливу агресивного середовища базуються у двох напрямках: довготривалі дослідження та короткотривалі дослідження. Обидва напрямки досліджень мають свої переваги та недоліки. На сьогодні практично всі дослідження сконцентровані на короткотривалих дослідженнях, які, в основному, базуються на характері повного руйнування зразків та визначенні можливості сумішей протидіяти сульфатному середовищу. Дослідження довготривалого впливу агресивного середовища, в свою чергу, дають змогу визначити не тільки характер руйнуючого впливу, але й також і зрозуміти причину такого впливу добавок на міцність цементної матриці в більш значний період часу.

- Узагальнюючи наведену вище інформацію, можна стверджувати, що на сьогодні достатньо мало інформації, котра загалом могла би відокремити конкретну роль добавок та наповнювачів для сумішей на основі цементу щодо впливу на корозійну стійкість. Існуючі методи та засоби дослідження впливу

агресивних середовищ, як і засоби захисту направлені на системи цемент-пісок, де пісок має стандартизований розмір зерен та використовується у якості крупного заповнювача. Через дану особливість приготування зразків важко стверджувати, що існуючі дослідження можливо застосовувати до систем з дрібнодисперсним наповнювачем, котрий використовується здебільшого у СБС. Так само, це стосується як полімерних органічних, так і неорганічних добавок.

Таким чином, основною метою роботи є встановлення впливу мінеральних наповнювачів та модифікуючих добавок на стійкість цементної матриці на основі сухих будівельних сумішей в умовах дії сульфат-іонних середовищ.

Для досягнення даної мети необхідно вирішити наступні задачі:

- Дослідити вплив кожної обраної добавки та дрібнодисперсного наповнювача на фізико-механічні характеристики, а також визначити їх роль у структуроутворенні цементної матриці СБС.

- Приймаючи до уваги, що в деяких видах СБС відсутні як дрібнодисперсні так і крупні наповнювачі, необхідно дослідити стійкість сумішей «цемент-добавка» та «цемент-дрібнодисперсний наповнювач» аби визначити вплив агресивного середовища безпосередньо на модифіковану цементну матрицю.

- Дослідити вплив лужного середовища безпосередньо на добавки до СБС.

- Дослідити фізико-механічні характеристики та стійкість до агресивного середовища суміші «цемент-добавка-дрібнодисперсний наповнювач».

- З використанням отриманих даних розробити добавку для зменшення руйнуючого впливу агресивного середовища на стійкість СБС.

Результати аналізу наукової літератури, проведеного при підготовці даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kovalenko, Y.**, Tokarchuk, V., & Poliuha, V. (2020). *The effect of methyl hydroxyethyl cellulose on the cement matrix properties*. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3(6), 105. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А». Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS.

ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061) DOI: 10.15587/1729-4061.2020.205347
(Особистий внесок здобувача: проведення літературного пошуку та аналіз наукової літератури за темою, підготовка статті)

За даними Scimago Journal & Country Rank належить до квартиля Q2:

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100450083&tip=sid&clean=0>

2. **Kovalenko, Y.**, Klymenko, A., Tokarchuk, V., & Sviderskyi, V. (2020). Effect of sulfate ion environment on physical and mechanical durability of cement products modified by cellulose ethers. *Technology audit and production reserves*, 6(1), 56. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «Б». ISSN 2664-9969 (E-ISSN 2706-5448) DOI: 10.15587/2706-5448.2020.218410 *(Особистий внесок здобувача: проведення літературного пошуку та аналіз наукової літератури за темою, підготовка статті)*

Публікації у виданнях, що цитуються у інших наукометричних базах:

1. **Kovalenko, Y.**, Tokarchuk, V., & Mazurok, P. (2018). Influence of mineral additives on corrosion resistance of grouting mortars. *PARADIGM OF KNOWLEDGE*, 3(29). DOI 10.26886/2520-7474.3(29)2018.2 *Особистий внесок здобувача: проведення літературного пошуку та аналіз наукової літератури за темою, підготовка статті*

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Матеріали дослідження

2.1.1. Цемент

В загальній більшості будівельних робіт цемент є основним гідравлічним в'язучим, що задовольняє потреби у відповідній промисловості. З відомих джерел [2, 4, 35, 57, 60, 73, 75-76, 96] портландцемент марки ПЦ І-500Н (СЕМ І-42,7Н) зазначається не тільки як контрольне та основне в'язуче у виробництві більшості сухих будівельних сумішей, відповідно до котрого йде порівняння у разі зміни його (в'язучого) у нових рецептурах, але і як один із багатьох цементів з достатньою стійкістю до впливу агресивних середовищ після спеціалізованих сульфатостійких цементів.

У зв'язку з цим, для досліджень на визначення впливу добавок до СБС на стійкість до дії агресивних середовищ було обрано у якості контрольного, основного в'язучого портландцемент марки ПЦ І-500Н (СЕМ І-42,7Н) виробництва ПРАТ «Дікергофф Цемент Україна» заводу «Волинь-Цемент», через його відносно стабільні характеристики:

- Питома поверхня – 3,05 см²/г;
- Істинна густина – 3,1 кг/см³;
- Залишок на ситах – 0,65 мас. %
- В/Ц = 27 - 33 % (0,27 - 0,33)
- Водовідділення 20 – 24 %
- Хімічний та мінералогічний склад (табл. 2.1., табл. 2.2.)
- Початок тужавлення 1 год. 15 хв.
- Кінець тужавлення 2 год. 20 хв.
- Активність цементу 52,1 МПа

Таблиця 2.1

Хімічний склад цементу (од. виміру: мас. %)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	в.п.п.
66,00	19,20	4,86	3,43	0,61	0,42	0,91	3,59	0.20	0.79

Таблиця 2.2

Мінералогічний склад цементу (од. виміру: мас. %)

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Інші	Сума
60	14	5	15	5	100

2.1.2. Модифікуючі добавки

Згідно досліджених літературних даних [5-60], основними добавками для виготовлення сухих будівельних сумішей є розчинні компоненти, такі як редисперговані порошки та ефіри целюлози, що регулюють фізико-механічні характеристики твердіння цементних розчинів. З отриманих джерел відомо, що різні види добавок мають різний вплив на кінцевий продукт.

Однією з основних характеристик для застосування добавок у сумішах є їх вплив на водоутримувальну здатність. Ця потреба полягає у необхідності відтермінування, або у деяких випадках – прискорення, початку строків тужавлення сухих будівельних сумішей для робіт на котрі вони розроблені. Дані ефекти суттєво проявляються при використанні полімерних добавок, таких як ефіри целюлози. Редисперговані порошки, у свою чергу, можуть бути як і органічними полімерними водорозчинними порошками так і неорганічними солями в залежності від виду впливу на фізико-механічні та фізико-хімічні характеристики.

Для дослідження були обрані полімерні добавки на основі водорозчинних порошків ефірів целюлози, а саме: метил гідроксиетил целюлоза (МГЕЦ) низької модифікації низької в'язкості CULMINAL®8564 (в'язкість: 11 000 мПа.с), метил

гідроксиетил целюлоза (МГЕЦ) середньої модифікації середньої в'язкості CULMINAL[®]9164 (в'язкість: 20 000 мПа.с), метил гідроксиетил целюлоза (МГЕЦ) високої модифікації високої в'язкості CULMINAL[®]9157 (в'язкість: 23 000 мПа.с) виробництва компанії ASHLAND. У якості редиспергованого порошку використовувалися форміат кальцію виробництва ASHLAND, та добавки: редиспергований порошок NEOLITH P 4400 (вініл-ацетат/версатат) та NEOLITH P 6700 (вініл акриловий сополімер) виробництва компанії F.A.R. FABBRICA ADESIVE RESINE S.p.A., Італія.

У якості добавок природнього походження (наповнювачі) обрано карбонат кальцію (крейда) Балаклійського родовища (Харківська обл.) та щільний вапняк (Альмінського родовища). Хімічний склад карбонатних порід наведено в таблиці.2.3.

Таблиця 2.3

Хімічний склад карбонатних порід (од. виміру: мас. %)

Матеріал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	в.п.п.
Крейда	3,37	0,76	0,78	52,56	0,22	0,24	0,78	41,63
Вапняк	3,56	0,86	0,70	51,60	0,30	0,24	0,71	39,84

Розчинну сіль сульфату алюмінію ($Al_2(SO_4)_3$) [94], обрано в якості суперпластифікатору та компоненту для зменшення впливу агресивного середовища (згідно до таблиці 1.1 та розділу 1.3.3). Вибір добавки обумовлено у її поширеному використанні як ущільнювача неорганічного походження та у якості протиморозної добавки. Характеристики продукту представлені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Характеристики сульфату алюмінія технічного

№	Назва характеристики	Норматив	Показник відповідності
1	Зовнішній вигляд	Білі кристали	Білі кристали
2	Al ₂ O ₃ , %	≥ 17,0	17,15
3	Fe ₂ O ₃ , %	≤ 0,02	0,004
4	Нерозчинні сполуки, %	≤ 0,3	0,07
5	pH (1 %-го розчину)	3,50	3,63 (± 0,10)
6	Грануляція, мм	5 – 15	5 – 15 (± 5 %)
7	Миш'як, мг/кг	≤ 14 мг/кг Al	0,68 мг/кг Al
8	Кадмій (Cd), мг/кг	≤ 3 мг/кг Al	0,06 мг/кг Al
9	Хром (Cr), мг/кг	≤ 30 мг/кг Al	4,26 мг/кг Al
10	Ртуть, мг/кг	≤ 4 мг/кг Al	0,08 мг/кг Al
11	Нікель (Ni), мг/кг	≤ 20 мг/кг Al	2,88 мг/кг Al
12	Свинець (Pb), мг/кг	≤ 40 мг/кг Al	2,41 мг/кг Al
13	Сурма (Sb), мг/кг	≤ 20 мг/кг Al	0,04 мг/кг Al
14	Селен (Se), мг/кг	≤ 20 мг/кг Al	0,34 мг/кг Al

Використання даних добавок є поширеним у більшості продукції сухих будівельних сумішей за рахунок їх доступності та низької ціни.

2.2 Методи дослідження

Більша частина сухих будівельних сумішей пов'язана з використанням цементу у якості основного в'язучого у своїх системах. Оскільки цемент, як силікатне гідралічне в'язуче, володіє найкращими фізико-механічними властивостями, його використання обумовлюється можливістю модифікування даних властивостей у широкому діапазоні характеристик сумішей.

Усі основні вимоги, щодо виробництва якісної продукції та випробувань сухих будівельних сумішей на основі цементного в'язучого, регламентуються рядом державних стандартів, а саме:

ДСТУ Б EN 196-1 «Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів»;

ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови»;

ДСТУ Б В.2.7-126:2011 «Суміші будівельні сухі модифіковані Загальні технічні умови»

ДСТУ Б В.2.7-239:2010 «Розчини будівельні. Методи випробувань»

Данні стандарти регламентують вимоги до проведення основних випробувань для перевірки контролю якості виробництва будівельних в'язучих на основі цементу.

2.2.1 Визначення нормальної густоти та строків тужавлення

При проведенні даних досліджень використовувалась методика визначення фізико-механічних властивостей цементів в малих зразках.

Нормальна густота і строки тужавлення визначалися за допомогою приладу Віка [59].

Прилад Віка, що представлений на рисунку. 2.1а та 2.1б, застосовують з товкачиком, який виготовляють з металу у вигляді прямого циліндра (рис. 2.1в) з робочою довжиною не менше ніж 45 мм та діаметром $(10,00 \pm 0,05)$ мм. Загальна маса рухомих деталей приладу має складати (300 ± 1) г; вони повинні рухатися строго вертикально без відчутного тертя, їх вісь повинна збігатись з віссю товкачика. Кільце приладу Віка, в яке вміщують досліджуване цементне тісто, повинне бути виготовлене з ебоніту, синтетичних матеріалів чи латуні. Кільце може мати циліндричну або конічну форму висотою $(40,0 \pm 0,2)$ мм та внутрішнім діаметром (75 ± 10) мм. Воно повинно бути достатньо жорстким та встановлено на основу у вигляді пластини, розміри якої більші ніж кільце, та товщина не менше

ніж 2,5 мм. Пластина-основа має бути виготовлена з непроникного для води матеріалу, стійкого до дії цементного тіста, наприклад, з плоскої скляної пластини.

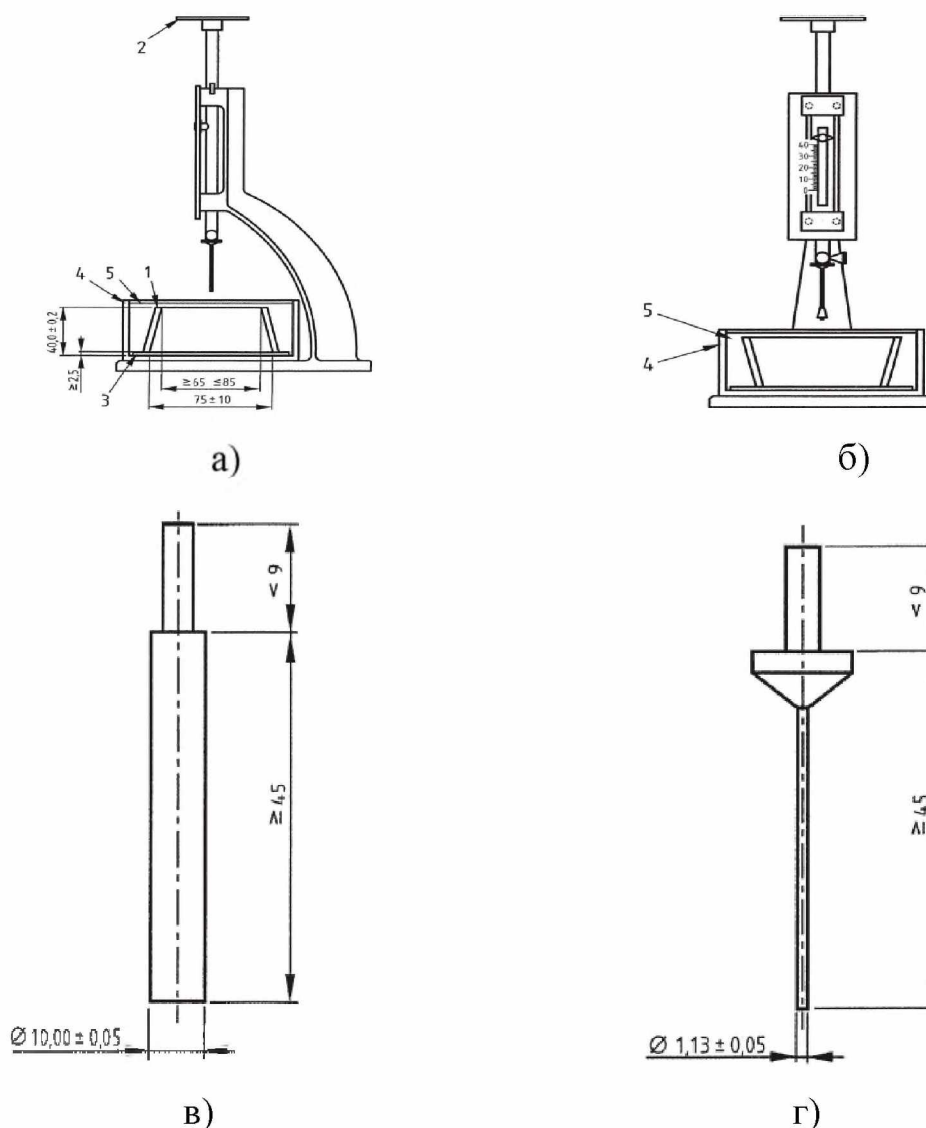


Рисунок 2.1 - Прилад Віка: вид збоку (а), вид спереду (б); товкачик (в), голка (г)

Кільце Віка, швидко, без зайвого ущільнення чи трясіння заповнюють цементним тістом з надлишком. Присутні в тісті повітряні пухирі видаляють, ледь поплескуючи долонею знизу трохи переповнене кільце Віка. Надлишок цементного тіста обережно усувають.

Визначення нормальної густоти проводиться за допомогою товстого плунжера (товкачик) (рис. 2.1в). Заповнене кільце з пластиною-основою зразу

після видалення зайвого цементного тіста поміщають в прилад Віка так, щоб товкачик знаходився по центру кільця. Потім обережно опускають товкачик до торкання з поверхнею цементного тіста. Щоб уникнути початкової швидкості або додаткового прискорення при заглибленні рухомих частин, необхідно зробити витримку від 1 с до 2 с. Після витримки швидко звільняють рухомі частини, внаслідок чого товкачик прямовисно заглиблюється у центр кільця з цементним тістом. Глибину проникнення визначають за шкалою, причому не раніше 5 с після зупинки товкачика і не пізніше 30 с після його звільнення. Отримане за шкалою значення, яке відповідає відстані між нижнім кінцем товкачика та пластиною-осною, разом із вмістом води в цементному тісті в відсотках до маси цементу, наводять у звіті.. Випробування повторюють доти, поки відстань між товкачиком та пластиною-осною не дорівнюватиме (6 ± 2) мм. Округлений до 0,5% вміст води в цьому цементному тісті є саме тим, який необхідний для отримання тіста нормальної густоти.

Для визначення строків тужавлення товкачик замінюють циліндричною сталевую голкою (рис. 2.1г). Кільце Віка заповнене цементним тістом нормальної густоти встановлюють у прилад; голку обережно опускають до торкання з поверхнею цементного тіста. Голку необхідно витримати від 1 с до 2 с у цьому положенні. Після витримки швидко звільняють рухомі деталі, внаслідок чого голка прямовисно проникає в тісто. Коли голка більше не заглиблюється в цементне тісто, не пізніше ніж через 30 с після її звільнення визначають глибину проникнення за шкалою. Отримане за шкалою значення, яке відповідає відстані між нижнім кінцем голки та пластиною-осною, разом з часом, що минув від завантаження цементу до змішувача фіксують. Після кожного занурювання голку одразу очищають. Зразок зберігають, якщо потрібно визначити кінець тужавлення. Проміжок між нульовим часом та моментом, коли відстань від голки до пластини-основи становить (6 ± 3) мм, вважається початком тужавлення і має визначатись з точністю до 1 хв.

Кінцем тужавлення вважається час від нульового часу (момент заповнення цементним тістом кільця) до моменту, коли голка проникає в затверділе цементне тісто всього на 0,5 мм.

2.2.2 Визначення водоцементного співвідношення

Водоцементне співвідношення розчинової суміші регламентується співвідношенням кількості витраченої води на цемент для утворення цементної суміші нормальної густоти та визначається за формулою 2.1.

$$R_w = \frac{B}{C} \times 100 \quad (2.1)$$

де: R_w – значення водоцементного співвідношення, %;

B – кількість води, од. маси;

C – кількість цементу, од. маси.

2.2.3 Визначення водоутримувальної здібності сумішей

Визначення водоутримувальної здібності будівельних сумішей регламентується вимогами ДСТУ Б В.2.7-239:2010 «РОЗЧИНИ БУДІВЛЬНІ. Методи випробувань» (аналог EN 1015-11:2019 – стандарт країн ЄС).

В основі методу полягає відділення води від шару будівельної суміші товщиною у 12 мм та заформованої у кільце діаметром 100 мм, котре розташоване на фільтрувальному папері.

Водоутримання визначають у відсотках вмістом води до і після випробування за формулою:

$$V = \left(100 - \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3} \times 100\right) \quad (2.1)$$

де: m_1 – маса фільтрувального паперу до випробувань, г;

m_2 – маса фільтрувального паперу після випробувань, г;

m_3 – маса приладу без розчинової суміші, г;

m_4 – маса приладу з розчиною сумішшю, г.

2.2.4 Визначення фізико-механічних властивостей цементів

При проведенні даних досліджень використовувалась методика визначення фізико-механічних властивостей цементів в малих зразках.

Міцність цементів на стиск визначалась при дослідженні зразків цементів розмірами 20x20x20 мм. Зразки виготовлялись із цементного тіста відповідного складу, міцність вимірювалась у віці 2, 7 і 28 доба. Міцність на стискання $R_{ст}$, МПа, окремого зразка обчислювали за формулою:

$$R_{ст} = \frac{F_{ст}}{S} \quad (2.1)$$

де: $F_{ст}$ – руйнівне навантаження, Н;

S – площа робочої поверхні пластини, мм².

За міцність на стискання приймали середньоарифметичне значення результатів випробувань усіх зразків. Результат обчислення округлювали до 0,1 МПа.

2.2.5 Рентгенофазовий аналіз

Підготовка матеріалів для рентгенофазового аналізу відбувається у два етапи: помел та сушка. Матеріал для випробування попередньо дроблять та промелюють через сито № 008 для забезпечення однорідності сипучої фракції та зменшення кількості крупних часток, що може вплинути на якість проведення аналізу. Після того як матеріал було розмелено та необхідна кількість просіяна, матеріал відправляють у сушильну камеру та висушують до постійної маси за для видалення залишків вологи.

Отриману наважку розділяють на декілька частин та роблять вибірку за для підготування «таблетки» для зняття кривої дифракції. Аналіз проводився на дифрактометрі «ДРОН-3М». Його основні характеристики: потужність рентгенівської трубки 2 кВт; прискорювальна напруга 20-50 кВ; струм трубки

5-40 мА; діапазон кутів 2θ : від -100° до 167° . Його використовують для дослідження загального характеру (якісний та кількісний фазовий аналіз, дослідження твердих розчинів, визначення макро- та мікронапруг, вивчення ближнього порядку та інше), отримання повного набору інтегральних інтенсивностей відбиття від монокристалів, визначення орієнтації зрізів монокристалів, дослідження текстури.

2.2.6 Визначення стійкості цементів до агресивного середовища

Для випробувань формуються контрольні та основні зразки кубічної форми розмірами $2 \times 2 \times 2$ см відповідно до методики запропонованої НДІ «Гіпроцемент» та НДІ «Цемент», котрі у свою чергу базуються на існуючих стандартизованих методиках, що використовуються у дослідженні корозійної стійкості цементів та бетонів. Приготовані зразки цементу та суміші, витримувались у водному середовищі впродовж 28 діб. За цей час зразки випробовувались на міцність при стиску на 2, 7 та 28 добу [87].

Для визначення характеристик міцності сумішей при перебуванні в агресивному середовищі, усі зразки після 28 діб твердіння, піддавалися впливу наступних агресивних середовищ: 3 % - Na_2SO_4 , 3 % - MgSO_4 , 0,2 % - CaSO_4 та розчин морської води (суміш солей NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 та CaSO_4). Даний підбір середовищ, описаний у матеріалах НІИ «Гіпроцемент» та НІИ «Цемент» [87], щодо визначення стійкості цементних матеріалів під дією агресивного середовища. Згідно цього, зразки також розміщують у контрольному середовищі води, інші – основні, або проектні – в агресивному середовищі.

При визначенні впливу агресивних середовищ, нульовою точкою відрахунку перебування зразків у агресивних середовищах приймалася 28 доба після визначення марочної міцності зразків. Після чого зразки розміщувалися у агресивні середовища та воду (контрольні зразки для порівняння) на 168 діб. В цей період проводилися проміжні випробування міцності зразків на 56 та 112 добу. В цілому, період дослідження зміни міцності зразків складав 196 діб.

Для дослідження впливу агресивних середовищ на стійкість сумішей та їх механічну довговічність, зразки знаходилися у вологому середовищі під дією середовища з високою вологістю з вмістом агресивного агента. Для вирішення даної задачі використовувалася вертикальна камера соляного туману типу КСТ-1 (рис. 2.2) на базі науково-дослідного інституту НАНУ «Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона».



Рис. 2.2 Камера соляного туману типу КСТ-1

Принцип дії даного апарату полягає в постійній підтримці середовища туману з агресивним компонентом, що утворюється за рахунок розприскування розчину з ємності та відповідно дисперсії рідини в герметично закритій камері під певним тиском та підтримки нормальних умов температури випробування (25 ± 5 °C). Періодичне розприскування рідини у камері за рахунок нагнічення тиску для утворення туману, що дозволяє знаходитися зразкам у рухомому середовищі, що є близьким до реальних умов впливу агресивних середовищ на будівельні цементні вироби.

Після випробувань визначався кінцевий коефіцієнт стійкості до впливу агресивного середовища за допомогою рівняння співвідношення різниці між початковою та кінцевою середньою міцністю зразків до початкової міцності за наступним рівнянням:

$$C_i = \frac{\langle F_{28} \rangle - \langle F_{196} \rangle}{\langle F_{28} \rangle} \quad (2.2)$$

де: C_i – коефіцієнт стійкості,

$\langle F_{28} \rangle$ – середня міцність вихідна (перед випробуванням),

$\langle F_{196} \rangle$ – середня міцність кінцева (після випробування).

2.2.7 Інфрачервоний (ІЧ) спектральний аналіз матеріалів

Для зняття ІЧ спектру матеріали готували у відповідності до вимог згідно виду матеріалу. Методи підготовки є загально прийнятими та описуються в усіх методичних рекомендаціях по проведенню спектральних аналізів. Дані знімалися за допомогою устаткування «VERTEX 70» – інфрачервоний спектрофотометр типу Фур'є.

Для твердих зразків готуються пасти з 10-20 мг твердої речовини з тониною помолу до 10 мкм, котрі змішані разом з 1-2 краплями імерсійної рідини (вазелінова олія, гексахлорбутадиєн та ін.). Готову пасту стискають між пластинками *NaCl* (або *KBr*) та розміщують у спектрофотометр разом з імерсійною рідиною між пластинками *NaCl* (або *KBr*) у другому каналі. У деяких випадках роблять зразки таблетки у разі відсутності застосування імерсійної рідини.

Для зразків полімерних матеріалів, котрі використовую у дослідженні, готують відповідно плівку даного матеріалу за рахунок розчинення його у відповідній інертній рідині та висушуючи розтягнуту коагуляційну масу до товщини менше 0,05 мм утворюючи при цьому плівку.

2.2.8 Растрово-електронний мікроскопічний аналіз структури

Для отримання мікрофотографій структури зразків використовувався «Мікроскоп растровий електронний (РЕМ 106-І)». Після визначення міцності на стиск, обиралися шматки з найменшими візуальними пошкодженнями з розмірами оглядової поверхні 2×3 мм. Зразки попередньо висушувалися за температури у $90\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 4 годин до постійної маси та для усунення вологи. Перед зняттям фотографій, зразки зберігалися у ексикаторах з силікагелем для запобігання потрапляння вологи на зразки з зовнішнього середовища та для охолодження.

Зразки розміщувалися на м'якій фользі для забезпечення стабільності при русі рухомих частин мікроскопа в зоні спостереження. Перед завантаженням зразки обдували стисненим повітрям для усунення пилу або рухомих часток, що могли б спричинити неоднорідність знімку. Знімки проводилися під високим тиском

2.2.7 Статистична обробка даних

Результати випробувань на набір міцності сумішей впродовж 28 діб, виконувалися логарифмічним методом апроксимації. Даний метод прийнятий через його застосовуваність для побудови кривих як з негативними, так і з позитивними значеннями, котрі швидко зростають, а потім поступово стабілізуються. Набір міцності цементних сумішей має відповідний характер зростання міцності.

При дослідженні зміни міцності при дії агресивних середовищ, через неоднорідність значень на всьому діапазоні досліджуваного періоду впливу, було використано метод поліноміальної апроксимації третьої ступені. Дана ступінь обрана була у зв'язку з кількістю контрольних точок виміру впродовж досліджуваного періоду. Ефективність даного методу апроксимації полягає у можливості за рахунок великої кількості точок, котрі поперемінно зростають та убуюють, побудувати криву з визначеним ступенем полінома, котра буде мати високий ступінь достовірності результатів апроксимації (R^2).

Значення апроксимаційних кривих та їх коефіцієнтів достовірності вказані на відповідних графіках кривих.

Висновки до 2 розділу

1. Наведені основні фізико-механічні та хімічні характеристики матеріалів, які використовували в даній роботі.
2. Наведено докладний опис визначення нормальної густоти та строків тужавлення цементних будівельних сумішей.
3. Наведено опис визначення водоцементного співвідношення для цементних сумішей.
4. Наведено опис методики визначення водоутримувальної здібності будівельних розчинів.
5. Наведено принцип визначення міцності на стиск зразків цементних виробів.
6. Представлено методику по визначенню стійкості цементних виробів до впливу агресивного середовища (сульфат іонного).
7. Наведено принцип підготовки матеріалів до рентгено-фазового (РФА), інфрачервоного (ІЧ) спектрального та растрово-електронного мікроскопічного аналізу.
8. Наведено методи обробки даних для підтвердження достовірності отриманих результатів, щодо зміни міцності за визначеним періодом досліджень.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kovalenko, Y.**, Tokarchuk, V., & Poliuha, V. (2020). *The effect of methyl hydroxyethyl cellulose on the cement matrix properties*. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3(6), 105. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А» та має спеціалізацію 161-Хімічні технології та інженерія. Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061) DOI: 10.15587/1729-4061.2020.205347 (*Особистий внесок*

здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, підготовка статті).

За даними Scimago Journal & Country Rank журнал належить до квартиля Q3:

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100450083&tip=sid&clean=0>

2. Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., Kovalenko S., Vasylykevych O. (2022). Detection of influence of redispersable polymers on cement matrix properties. Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 4(118). Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А» та має спеціалізацію 161-Хімічні технології та інженерія. Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061) DOI: 10.15587/1729-4061.2022.262438 (*Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, підготовка статті).*

За даними Scimago Journal & Country Rank журнал належить до квартиля Q2:

<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100450083&tip=sid&clean=0>

Публікації у виданнях, що цитуються у інших наукометричних базах:

1. Коваленко, Ю. О., Токарчук, В. В.(2018). Корозійна стійкість цементів з карбонатними добавками. Міжнародний науковий журнал Науковий огляд, 4(47), 39-48. ISSN 2311-4509 (E-ISSN 2311-4517) (*Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, підготовка статті).*

РОЗДІЛ 3

ДІЯ КАРБОНАТІВ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ЦЕМЕНТНІ СУХІ СУМІШІ

3.1 Характеристики цементних сухих сумішей для проведення дослідження

При підготовці проектних та контрольних зразків для випробувань, до уваги приймалися відповідні вимоги та стандарти, щодо підготовки зразків та відповідно вмісту добавок при виробництві сухих будівельних сумішей. Перелік відповідної документації для підготовки контрольних та проектних сумішей, матеріали для приготування та методи дослідження будівельних розчинів представлені у розділі 2.2.

В таблиці 3.1, представлено перелік контрольних та проектних (дослідних) сумішей з відповідними значеннями вмісту добавок, котрі використовувалися у дослідженні.

Таблиця 3.1

Перелік сумішей, що випробувалися

№	Досліджувана суміш						Тип системи
	Матеріал 1	Вміст у суміші, мас. %	Матеріал 2	Вміст у суміші, мас. %	Добавка	Вміст у суміші, мас. %	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Цемент	100	-	-	-	-	Контрольна суміш
2		90	Крейда	10	-	-	Проектна суміш
3		80		20			Проектна суміш
4		70		30			Проектна суміш
5		60		40			Проектна суміш
6		90	Вапняк	10	-	-	Проектна суміш
7		80		20			Проектна суміш
8		70		30			Проектна суміш
9		60		40			Проектна суміш
10			-	-	МГЕЦ НМ	0,25	Проектна суміш
11						0,5	Проектна суміш
12						0,75	Проектна суміш
13			-	-	МГЕЦ СМ	0,25	Проектна суміш
14						0,5	Проектна суміш
15						0,75	Проектна суміш
16			-	-	МГЕЦ ВМ	0,25	Проектна суміш

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8
17						0,5	Проектна суміш
18						0,75	Проектна суміш
19	Цемент		-	-	FormateCa (Форміат кальцію)	1	Проектна суміш
20						3	Проектна суміш
21						5	Проектна суміш
22	Цемент		-	-	Neolith 4400 (вініл- ацетат/верса- тат)	1	Проектна суміш
23						3	Проектна суміш
24						5	Проектна суміш
25			-	-	Neolith 6700 (вініл акриловий сополімер)	1	Проектна суміш
26						3	Проектна суміш
27						5	Проектна суміш

3.2 Вплив добавок на фізико-механічні характеристики цементних сухих сумішей

3.2.1 Суміші з наповнювачами вапняку та крейди

Вплив карбонатів на фізико-механічні показники сумішей в цілому відображаються на їхніх строках тужавлення та наборі міцності (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Нормальна густота та строки тужавлення цементних сумішей [94]

Склад суміші, мас. %			НГ, %	Строки тужавлення, г-хв	
				Початок	Закінчення
Цемент	Крейда	Вапняк			
1	2	3	4	5	6
100	-	-	25,0	1 - 20	2 - 55
90	10	-	25,0	1 - 18	2 - 48
80	20	-	26,0	1 - 10	2 - 37
70	30	-	26,0	1 - 15	2 - 30
60	40	-	26,0	1 - 10	2 - 25
90	-	10	25,0	1 - 10	3 - 00
80	-	20	24,0	1 - 00	2 - 40
70	-	30	24,0	1 - 00	2 - 30
60	-	40	24,0	1 - 00	2 - 15

Варто прийняти до уваги, що добавки вапняку і крейди по різному впливають на нормальну густоту цементного тіста. Введення крейди стимулює поступове збільшення нормальної густоти за рахунок збільшення об'єму суміші та простору між частинками цементу.

При відносно однаковому хімічному складі (табл. 2.9) як крейди так і вапняку та визначеного мінерального складу, згідно до показників рентгенофазового аналізу (Додаток А., рис А.1 – А.2), де чітко виражена інтенсивність обох дифрактограм на проміжках $29,5^\circ$ та $39,4^\circ$ а також на перевірочних проміжках $36,0^\circ$, $43,2^\circ$, $47,0^\circ$ – $48,4^\circ$ вказують на те, що обидва карбоната переважно складаються з кальциту. Це в цілому підтверджує той факт, що різниця між двома карбонатами, у строках тужавлення, більше пов'язана до фізичних аспектів ніж до хімічного або мінералогічного.

Враховуючи аспект нерозчинності карбонатних компонентів у воді, вплив на водовідділення сумішей з добавками має незначний характер оскільки впродовж 3 годин витримки зразків у ємності для випробування, вони втратили лише до 1 – 1,5 % води в порівнянні з контрольними зразками.

Слід також зазначити, що обидва матеріали в однаковій мірі впливають на кінцеві строки набору міцності – зменшують даний показник. Дане зменшення відбувається за рахунок збільшення частки карбонатного компоненту, котрий в своїй більшості є гідрофільним. Цим самим, зменшуючи вміст води в цементній матриці, що використовується для утворення кристалів еtringіту..

Показники міцності цементів з добавками вапняку і крейди наведені в табл.3.3.

Таблиця 3.3

Показники міцності цементів з добавками вапняку і крейди [57]

Склад суміші	Міцність зразків при стиску, МПа, у віці, діб.		
	2 доба	7 доба	28 доба
1	2	3	4
Цемент	13,0	24,5	52,7
Цемент + вапняк 10%	17,6	23,5	54,6

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4
Цемент + вапняк 20%	15,6	20,5	51,4
Цемент + вапняк 30%	9,0	17,0	45,9
Цемент + вапняк 40%	5,6	12,3	42,3
Цемент + крейда 10%	16,3	24,3	49,5
Цемент + крейда 20%	14,8	21,0	42,8
Цемент + крейда 30%	11,5	19,8	39,8
Цемент + крейда 40%	8,3	14,3	32,0

В цілому, добавка вапняку збільшує міцність цементів у порівнянні з добавкою крейди. При концентрації 10 мас.% добавок карбонатів міцність цементів у віці 28 діб складає, відповідно 54,6 МПа для суміші з вапняком, проти 49,5 МПа для сумішей з крейдою.

Загалом, міцність цементів з добавкою вапняку перевищує міцність з добавкою крейди в усьому вивченому діапазоні концентрацій.

Під час визначення механічної довговічності виробів, утворення при твердінні цементу еtringіту є одним з найважливіших процесів тверднення цементного каменю. Під час цього процесу відбувається зв'язування CaO у однорідну тверду фазу. Але в присутності іонів сульфату SO_4^{2-} відбуваються хімічні реакції з утворенням гіпсу та інших гідроксидів, що впливають на руйнування каменю.

Потенціальне використання цементів з вмістом карбонатного компоненту в певній мірі здатне посприяти підтриманню стійкості цементного каменю. Це, у свою чергу, дозволяє завершити процеси кристалоутворення в цементній матриці та запобігти миттєвій реакції руйнації кристалоутворень еtringіту та вимиванню $Ca(OH)_2$ з об'єму цементного каменю, за рахунок ущільнення суміші при введенні карбонатного компоненту.

3.2.2 Суміші з добавками метил гідроксиетил целюлозою (МГЕЦ)

Добавки метил гідроксиетил целюлози по різному впливають на нормальну густоту і строки тужавлення цементу. Отримані результати наведені в табл. 3.4

показують, що із збільшенням вмісту кожного виду полімерного порошку зростає і нормальна густота.

Таблиця 3.4

Нормальна густота та строки тужавлення сумішей цементу з добавками [95]

Суміш	Вміст добавки, мас. %	Нормальна густота, %	Строки тужавлення, г-хв	
			Початок	Закінчення
Портландцемент	0,00	28,1	1–20	2–25
Ефір целюлози низької в'язкості				
НВ I	0,25	35,1	1–59	3–09
НВ II	0,50	37,2	2–20	3–25
НВ III	0,75	38,9	2–40	4–50
Ефір целюлози середньої в'язкості				
СВ I	0,25	35,1	1–57	3–14
СВ II	0,50	37,2	2–18	3–48
СВ III	0,75	38,9	2–35	4–58
Ефір целюлози високої в'язкості				
ВВ I	0,25	40,4	1–52	3–12
ВВ II	0,50	42,8	2–35	4–20
ВВ III	0,75	47,1	3–05	5–30

Відмічається монотонне збільшення строків тужавлення як початку, так і закінчення цього процесу. Слід зазначити, що досить суттєве збільшення цього показника (в 2–4 рази) відбувається навіть при незначних концентраціях ефірів целюлози (табл. 3.4).

Збільшення нормальної густоти та строків тужавлення цементного тіста свідчить про значну здатність метил гідроксиетил целюлози утримувати воду в розчинах. Відмічається залежність між в'язкістю добавок і зростанням цих показників: чим більша в'язкість – тим більше зростає нормальна густота (рис. 3.1) та збільшуються строки тужавлення цементних розчинів.

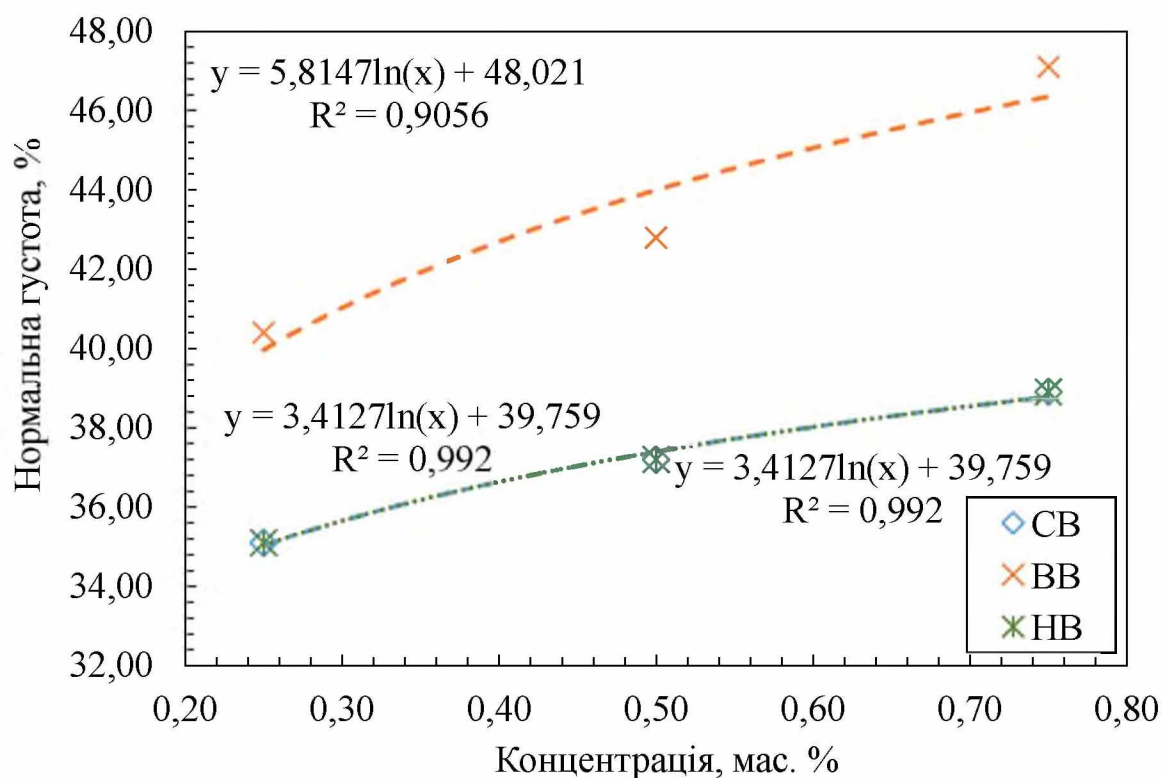


Рис. 3.1 Вплив концентрації добавок метил гідроксиетил целюлози низької (HB) середньої (CB) та високої (BB) в'язкості на нормальну густоту розчину

Отримані результати дозволяють стверджувати, що при підвищенні вмісту концентрації добавки відмічається логарифмічний характер (рис.3.1) зміни нормальної густоти. Це зростання дозволяє спрогнозувати те, що подальше збільшення концентрації добавки може призвести до концентраційного максимуму, що буде негативно впливати на водоутримувальну здатність суміші. Через що, надлишок води призведе до розділення фаз, що у свою чергу негативно впливатиме на процес гідратації клінкерних мінералів та набору міцності в цілому.

Результати, які наведені в табл. 3.4, свідчать, що при концентрації добавок 0,75 мас. % вже відбувається значна втрата водоутримувальної здатності сумішей у порівнянні із контрольними. Також слід зауважити, що целюлози низької в'язкості, так само як і середньої, мають однаковий вплив на зміну нормальної густоти. Дана схожість супроводжується активністю матеріалів до взаємодії з водою у цементних сумішах за рахунок їх питомої поверхні. Матеріал ефіру целюлози з низькою в'язкістю має меншу питому поверхню ніж матеріал з середньою в'язкістю. Тим

самим впливаючи на коагуляційні процеси під час затворення водою будівельної суміші. В цілому характер дії матеріалів схожий один до одного – тому стверджувати про різний характер впливу з точки зору нормальної густоти та строків тужавлення досить важко.

Як вже зазначено, при перемішуванні з водою ефіри целюлози в даній кількості зв'язуються з водою утворюють коагуляційні структури – плівки. Такі утворення огортають частинки цементу і не дають рівномірно розподілити воду для гідратації цементу і, тим самим, сповільнюють процеси початку тужавлення та збільшують водовідділення. Але при цьому зі збільшення вмісту добавки збільшується й повітровтягувальну здатність суміші, що в цілому впливає на набір міцності зразків.

Слідуючи цьому, варто прийняти до уваги також і їх вплив на водопоглинальну здібність (рис. 3.2).

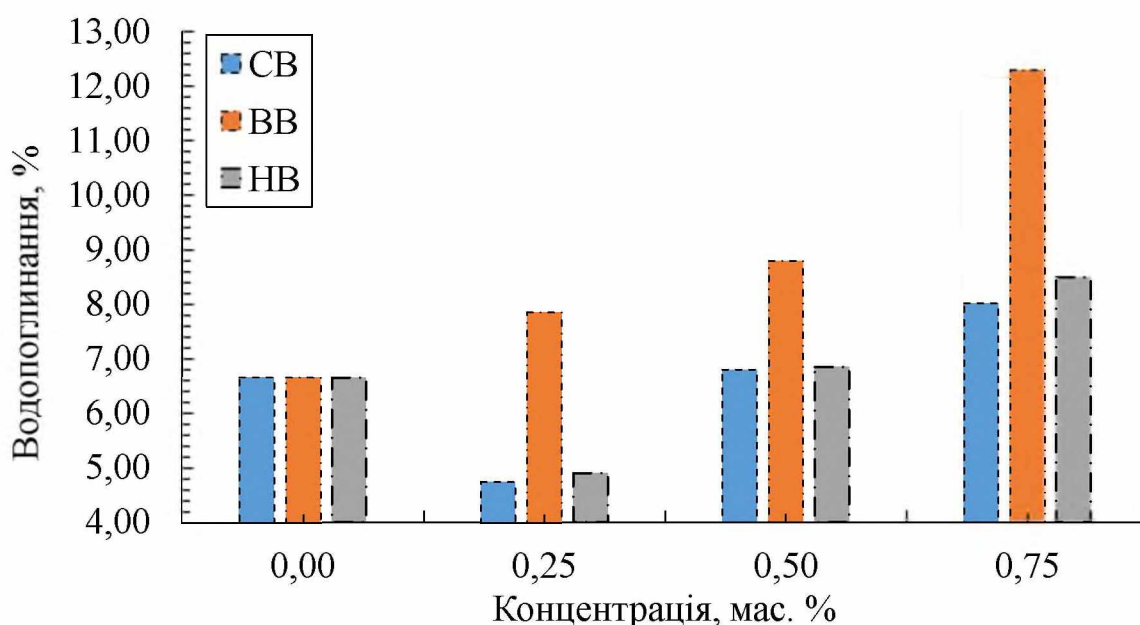


Рис. 3.2 Вплив ефірів целюлози на водопоглинальну здатність затверділих зразків

При даних значеннях, можна цілковито стверджувати, що за характером впливу ефіри целюлози низької (НМ) та середньої (ВМ) в'язкості мають схожий

характер дії. До того ж підтверджується і те, що добавки при збільшенні концентрації проявляють повітровтягувальну здібність. При цьому у зразків з ефірами целюлози високої в'язкості (ВМ) даний процес пороутворення більш інтенсивний, що можна побачити при концентрації добавки 0,75 мас. % (рис.3.2).

Дана змінна водопоглинальної здатності зразків з добавками ефіру целюлози дозволяє стверджувати, що відбуватиметься й відповідне зменшення показників міцності цементів.

При введенні добавок ефіру целюлози низької в'язкості відмічається суттєве падіння міцності цементної матриці у порівнянні із вихідним цементом в ранні строки тверднення (рис. 3.3). Величини достовірності апроксимації (R^2) свідчать про достатньо високій ступінь відповідності трендової моделі вихідним даним для цементу без добавок та при введенні 0,25 і 0,50 мас. % ефіру целюлози низької в'язкості. Дещо менша відповідність при концентрації 0,75 мас. % добавки.

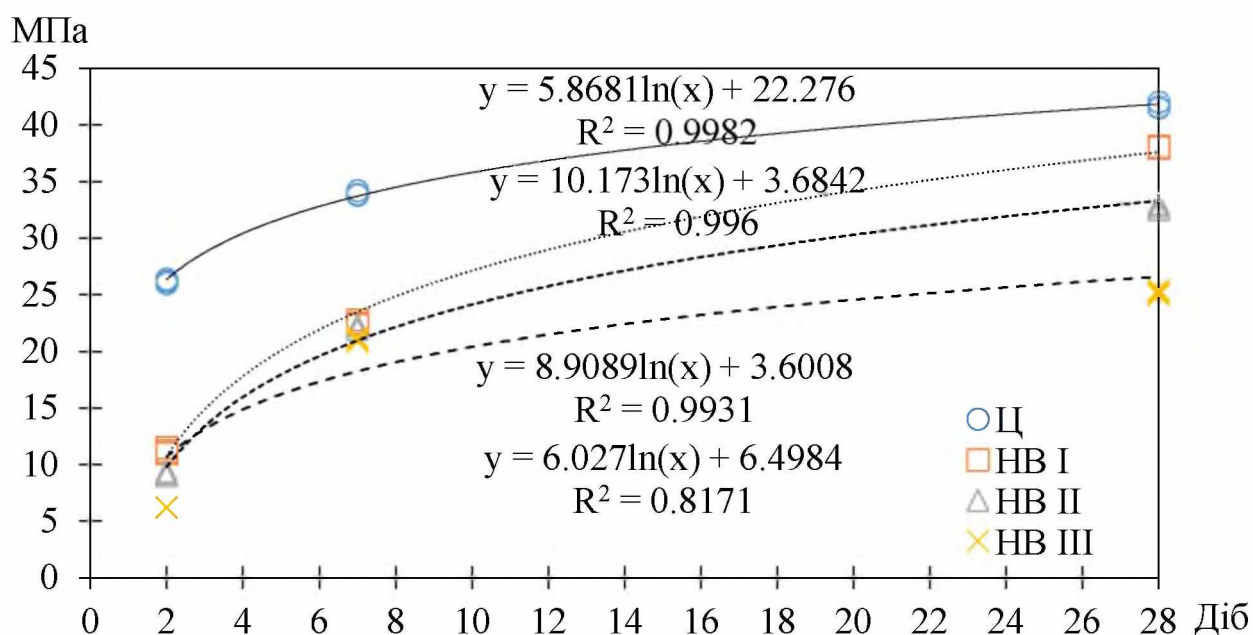


Рис. 3.3 Лінії тренду залежності міцності цементу від концентрації добавки ефіру целюлози низької в'язкості

Аналогічні результати отримані і при введенні в цемент добавки ефіру целюлози середньої в'язкості. Відмічається зниження міцності цементного каменю

в усьому діапазоні концентрацій, але не таке суттєве, як в попередньому випадку (рис. 3.4).

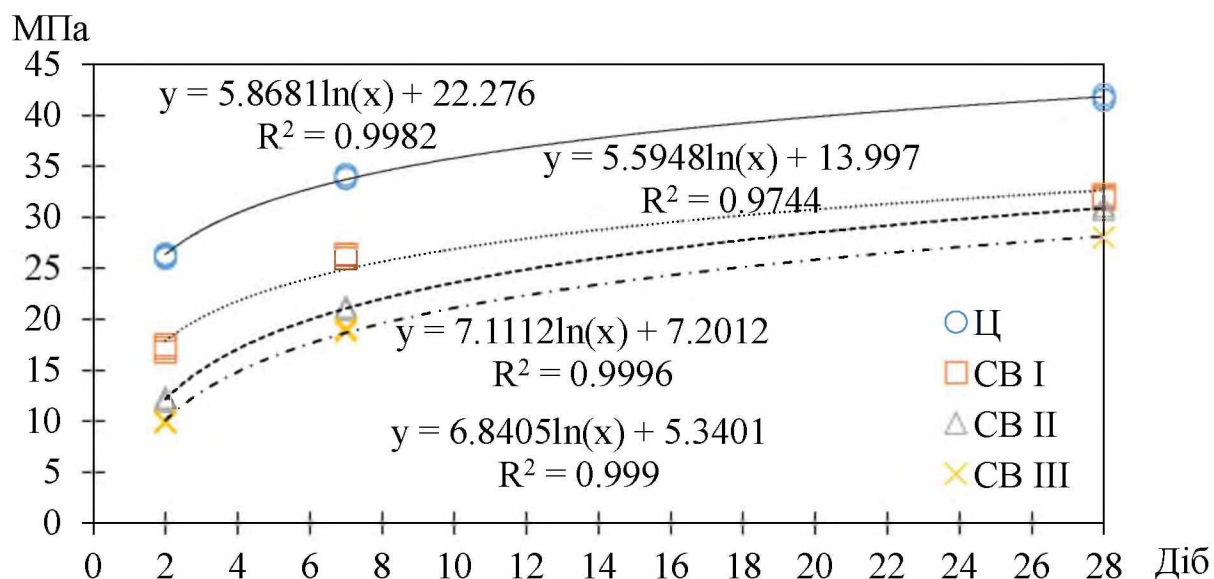


Рис. 3.4 Лінії тренду залежності міцності цементу від концентрації добавки ефіру целюлози середньої в'язкості

Вплив ефіру целюлози високої в'язкості на міцність цементу носить дещо інший характер (рис. 3.5).

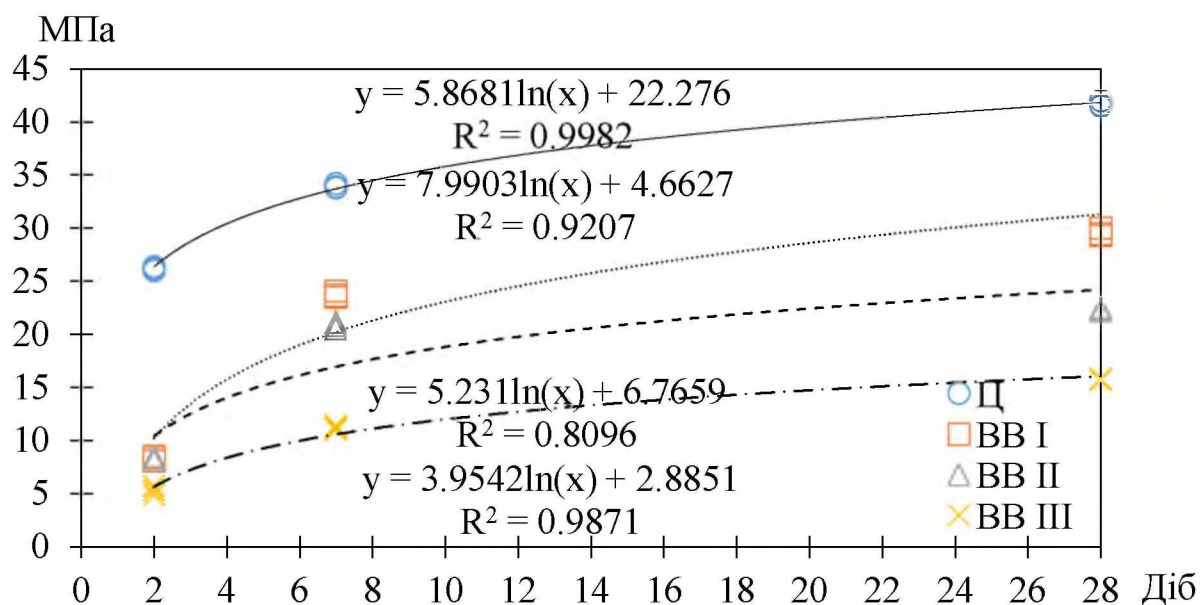


Рис. 3.5 Лінії тренду залежності міцності цементу від концентрації добавки ефіру целюлози високої в'язкості [95]

Збільшення концентрації добавки супроводжується значним зниженням міцності. При загальній тенденції повільного набору міцності в ранні строки тверднення відмічається і низькі рівень у віці 28 діб. Відповідно, із зростанням концентрації цей показник складає 29,1, 24,9 і 16,3 МПа.

3.2.3 Суміші з редиспергованими добавками

За характером впливу редиспергованих добавок на цементну суміш, встановлено, що добавки мають різний характер впливу як на нормальну густоту так і на водоутримання. Результати представлені в табл. 3.5, свідчать про низьку здатність впливати на нормальну густоти цементного тіста, на відміну від водоутримання.

Таблиця 3.5

Фізико-реологічні характеристики сумішей цементу з редиспергованими добавками [97]

Матеріал	Цемент	Вміст добавки	Нормальна густота	Строки тужавлення,		Водоутримання
				Початок	Кінець	
	мас. %	мас. %	%	г-хв	г-хв	%
Цемент	100	0	27.5	1-10	2-15	93.35
Formate Ca	99	1	28	1-05	2-30	95.61
	97	3	28	1-35	2-10	96.4
	95	5	28.5	0-52	1-37	97.85
Neolith 4400	99	1	27.5	1-30	2-35	95.9
	97	3	28	2-13	3-33	98.48
	95	5	28	1-30	3-10	99.6
Neolith 6700	99	1	28.5	1-16	2-15	96.52
	97	3	29	3-29	5-14	95.2
	95	5	30	1-58	4-00	94.6

Відносно мала зміна у показниках нормальної густоти (0.5 – 1.5 %) свідчить про низький вплив на рухомість цементної суміші. Даний показник дозволяє стверджувати, що при низьких концентраціях добавок водопотреба сумішей в цілому лишатиметься той самою. Такий висновок підкріплюється і значеннями водоутримання цементних сумішей при використанні форміату кальцію та версатату.

Проте, вініл-акриловий сополімер (Neolith 6700) не зважаючи на схожий вплив на нормальну густоту та рухливість суміші, навпаки, зменшує показник водоутримання. На рис. 3.5 відображено вплив на водоутримувальну здатність сумішей.

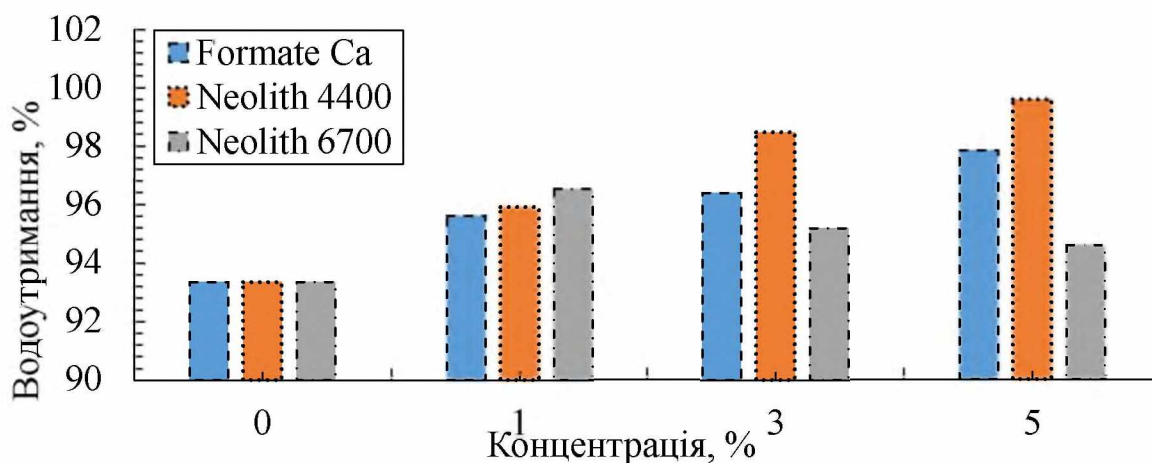


Рис. 3.5 Вплив редиспергованих порошків на водоутримувальну здібність цементних сумішей [97]

Проте, при відносно низький показник водоутримання контрольної суміші без добавок (водоутримання цементної суміші – 93.35 %), стверджувати, що вініл-акриловий сополімер погіршує водоутримання, буде невірно. Оскільки при низькій концентрації (1 %) добавка покращує цей показник навіть краще ніж форміат кальцію та версатат.

Зменшення водоутримання при більших концентрація добавки Neolith 6700 можна віднести до його більшої хімічної активності на відміну від більш стабільного версатату та форміату кальцію. Таким чином, при збільшені концентрації сополімеру збільшується частка добавки, котра швидше прореагує з водою утворюючи полімерні структури в товщі цементного каменю. Тим самим покриваючи частки цементу і сповільнюючи при цьому гідратацію цементних мінералів.

Окремої уваги потребує і вплив добавок на строки тужавлення. Їх характер є не схожим один до одного. Якщо, при використанні форміату кальцію (Formate

Ca) прослідковується зменшення строків тужавлення при збільшенні концентрації добавки, то для редиспергованих порошків Neolith ця зміна дещо інакше.

За характером дії редиспергованих порошків Neolith 4400 та 6700 схожі на типові полімерні добавки, котрі при збільшенні концентрації збільшують і строки тужавлення за рахунок водоутримуючої здібності утворених коагуляційних структур в цементній матриці. Це видно при концентраціях 1 % та 3 %. Проте при збільшенні кількості добавки (5 %) час початку та кінця строків тужавлення в цілому зменшується в порівнянні до меншої концентрації у 3 %.

Дане зменшення можна пояснити тим, що утворена в цементній матриці полімерна плівка набула своєї стабільності та структурно стала гідрофобом. Тим самим надлишок води котрий залишився в будівельній суміші був використаний вільним CaO на гідратацію, що у свою чергу зменшило час кінця тверднення суміші в порівнянні до суміші з меншою концентрацією добавки. Даний аспект підтверджується значенням водоутримання для редиспергованого порошку Neolith 6700.

За характером впливу на набір марочної міцності, добавки мають схожий характер як і набір міцності контрольної суміші (рис. 3.6 – 3.8).

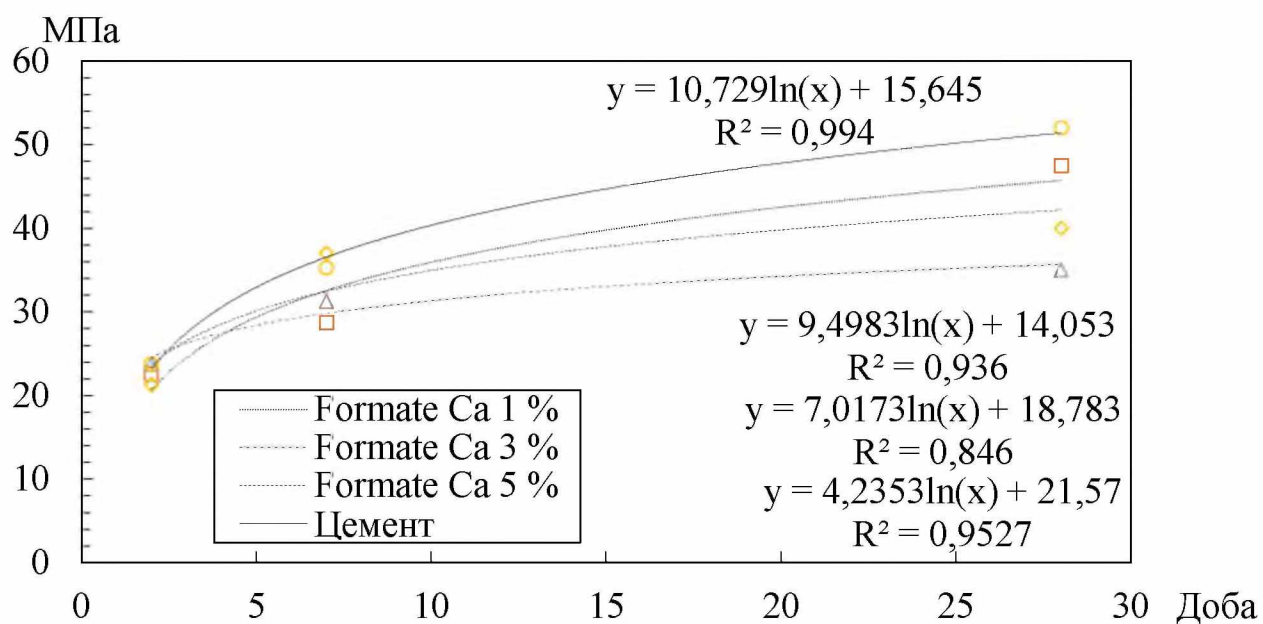


Рис. 3.6 Лінії тренду залежності міцності цементу від концентрації добавки формиату кальцію (Formate Ca) [97]

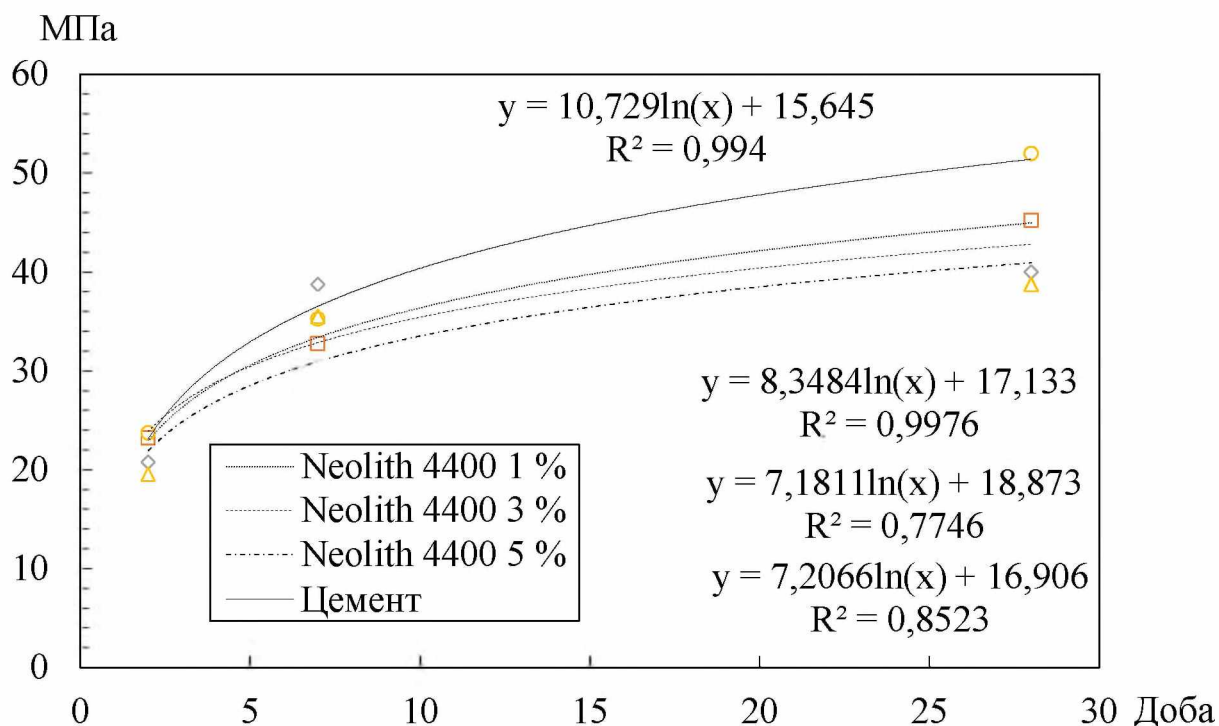


Рис. 3.7 Лінії тренду залежності міцності цементу від концентрації добавки вініл-ацетат/версатат (Neolith 4400) [97]

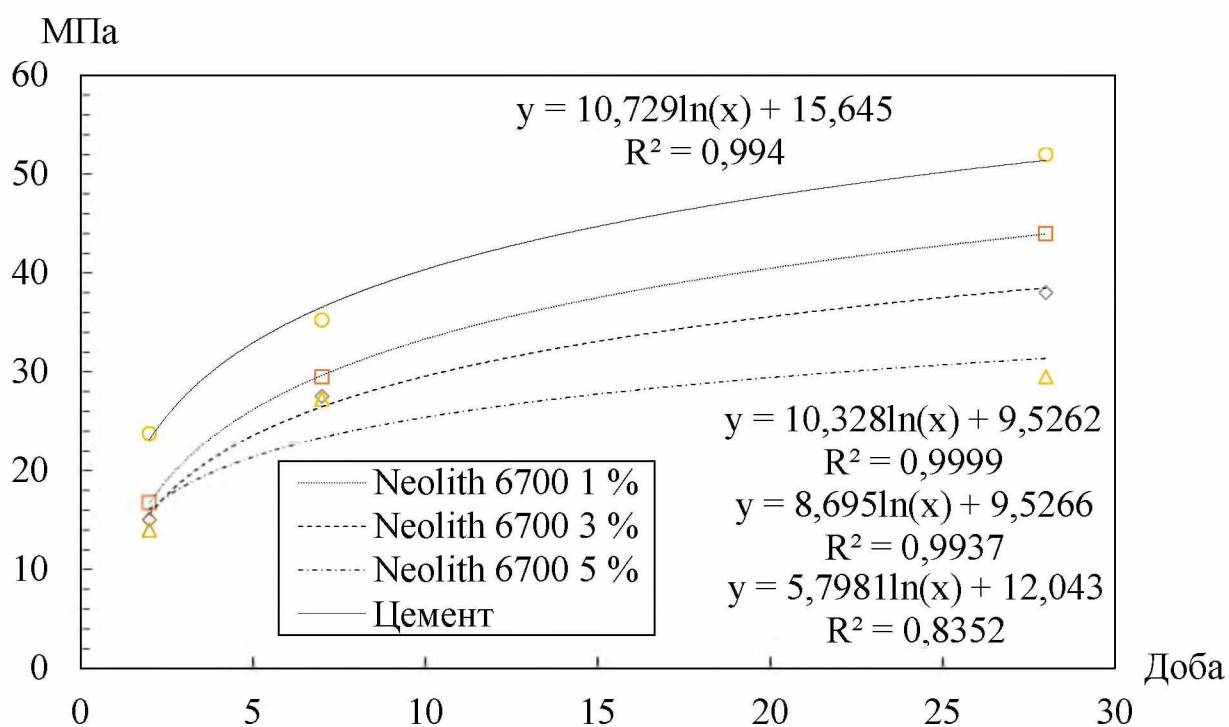


Рис. 3.8 Лінії тренду залежності міцності цементу від концентрації добавки вініл-акрилового сополімеру (Neolith 6700) [97]

Набір міцності відбувається поступово та його характер можна апроксимувати логарифмічним рівнянням при цьому показник достовірності апроксимації даних близький до 1 за певних концентрацій.

При апробації результатів випробування можна побачити у випадках для добавки вініл-ацетат/версатат (Neolith 4400) при концентрації у 3 % значення достовірності складає менше 0,8. Дане зниження пов'язане через інтенсивний характер водоутримання добавки котрий впливає на набір ранніх строків міцності, через що, фактор достовірності й має таке значення.

В дійсності, додавання добавок органічного походження в певній мірі зменшує показники марочної міцності на 28 добу. Для концентрацій редиспергованих добавок 1 % зменшення складає 9 – 15 %%, при цьому значення міцності для сумішей залишається в допустимих межах для цементних сумішей марки 500 (42,5 – 50 МПа). Натомість, вже більші концентрації 3 – 5 %% знижують міцність сумішей до значень марки 400.

За характером набору міцності, можна стверджувати, що при подальшому твердненні сумішей марочна міцність лишатиметься в межах значень що були отримані на 28 добу тверднення за умови, що не відбуватиметься деструкційного впливу на вироби.

Висновки до 3 розділу

1. Визначено основні характеристики реологічних та фізико-механічних показників контрольної суміші (чистий цемент марки 500) та проектних сумішей з використанням карбонатних наповнювачів крейди та вапняку, а також вивчено окремий вплив на цементі: водоутримуючих добавок метил гідроксиетил целюлози високої, середньої та низької в'язкості; характер дії комерційно доступних редиспергованих добавок форміату кальцію (Formate Ca), вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400), вініл-акрилового сополімеру (Neolith 6700).

2. Виявлено що застосування карбонатів, а саме вапняку при вмісті у 10 мас. % добавки, збільшує міцність цементів на 28 добу на 1,9 МПа, в той час як при використанні крейди марочна міцність сумішей на 3,2 МПа менша. Методом

рентгенографічного аналізу підтверджено подібність крейди та вапняку, що в цілому прибирає імовірність впливу додаткових включень до хімічного складу сировини у показниках міцності. З цього можна зробити висновок, що отримана різниця у показниках в цілому залежить від вигляду в якому добавка додається до суміші: тонина помолу, вологість, форма часток, тощо.

3. При застосуванні метил гідроксиетил целюлози, міцність сумішей на стиск зменшується при збільшенні як вмісту їх у сумішах так і в'язкості самих ефірів целюлози. Для ефірів низької та середньої в'язкості втрата міцності при вмісті 0,75 мас. % добавки складає 40 %, в той час як максимальна втрата міцності для ефірів високої в'язкості за тієї ж концентрації – 60 %. Ефіри високої в'язкості збільшують водопоглинання сумішей при збільшенні їх вмісту у системі від 2 % до 6 %. Такий характер дії водоутримуючої добавки призводить до значної втрати як ранньої та і марочної міцності сумішей. Ефіри середньої та низької в'язкості мають менший вплив як на міцність, так і на водопоглинання, що у свою чергу вказує на їх більшу ефективність при застосуванні у цементних сумішах.

4. Використання форміату кальцію та редиспергованих порошків при їх низькому вмісті добавок зменшують міцність сумішей на 9 – 15 %% в порівнянні до контрольних складів, але при цьому значення міцності для сумішей залишається в межах цементних сумішей марки 500 (42,5 – 50 МПа на стиск). Натомість, вже більші концентрації 3 – 5 %% знижують міцність сумішей до значень марки 400. Можна також стверджувати, що при подальшому твердненні сумішей марочна міцність лишатиметься в межах значень, що були отримані на 28 добу тверднення за умови, що не відбуватиметься деструкційного впливу на вироби.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., & Poliuha, V. (2020).** The effect of methyl hydroxyethyl cellulose on the cement matrix properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3(6), 105. **Державне видання. Наукове спеціалізоване**

видання України категорії «А» з відповідних напрямком спеціалізації 161 – Хімічні технології та інженерія. Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061) *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

За даними Scimago Journal & Country Rank належать до квартиля Q3.

2. **Kovalenko, Y., Klymenko, A., Tokarchuk, V., & Sviderskyi, V. (2020).** Effect of sulfate ion environment on physical and mechanical durability of cement products modified by cellulose ethers. *Technology audit and production reserves*, 6(1), 56. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «Б». ISSN 2664-9969 (E-ISSN 2706-5448) *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

3. **Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., Kovalenko, S., Vasilkevych, O. (2022).** Identifying The Influence Of Redispersed Polymers On Cement Matrix Properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(118), p. 38-45. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А» з відповідних напрямком спеціалізації 161 – Хімічні технології та інженерія. Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061) *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

За даними Scimago Journal & Country Rank належать до квартиля Q2.

Статті у виданнях, що цитуються у інших наукометричних базах:

1. **Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., & Mazurok, P. (2018).** Influence of mineral additives on corrosion resistance of grouting mortars. *PARADIGM OF KNOWLEDGE*, 3(29). ISSN 2520-7474 (E-ISSN 2701-8938). *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

2. **Коваленко Ю. О.**, Токарчук В. В. (2018) Корозійна стійкість цементів з карбонатними добавками. Міжнародний науковий журнал Науковий огляд 4 (47), с. 39-48. ISSN 2311-4517 (E-ISSN 2311-4509). *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

3. **Kovalenko, Y.**, & Tokarchuk, V. (2020) “Corrosion stability of cement material modified by cellulose ether.” Physical-chemical mechanics of materials, Special issue “Problems of corrosion and corrosion protection of structural materials «CORROSION 2020»” №13, p. 151-154. ISSN 0430-6252 *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань з дослідження впливу агресивних середовищ на довговічність і стійкість модифікованих цементних сумішей з використання ефірів целюлози*

Тези доповідей на конференціях:

1. Коваленко Ю. (2020). Вплив В'язкості Ефіру Целюлози На Водотримувальну Здатність Цементної Матриці. VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. К.: НТУУ «КПІ ім. Ігор Сікорського».

2. **Y Kovalenko**, V Tokarchuk (2021). Influence Of Carbonate Component On The Properties Of Dry Building Mixes. V Міжнародні науково-практична конференція «Science, Innovations And Education: Problems And Prospects». 8-10 грудня 2021 року в м. Токіо, Японія

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АГРЕСИВНОГО СЕРЕДОВИЩА НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ЦЕМЕНТНИХ СУХИХ СУМІШЕЙ

4.1. Вплив добавок на корозійну стійкість будівельних сумішей

4.1.1. Стійкість сумішей з карбонатними наповнювачами

Під час визначення механічної довговічності виробів, утворення при твердінні цементу еtringіту є одним з найважливіших процесів тверднення цементного каменю. Під час цього процесу відбувається зв'язування CaO у однорідну тверду фазу. Але в присутності іонів сульфату SO_4^{2-} відбуваються хімічні реакції з утворенням гіпсу та інших гідроксидів, що впливають на руйнування каменю.

Потенціальне використання цементів з вмістом карбонатного компонента в певній мірі здатне посприяти підтриманню стійкості цементного каменю. Це, у свою чергу, дозволяє завершити процеси кристалоутворення в цементній матриці та запобігти миттєвій реакції руйнації кристалоутворень еtringіту та вимиванню $Ca(OH)_2$ з об'єму цементного каменю, за рахунок ущільнення суміші при введенні карбонатного компонента.

Дані по впливу карбонатної добавки можна побачити за результатами дослідження стійкості сумішей до впливу агресивного середовища в таб. 4.1

Таблиця 4.1

Коефіцієнт стійкості цементів з вапняком та крейдою, у віці 168 діб

Склад суміші	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	Морська вода
1	2	3	4	5
Цемент	0,71	0,81	0,69	0,52
Цемент + вапняк 10%	0,76	0,76	0,71	0,49
Цемент + вапняк 20%	0,73	0,68	0,73	0,46
Цемент + вапняк 30%	0,71	0,63	0,72	0,43
Цемент + вапняк 40%	0,68	0,59	0,69	0,39
Цемент + крейда 10%	0,78	0,72	0,79	0,51
Цемент + крейда 20%	0,76	0,71	0,73	0,48

Продовження таблиці 4.1

1	2	3	4	5
Цемент + крейда 30%	0,73	0,66	0,71	0,45
Цемент + крейда 40%	0,71	0,61	0,7	0,41

При розрахунку коефіцієнта стійкості цементів, можна побачити, що суміші з добавкою крейди мають більш високий цей показник ніж у цементів з добавкою вапняку.

Вже при додаванні 10 % карбонатного компоненту до цементної суміші можна побачити позитивну тенденцію у стійкості проектних сумішей до впливу агресивного середовища, що краще відображено на графіку рис. 4.1.

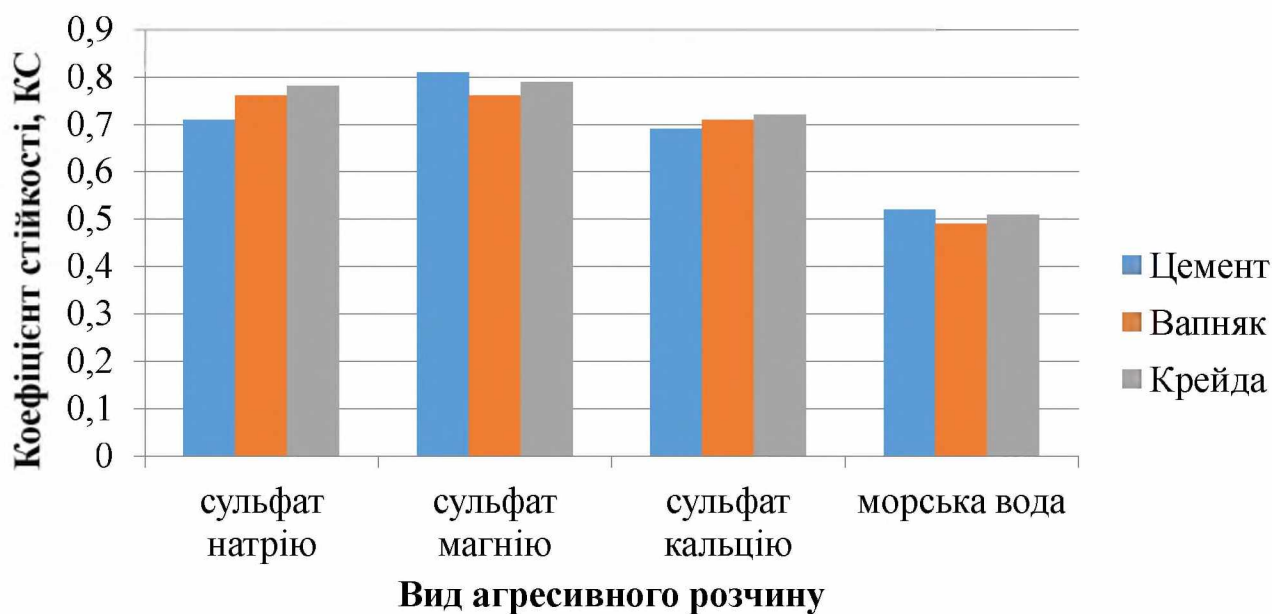


Рис. 4.1 Коефіцієнт стійкості цементів в різних агресивних розчинах у віці 168 діб

Найбільшу агресивність має розчин морської води, який містить в собі, як сульфати так і іони магнію. Даний набір сполук призводить до значної втрати міцності цементів у порівнянні із зразками, які зберігалися у водопровідній воді.

Показовий вплив на стійкість зразків з цементно-вапняковою сумішами можливо побачити у зразках з вмістом карбонатного компоненту до 40 %.

Зовнішній вигляд зразків цементів з добавками вапняку і крейди після 168 діб тверднення у агресивних середовищах, вказує на те, що в цілому добавка крейди дає можливість зберігати форму виробів, в той час як зразки з добавкою вапняку мають певні ознаки руйнування на гранях зразків (рис.4.2).



Рисунок 4.2 Зовнішній вигляд зразків цементів з 40 мас.% крейди і вапняку у віці 180 діб

Використання крейди та вапняку в цілому супроводжується утворенням більш щільної структури цементної матриці, що в цілому відповідає характеру даних добавок – наповнювач. Враховуючи те що структурно обидва карбонати подібні та складаються в основному з кальциту, котрий є інертною речовиною по відношенню до води і лише за наявності вільного CaO здібне утворювати гідроксиди, в структурі цементної матриці вони матимуть однаковий вигляд.

Розглядаючи структуру цементної матриці із застосуванням карбонатів на 28 добу (рис. 4.3) після гідратації, можна побачити на скільки щільною ця

структура матриці є. За кількістю утворень обох формацій $C-S-H$ гелю, $Ca(OH)_2$ та скупчень карбонатів у порах в структурі матриці, щільності даних структур, а також приймаючи до уваги характер розривів після випробування на міцність на стиск, можна повністю стверджувати, що карбонати кальцію ущільнюють структуру відіграючи роль наповнювача.

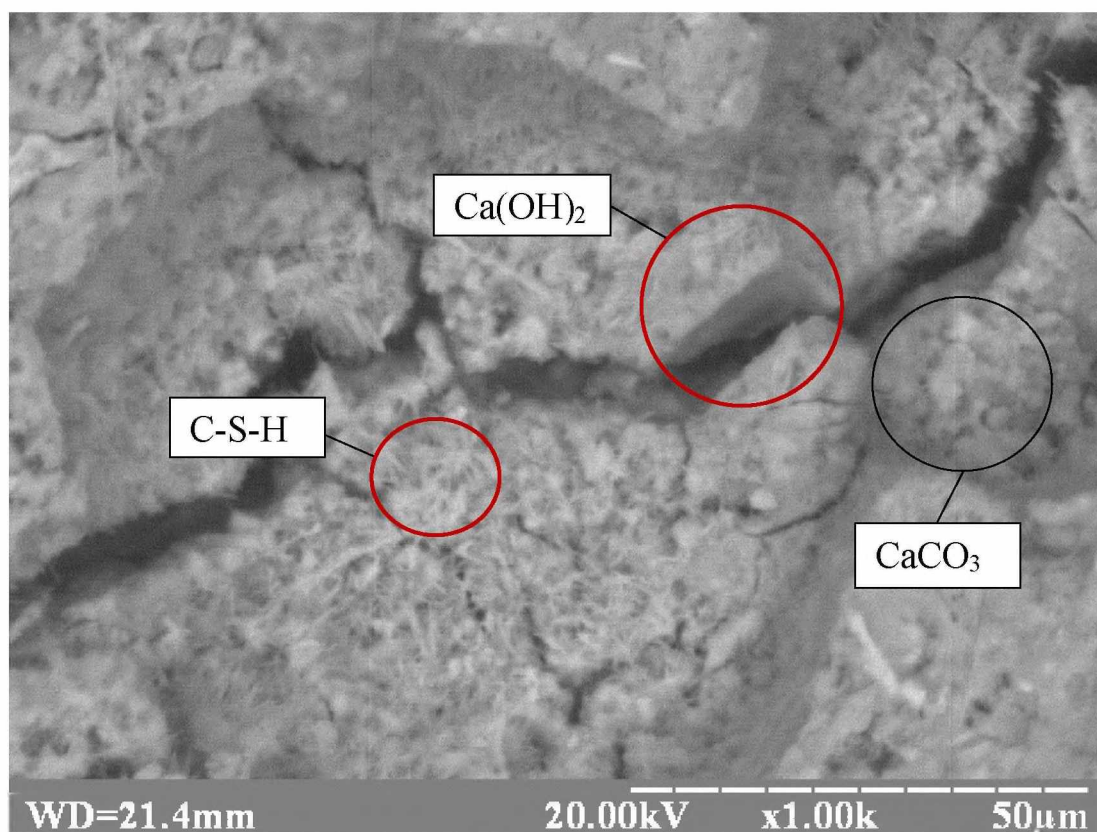


Рис. 4.3 Структура цементної матриці з наповнювачем карбонатом кальцію (28 доба)

Більш того, ефективність застосування крейди, у якості ущільнюючої добавки, відіграє свою роль при довготривалій дії сульфатного середовища. Через ущільнення структури, середовище сульфат іонного розчину важко проникає в глиб цементної матриці. Висока кількість утворень $C-S-H$ гелю та $Ca(OH)_2$, котрі можна побачити на рисунку 4.4, та низка кількість формацій кристалів сульфату кальцію, вказують на те, що присутність карбонатів в цілому заважає проникненню у товщу цементної матриці іонів сульфату.

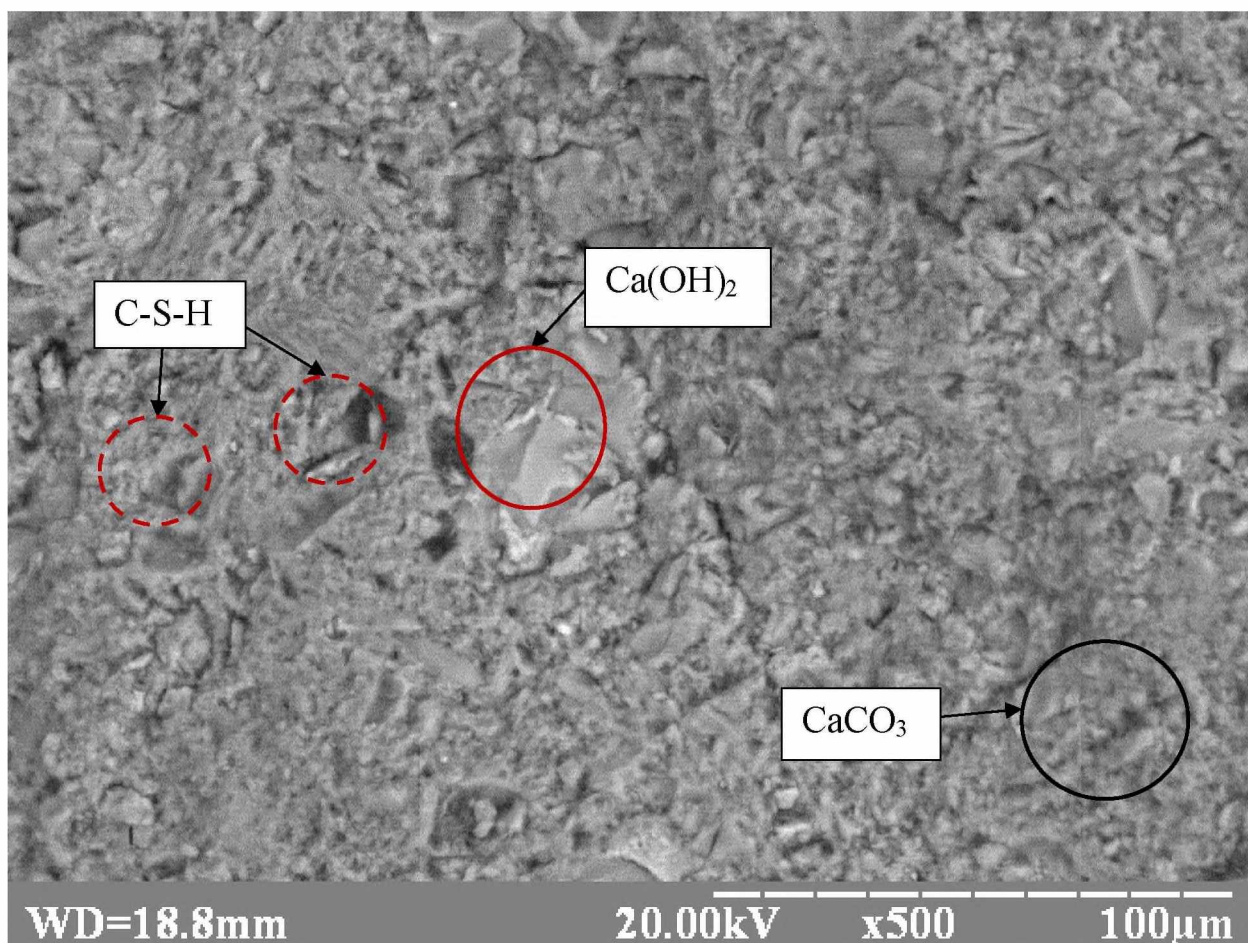


Рис. 4.4 Структура цементної матриці з наповнювачем карбонатом кальцію після 168 діб впливу сульфат іонного середовища

Структура цементного каменю (рис. 3.4) після випробувань, підтверджує відносно високі показники стійкості до впливу агресивного середовища (табл 3.4). А отже, це свідчить про ефективність використання карбонатних наповнювачів для зменшення агресивного впливу сульфатних середовищ.

4.1.2. Стійкість систем з МГЕЦ до дії сульфатного середовища

В таблиці 4.2, можна побачити різницю в міцності контрольних зразків (цементних) та проектних (з добавками ефірів целюлози) після тривалого періоду впливу на них сульфатних середовищ.

Таблиця 4.2

Показники міцності зразків сумішей з добавками ефірів целюлози на 168 добу

Суміш	Міцність у агресивному середовищі, МПа			
	Вода	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$
Цемент	42,9	25,9	28,8	31,1
НВ I	36,3	30,0	27,5	37,3
НВ II	25,8	38,3	26,3	18,8
НВ III	30,0	19,0	17,3	17,8
СВ I	35,8	26,3	23,3	31,0
СВ II	27,5	25,5	17,5	18,3
СВ III	23,5	14,8	15,0	17,5
ВВ I	25,1	22,8	24,9	22,9
ВВ II	26,4	24,1	23,8	25,1
ВВ III	19,3	19,0	13,8	12,3

Найбільший спад міцності відбувався для зразків третьої групи (НВ III, СВ III та ВВ III) де вміст добавки ефірів целюлози складав найбільше всього, а саме 0,75 мас. %. Даний спад міцності для ефірів целюлози цілковито підтверджує той факт, що утворені полімерні сполуки в цементній матриці при високому вмісті перших у об'ємі суміші призводять не тільки як до втрати міцності при звичайних строках набору міцності, а й після тривалого перебування у агресивному середовищі.

На рис. 4.5 – 4.7 графічно зображено характер дії добавок на міцність у різних агресивних середовищах.

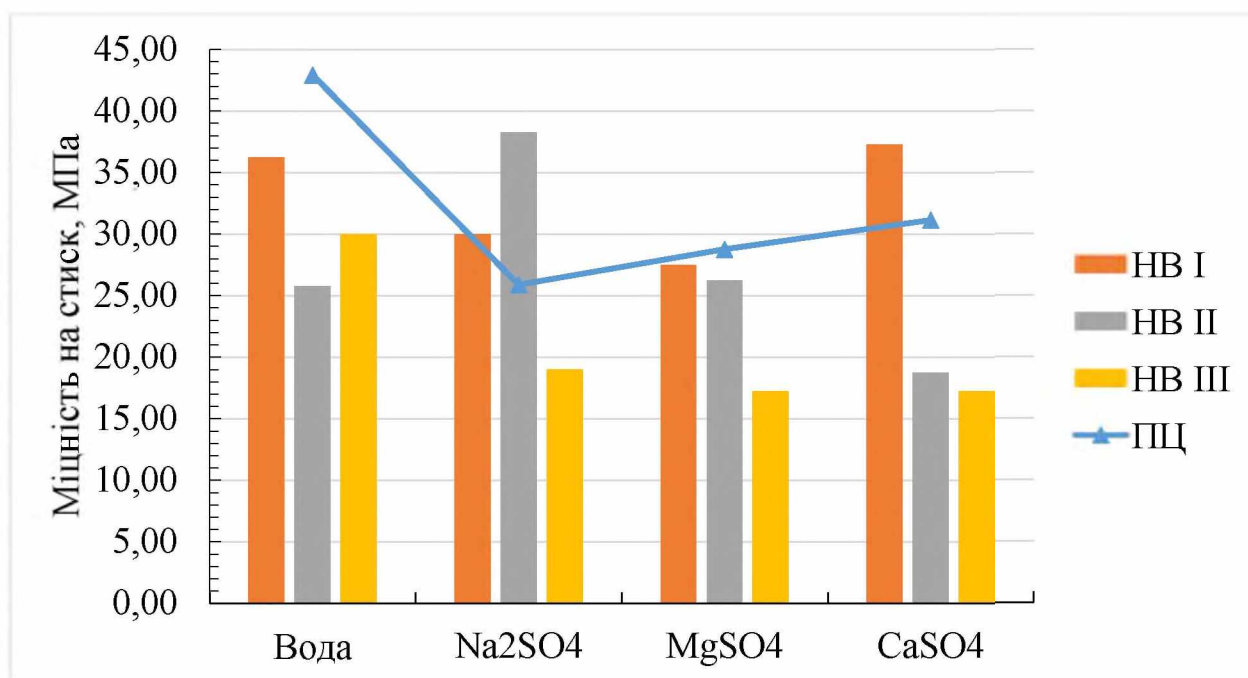


Рис. 4.5. Порівняльна характеристика міцності зразків НВ у різних середовищах на 168 добу впливу агресивних середовищ.

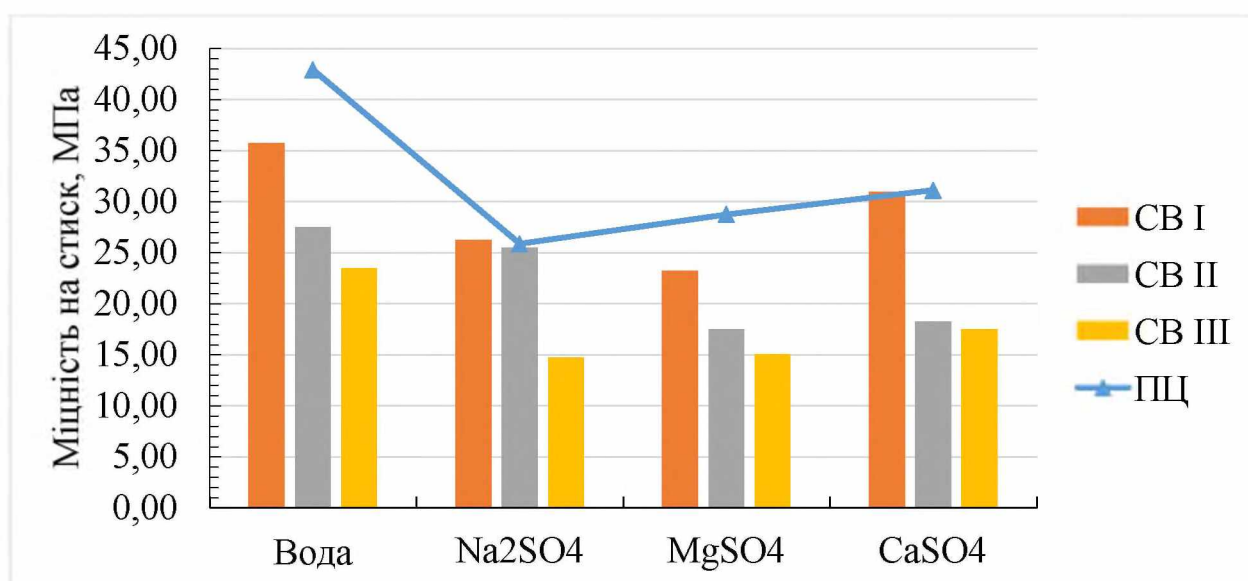


Рис. 4.6. Порівняльна характеристика міцності зразків СВ у різних середовищах на 168 добу впливу агресивних середовищ.

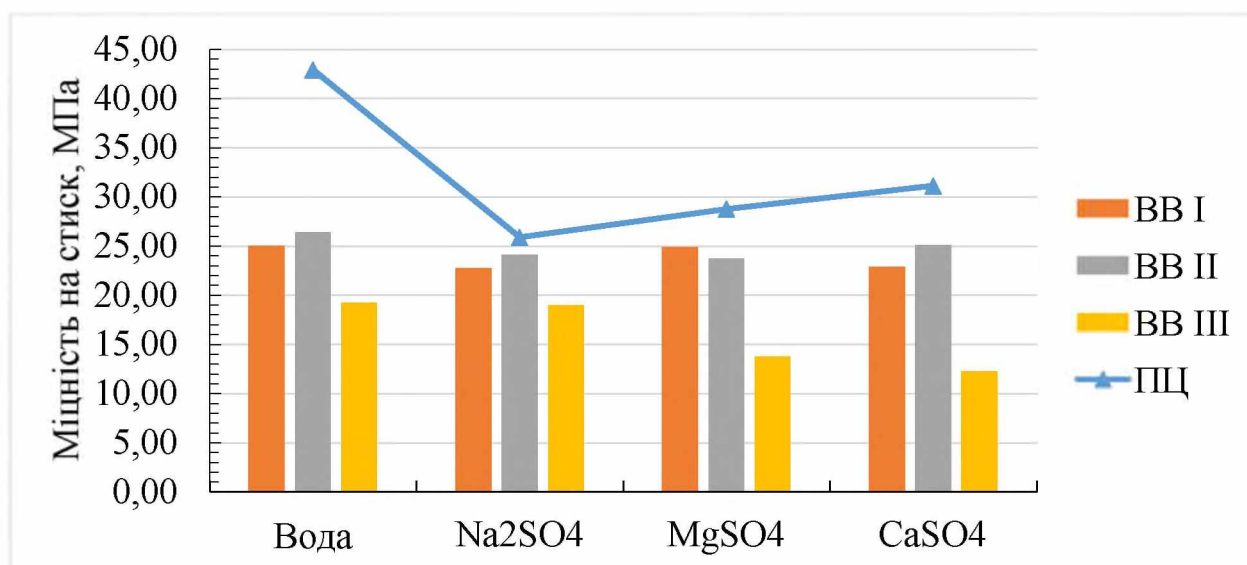


Рис. 4.7. Порівняльна характеристика міцності зразків ВВ у різних середовищах на 168 добу впливу агресивних середовищ.

Порівнюючи вплив сульфат іонного середовища на стійкість сумішей з добавками одного виду (рис. 4.5 – 4.7) можна побачити, що не дивлячись на видиму різницю між міцністю чистої суміші та сумішами з добавками, другі проявляють різноманітний характер по відношенню до агресивного середовища.

Так, для сумішей з ефірами НВ (рис. 4.5), вміст добавки при 0,25 мас. % проявляє більш кращий результат по стійкості у середовищі $CaSO_4$, в той час як при концентрації 0,5 мас. % краща стійкість проявляється у середовищі Na_2SO_4 . Також варто зазначити що різниця міцностей як для 0,25 мас. %, так і для 0,5 мас. % до цементу не висока. Можна також зазначити схожість характеру дії за концентрації 0,25 мас. % для середовища $CaSO_4$. В той час як для 0,5 мас. % у середовищі Na_2SO_4 втрата міцності не значна у порівнянні до бездобавочних контрольних зразків (рис. 4.6).

На відміну від ефірів целюлози низької (НВ) та середньої (СВ) в'язкості, метил гідроксиетил целюлоза високої в'язкості (ВВ) проявляє дещо стабільний характер по стійкості до впливу сульфат іонного середовища за концентрації добавок 0,25 мас. % та 0,5 мас. % (рис. 4.7).

На фотографіях (рис. 4.8 – 4.11) можна побачити вплив агресивних середовищ на зовнішній вигляд зразків.



Рис 4.8. Стан зразків з метил гідроксиетил целюлозою на 168 добу (контрольні у воді). З ліва на право: Цемент, HB I, HB II, HB III



Рис 4.9. Стан зразків з метил гідроксиетил целюлозою на 168 добу (зразки перебували у середовищі Na_2SO_4). З ліва на право: Цемент, HB I, HB II, HB III



Рис 4.10. Стан зразків з метил гідроксиетил целюлозою на 168 добу (зразки перебували у середовищі $MgSO_4$). З ліва на право: Цемент, HB I, HB II, HB III



Рис 4.11. Стан зразків ефірів целюлози на 168 добу (зразки перебували у середовищі $CaSO_4$). З ліва на право: Цемент, HB I, HB II, HB III

На зображеннях видно, що зразки з добавками метил гідроксиетил целюлози низької в'язкості (НВ) після перебування у агресивних середовищах в порівнянні до цементних зразків зберегли свою форму в той час як цементні зразки на своїй поверхні почали виділяти білий наліт кальцієвих сполук.

Також між собою порівнювалися усі зразки з добавкою ефірів целюлози (рис. 4.12 – 4.15).



Рис 4.12. Порівняння вигляду зразків з добавками ефірів целюлози на 168 добу (після перебування у воді). З ліва на право: НВ, СВ, ВВ; з гори вниз - 0,25, 0,50, 0,75 мас. % відповідно.



Рис 4.13. Порівняння вигляду зразків з добавками ефірів целюлози на 168 добу (після перебування у середовищі Na_2SO_4). З ліва на право: НВ, СВ, ВВ; з гори вниз - 0,25, 0,50, 0,75 мас. % відповідно.



Рис 4.14. Порівняння вигляду зразків з добавками ефірів целюлози на 168 добу (після перебування у середовищі $MgSO_4$). З ліва на право: НВ, СВ, ВВ; з гори вниз - 0,25, 0,50, 0,75 мас. % відповідно.



Рис 4.15. Порівняння вигляду зразків з добавками ефірів целюлози на 168 добу (після перебування у середовищі $CaSO_4$). З ліва на право: НВ, СВ, ВВ; з гори вниз - 0,25, 0,50, 0,75 мас. % відповідно.

При порівнянні з іншими зразками можна побачити зовсім різні аспекти впливу на зовнішній вигляд зразків.

У разі з добавками ефірів низької в'язкості (НВ) при малих концентраціях, по зовнішньому стану важко спрогнозувати їх механічну міцність. Натомість, вже на зразках з добавками середньої в'язкості (СВ) та високої в'язкості (ВВ) можна побачити типові ознаки початкової деструкції котрі характерні першому типу корозії цементів та бетонів (вилуговуванні).

За характером руйнування зразків, що видно на рисунку 4.16 та 4.17, під час випробовування на міцність на стиск, можна стверджувати, що формування зразків виконане у відповідності до існуючих вимог. Тим самим, процеси гідратації та кристалізації цементних компонентів відбулися у повній мірі та без видимих відхилень, котрі у свою чергу могли б негативно вплинути на достовірність фізико-механічних характеристик досліджень.



Рис. 4.16. Зразки з метил гідроксиетил целюлозою середньої та високої в'язкості. Типове Х-подібне руйнування правильно приготовленого зразка (лівий зразок) та аномальне (правий зразок).



Рис. 4.17 Зразки з метил гідроксиетил целюлозою низької (лівий зразок) та високої в'язкості (правий зразок). Типове Х-подібне руйнування правильно приготовлених зразків.

Приймаючи до уваги усі вищенаведені результати можна стверджувати, що на прикладі добавки метил гідроксиетил целюлози низької в'язкості (рис. 4.18), із зростанням вмісту добавки в цементі корозійна стійкість монотонно

знижується. Про те, винятком є суміші з 0,25 мас. % добавки, в цьому випадку, у деякі види добавки мають більшу стійкість зразків.

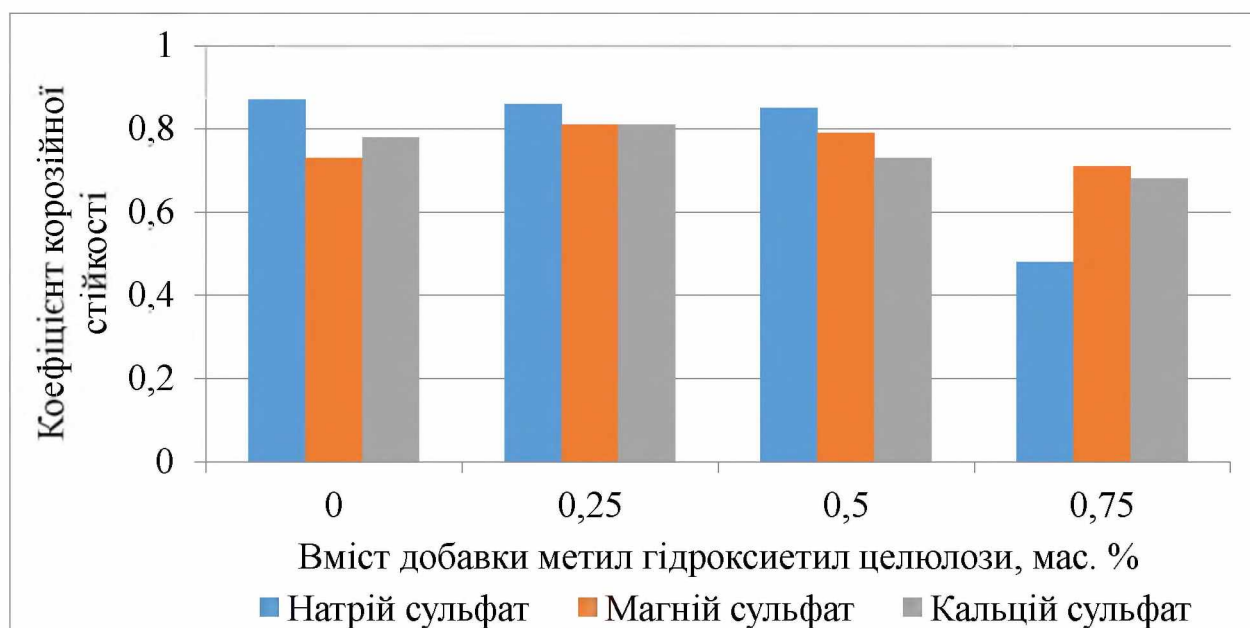


Рис. 4.18. Вплив концентрації добавки метил гідроксиетил целюлози низької в'язкості на коефіцієнт корозійної стійкості цементної матриці

Виходячи з усіх даних, можна стверджувати, що руйнування в системах сульфат натрію – цемент, сульфат магнію – цемент і сульфат кальцію – цемент, відбувається за рахунок утворення гідросульфоалюмінату кальцію з подальшим виникненням механічних напружень в камені і, як наслідок, його поступового руйнування.

При цьому, дещо складніший процес протікає у середовищі сульфату магнію. По-перше, обмінні реакції, скоріше за все, призводять до утворення гідроксиду магнію, який не має механічної міцності, а, по-друге, є можливість утворення гідросульфоалюмінату кальцію.

Якщо порівнювати можливі реакції, то найбільш агресивним має бути розчин сульфату магнію. Так і відбувається на прикладі бездобавочного цементу: коефіцієнт корозійної стійкості в нього найнижчий саме в цьому розчині (0,73, проти 0,87 в розчині сульфату натрію і 0,78 у розчині сульфату кальцію) (рис. 4.18).

Зовсім інші результати при введенні ефіру целюлози. Так, введення 0,25 мас. % покращує корозійну стійкість в розчинах сульфатів магнію і кальцію та залишає практично на тому ж рівні в розчині сульфату натрію. І навіть при введенні 0,50 мас. % добавки дозволяє покращити коефіцієнт корозійної стійкості в розчині сульфату магнію у порівнянні з цим показником для цементів без добавок. Подальше зростання вмісту добавок в цементах призводить до різкого падіння цього показника (рис. 4.18).

Це свідчить про необхідність обережного введення добавки метилгідроксиетилцелюлози в сухі будівельні суміші на основі цементної матриці.

Таким чином, при невеликих концентраціях метил гідроксиетил целюлози відмічається деяке покращення корозійної стійкості матеріалів, а при значних – різке погіршення. Це пов'язано як із змінами характеру протікання процесів гідратації клінкеру, так і зниженням показників міцності із зростанням вмісту ефіру целюлози в матеріалі.

Отримані результати доводять, що підвищення в'язкості ефіру целюлози призводить до більшого зниження міцності цементної матриці. При виробництві сухих будівельних сумішей доцільно використовувати метил гідроксиетил целюлозу низької і середньої в'язкості. Це дозволить досягати необхідної густоти розчинів і надавати їм більш високої міцності та стійкості в агресивних середовищах.

Таким чином, отримані результати свідчать, що в'язкість ефірів целюлози впливає не тільки на здатність утримувати воду в розчинах, але впливає і на міцність матриці та її стійкість до корозії.

Це також підтверджується характером плівкоутворення котре відбувається у структурі цементної матриці під час гідратації.

Значне зниження міцності цементної матриці безпосередньо пов'язано з формуванням плівки на поверхні цементних мінералів. Дане формування можна добре побачити на рис. 4.19.

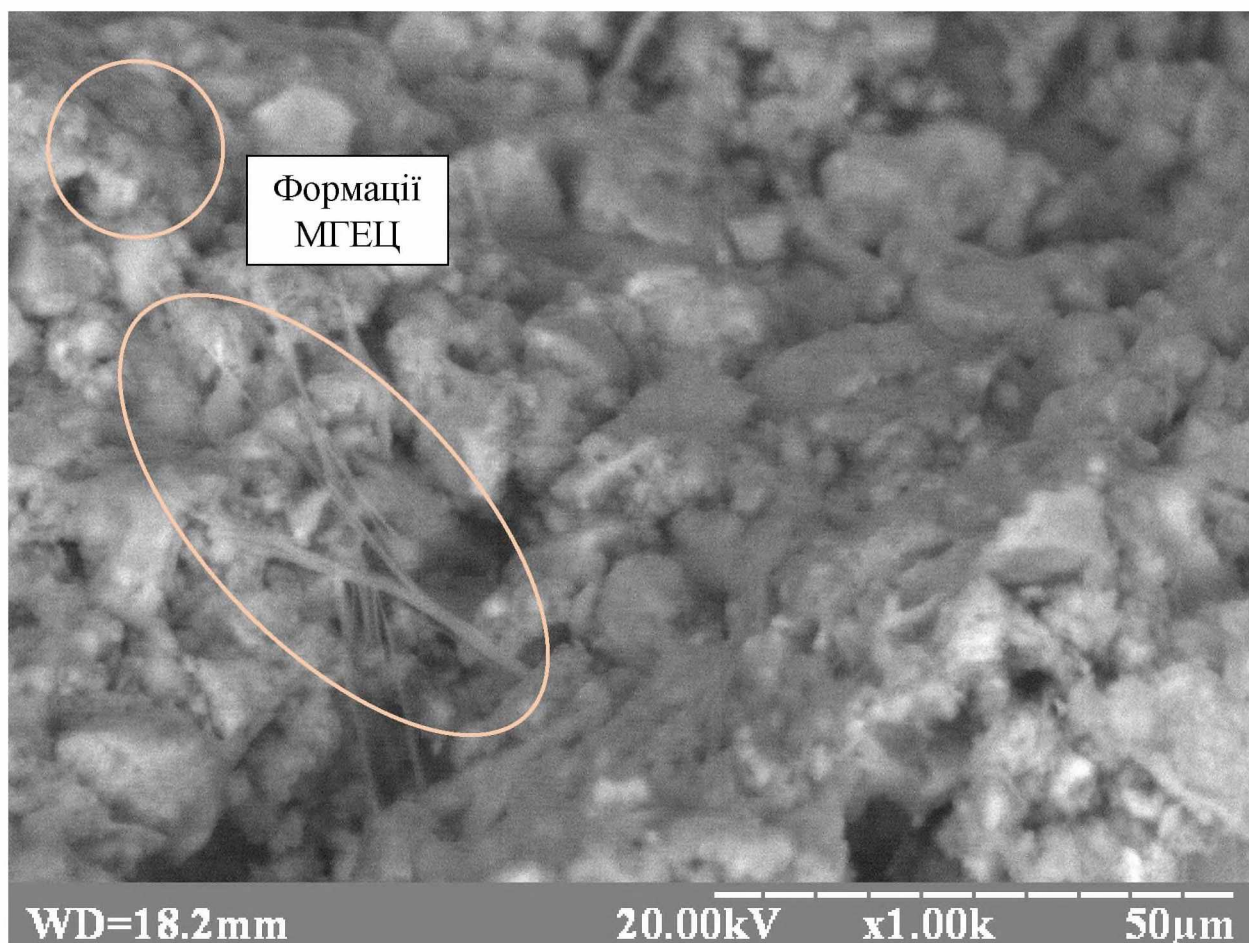


Рис. 4.19. Формування плівки на поверхні мінералів цементної матриці на 7 добу.

На рис. 4.19, чітко видно сформовані коагуляційні утворення МГЕЦ на поверхні сформованих кристалів еtringіту, так і целюлозні полімерні нитки що простягаються вздовж структури, з'єднуючи частки в порах. Також, саме ці пори засвідчують, що МГЕЦ зменшує рухливість суміші тим самим підтверджуючи повітровтягувальну здібність. Данні утворення якраз і є першопричиною зниження марочної міцності. При цьому, цікава річ відбувається із структурою після перебування зразків з МГЕЦ у сульфатному середовищі.

На рисунку 4.20, зображена структура цементної матриці після дії на зразки сульфатного середовища.

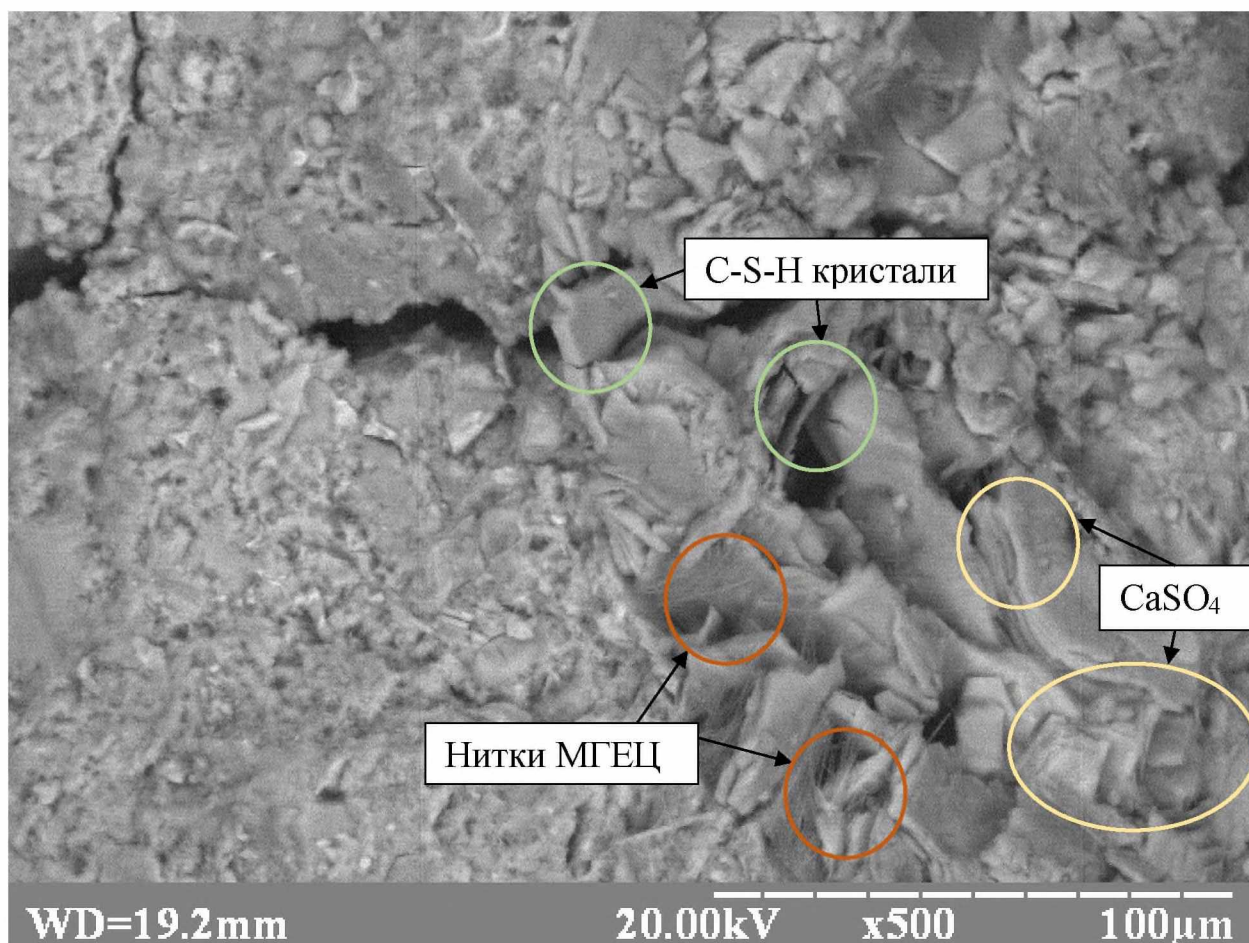


Рис. 4.20. Вплив сульфатного середовища (168 діб) на структуру цементної матриці модифікованої МГЕЦ

Наявні в структурі формації МГЕЦ у вигляді ниток та їх кількість, підтверджує той факт що ефіри целюлози інертні до дії сульфатних середовищ, і тим самим, здатні певним чином покращувати довговічність цементних виробів. Сама наявність утворень целюлозних ниток між простором *C-S-H* кристалів та *CaSO₄* вказує на те що на пізніх стадія МГЕЦ відіграє роль як армуючого компонента, про що свідчать показники коефіцієнту стійкості (рис. 4.18) за низьких концентрацій добавки. Інертність до сульфатного середовища та наявність формувань після впливу агресивних середовищ добавки, достатня аби вважати, що МГЕЦ можливо застосовувати у якості модифікатора стійкості до корозії.

4.1.3. Вплив агресивного середовища на суміші з форміатом кальцію та редиспергованими порошками

Згідно методики, наведеної в пункті 2.2.5., зразки витримувалися в продовж тривалого періоду у сульфат-іонному середовищі. Результати представлені у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Міцність зразків на 168 добу перебування у агресивних середовищах

Матеріал	Цемент	Вміст добавки	В/Ц	Міцність на стиск, МПа				
				До випро- бування	168 діб у агресивному середовищі			
					28 доба	Вода	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄
	%	%						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Цемент	100	0	0.275	52.0	54.5	33.5	32.5	37.0
Formate Ca	99	1	0.28	47.5	45.0	35.5	39.0	36.5
	97	3	0.28	35.0	46.0	36.3	32.8	27.0
	95	5	0.285	40.0	43.5	38.0	33.5	14.0
Neolith 4400	99	1	0.275	45.3	44.8	40.0	34.0	28.8
	97	3	0.28	40.0	51.3	37.5	31.0	39.8
	95	5	0.28	38.8	38.3	35.0	31.3	31.3
Neolith 6700	99	1	0.285	44.0	33.3	29.8	30.0	25.0
	97	3	0.29	38.0	39.3	27.3	29.0	27.3
	95	5	0.3	29.5	40.8	34.5	27.5	34.5

З отриманих даних видно, що при постійному перебуванні зразків у водному середовищі, навіть і після 28 доби, процеси тверднення цементної матриці продовжуються, про що свідчить незначне збільшення міцності у контрольних зразках, а також зростання міцності зразків з вмістом редиспергованих порошків.

Проте, на відміну від зразків, що перебували у воді, зразки, котрі знаходилися у агресивних середовищах свою міцність втрачали. Наступні графіки порівняння втрати зміни міцності детально описують цей процес (рис. 4.21 – 4.23).

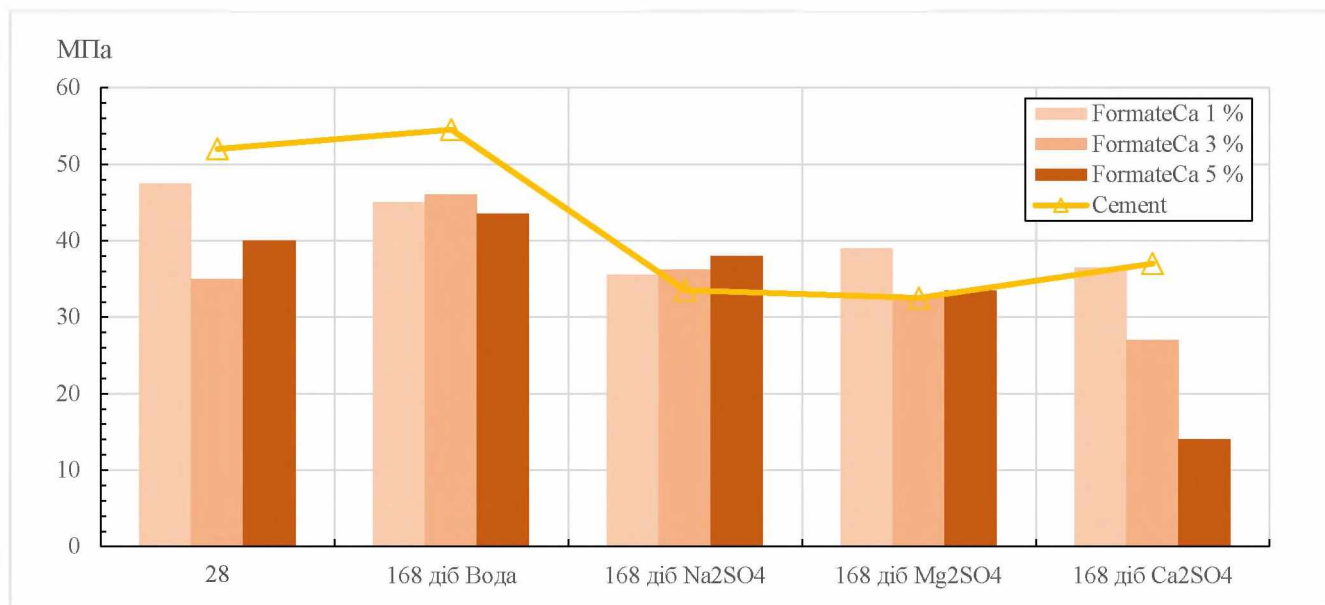


Рис. 4.21. Зміна міцності зразків у агресивних середовищах у порівнянні до вихідної міцності на 28 добу для формиату кальцію (Formate Ca)

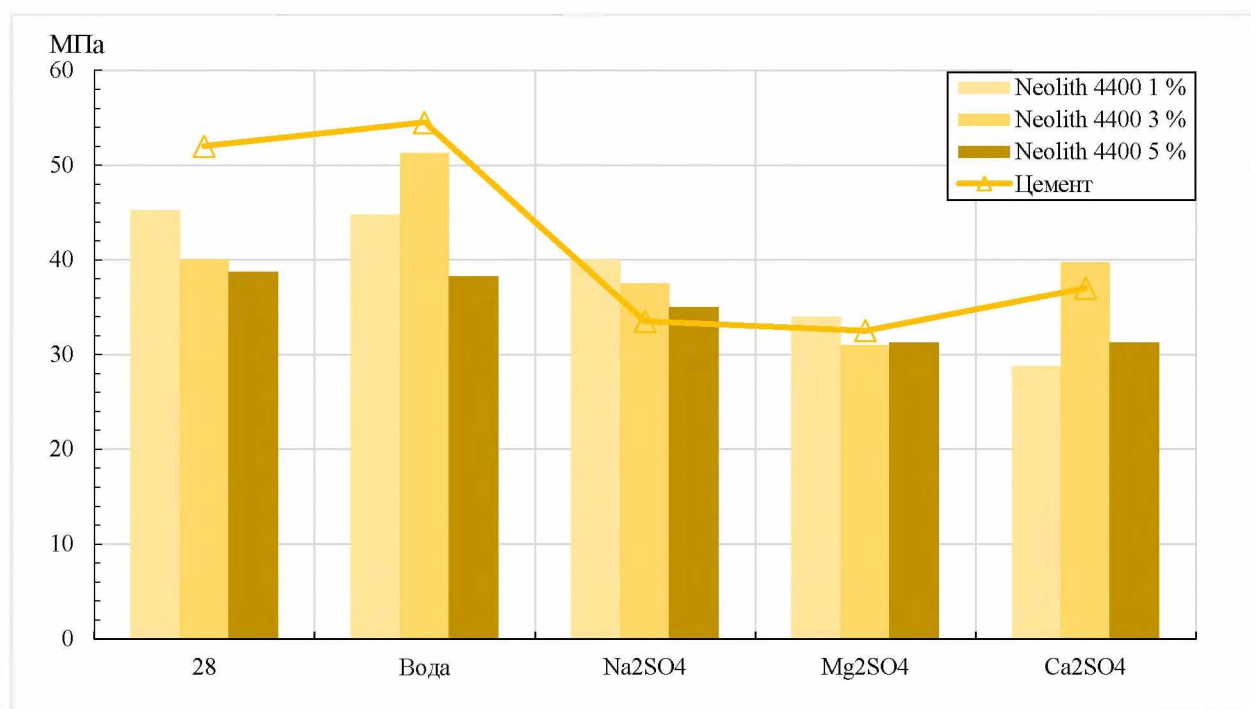


Рис. 4.22. Зміна міцності зразків у агресивних середовищах у порівнянні до вихідної міцності на 28 добу для вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400)

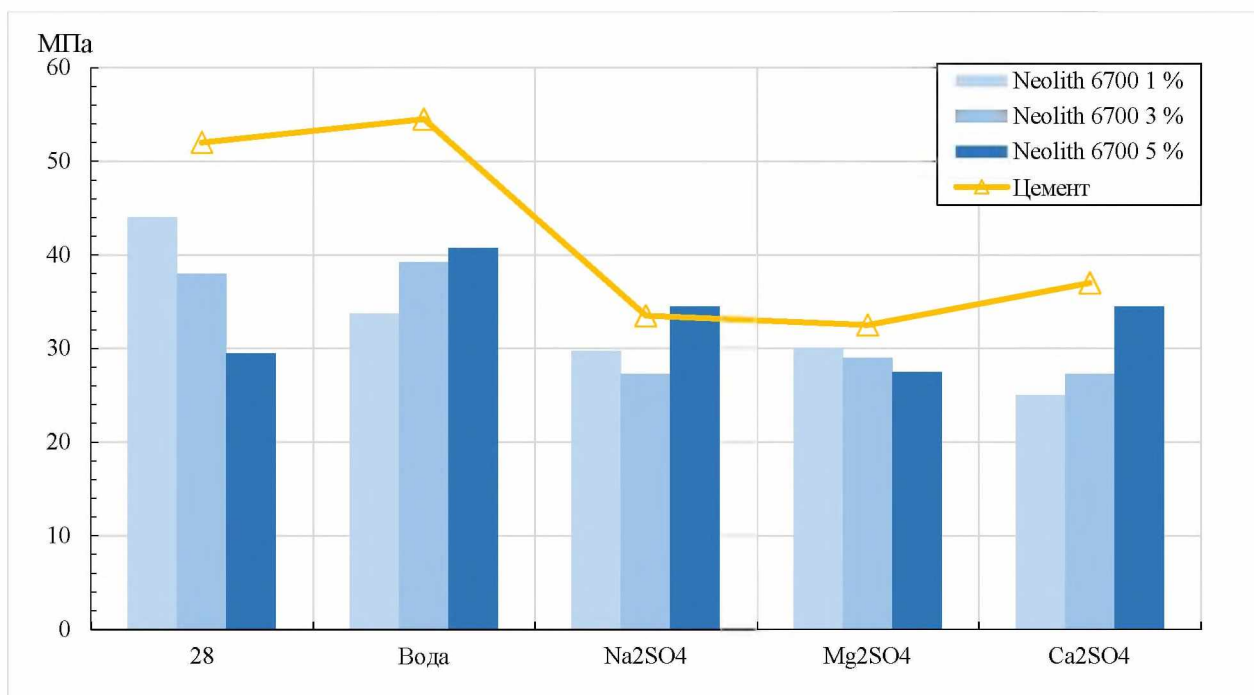


Рис. 4.23. Зміна міцності зразків у агресивних середовищах у порівнянні до вихідної міцності на 28 добу для вініл акрилового сополімеру (Neolith 6700)

За отриманими графіками можна побачити, що використання редиспергованих порошків в цілому покращує стійкість цементних систем до впливу агресивного середовища. Так, форміат кальцію (рис. 4.21) в цілому не тільки покращує стабільність утримання міцності цементних сумішей впродовж тривалого періоду витримки у воді. В цілому, при вмісті форміату кальцію до 1 мас. % втрата міцності зразків складає від 6 до 10 МПа та від 9 до 12 МПа втрати міцності в порівнянні до вихідних значень. До того ж, порівнюючи втрату міцності з контрольною сумішшю (чиста цементна суміш), де втрата міцності складає від 17 до 22 МПа у сульфатних середовищах, можна стверджувати що форміат кальцію в цілому проявляє характер антикорозійної добавки. Дане твердження підтверджується низькими показниками втрати міцності і для сумішей з вмістом добавки до 3 мас. %.

Для зразків з добавкою вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400) втрата міцності у сульфат іонних середовищах (рис. 4.22) має схожий характер, що в

цілому підтверджує інертність та стійкість добавок до впливу агресивного середовища.

В цілому, вініл акриловий сополімер (Neolith 6700) аналогічно впливає на стійкість цементних зразків в порівнянні до двох попередніх добавок. Не дивлячись на те, що загальна міцність зразків на 28 добу (після заформовування) при збільшені концентрації добавки падає (рис. 4.23), Neolith 6700 проявляє значну стабільність при 5 мас. % добавки у суміші на 168 добу витримки у агресивних середовищах. Також варте уваги і те, що зразки з 3 мас. % та 5 мас. % добавки, після 28 доби у водному середовищі продовжили набирати міцність, що в цілому відповідає характеру водоутримуючого агента.

Наведено також чотири графіки зміни міцності (рис. 4.24 – 4.27) впродовж 196 діб їх перебування у агресивних середовищах (згідно до методики наведених в розділі 2.2.5). Нульовою точкою відліку зміни міцності є 28 доба після заформування зразків на визначення активності цементних сумішей. У додатку Б, на рис. Б.1 показано зміну міцності при тривалому перебуванні зразків у воді після набору марочної міцності. Тут можна побачити, що у ранній період для деяких зразків відбувалося поліпшення міцнісних характеристик впродовж перших 28 діб перебування зразків у воді, в той час як інші втрачали свою марочну міцність. Цемент та Neolith 4400 3 %, в порівнянні до інших були найбільш стійкими і набирали свою міцність до 196 доби. Схожа тенденція у поліпшенні міцності у перші строки спостерігається у всіх агресивних середовищах для зразків з 3 мас. % форміату кальцію, проте подальше їх перебування вже після 56 доби має хаотичний характер.

Апробація отриманих даних вказує на неоднорідність впливу агресивних середовищ на довговічність матеріалу (рис. 4.25 – 4.27) з різними хімічними добавками. Це відображено хаотичною зміною міцності у ранні строки та пізні, де відбувався спад міцності, а також покращення. При цьому наведені рівняння апроксимаційної залежності на усіх рис. 4.24 – 4.27, вказують на відсутність будь-якої лінійності цієї зміни. Такі зміни можна пояснити лише структурними

перетвореннями та імовірними хімічними реакціями, перебіг котрих має місце в цементній матриці.

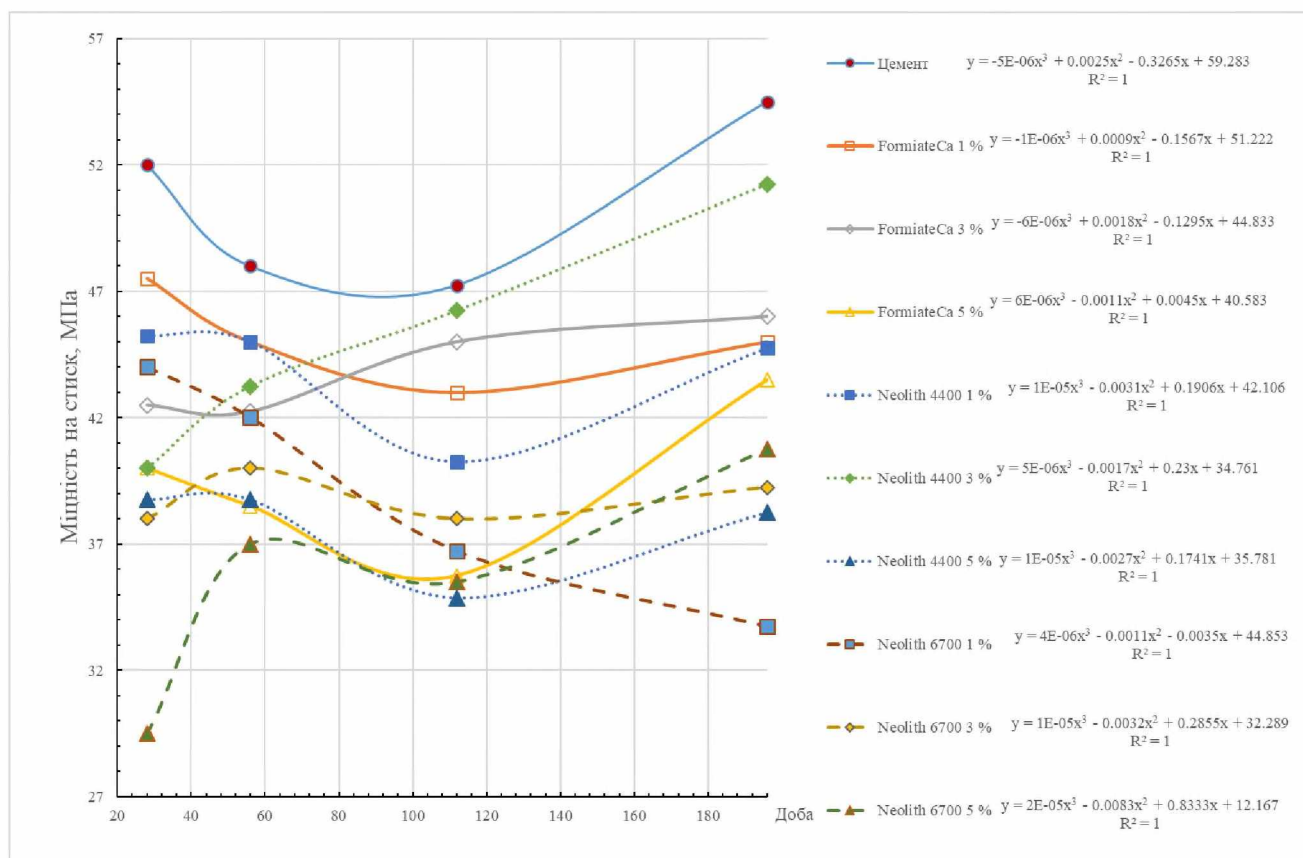


Рис. 4.24. Поведінка довговічності зразків з форміатом кальцію та редиспергованими добавками у водному середовищі та їх апробація третього ступеню.

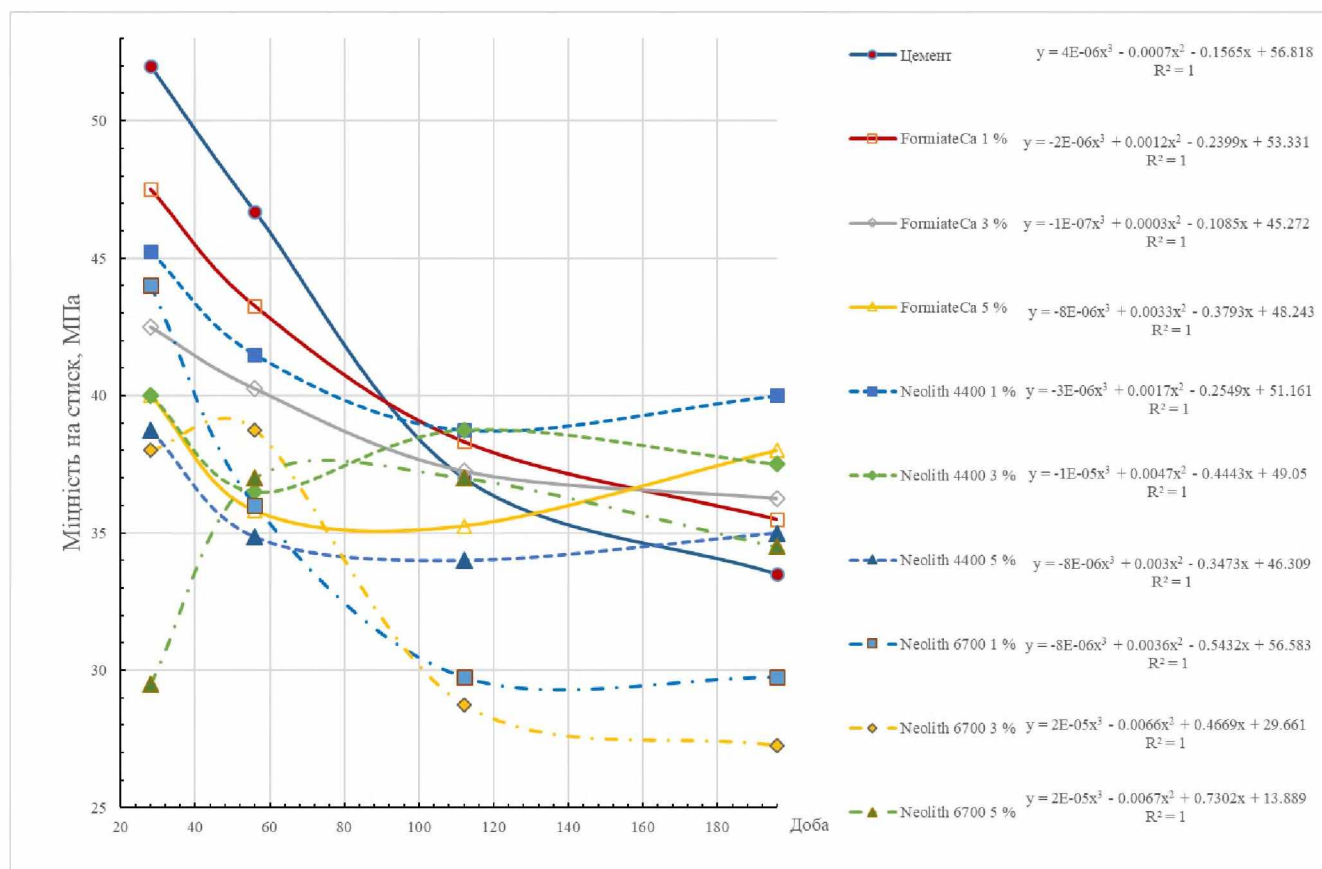


Рис. 4.25. Поведінка довговічності зразків з форміатом кальцію та редиспергованими добавками у середовищі Na_2SO_4 та їх апробація третього ступеню.

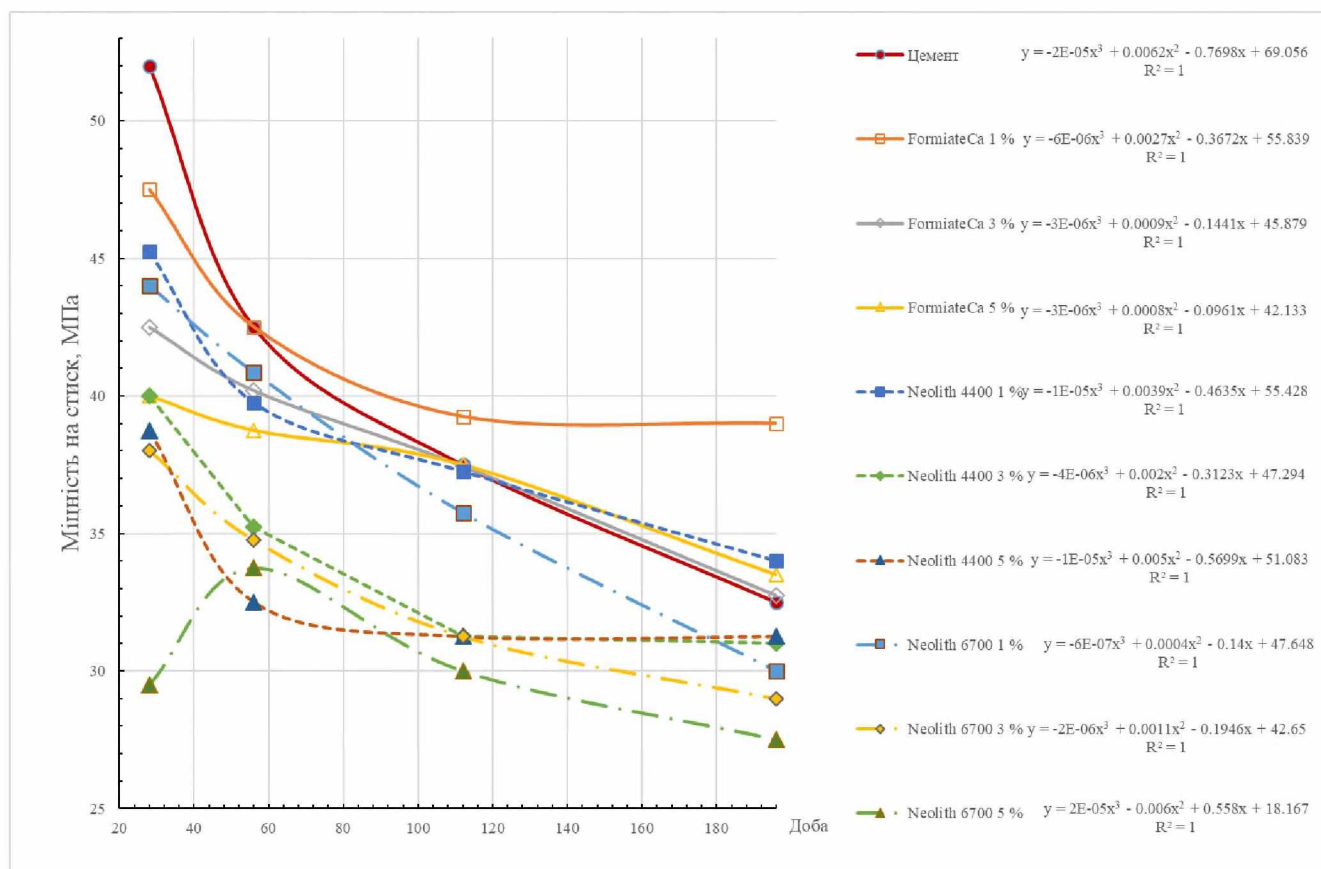


Рис. 4.26. Поведінка довговічності зразків з форміатом кальцію та редиспергованими добавками у середовищі $MgSO_4$ та їх апробація третього ступеню.

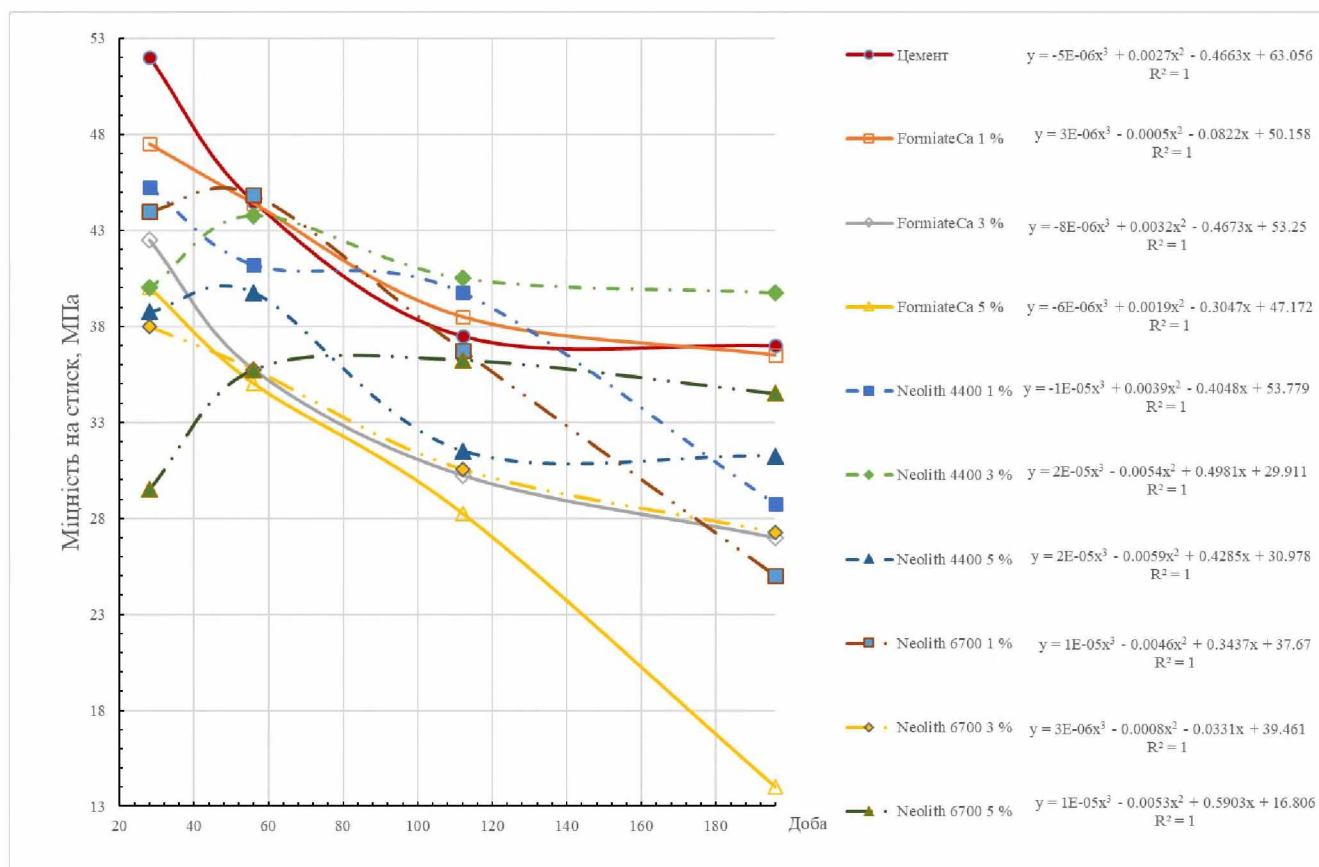
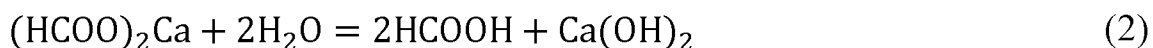
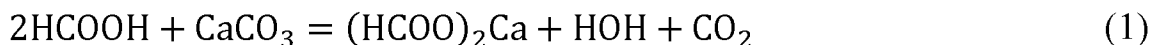


Рис. 4.27. Поведінка довговічності зразків з форміатом кальцію та редиспергованими добавками у середовищі $CaSO_4$ та їх апробація третього ступеню.

Дія формиату кальцію на строки тужавлення у цементних сумішах пояснюється тим, що під час гідратації сполука частково дисоціюється на мурашину кислоту (HCOOH) та гідроксид кальцію (Ca(OH)_2). З часом мурашина кислота у лужному середовищі цементу утворює інші формиатні солі з компонентами цементу, а саме реагуючи з залишками CaCO_3 , відновлюючись до формиату кальцію або при наявності оксидів Калію за наступним механізмом:



З часом отримана мурашина кислота під дією утворених сполук та у присутності водовід'ємних агентів розкладається на воду (H_2O) та монооксид вуглецю (CO). У свою чергу, монооксид вуглецю з атомарною водою перетворюється у двоокис вуглецю (CO_2), котрий вже негативно впливає на цілісність цементного каменю активуючи вуглекислову корозію. В той час як отримані нові формиати утворюють кристалічні структури, або частково руйнуються.

Активне утворення гідроксиду кальцію на початкових стадіях тверднення призводить до прискорення строків початку тужавлення, що дається взнаки на робочий час будівельних сумішей. На рис. 4.28 зображено структуру цементного каменю при застосуванні добавки формиату кальцію.

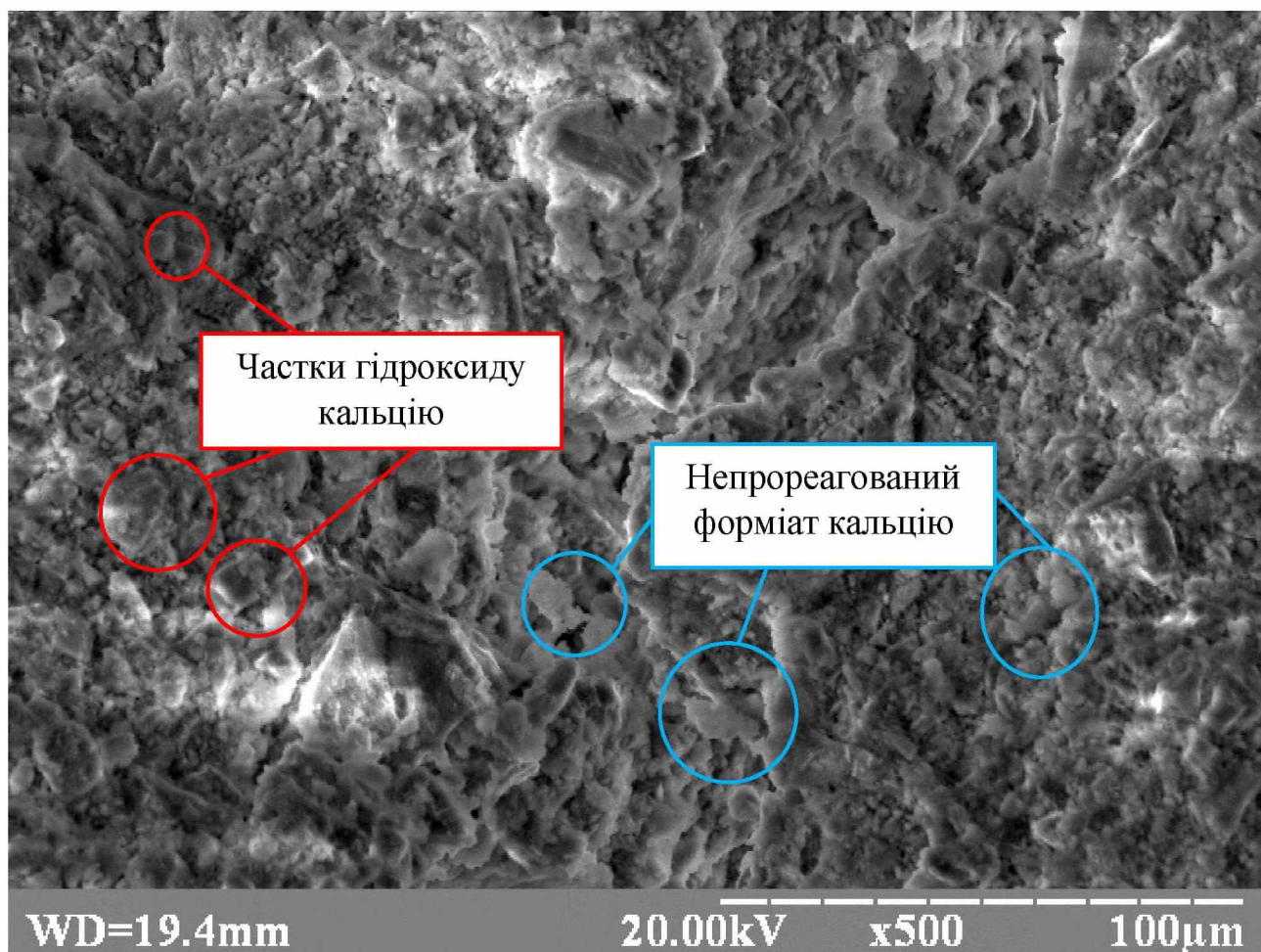


Рис. 4.28. Структура цементного каменю (7 доба) із застосуванням форміату кальцію [97]

На рис. 4.28 чітко видно кількість утвореного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та розміри їх кристалів у ранні (7 діб) строки (червоні кружечки), та частку непрореагованого форміату кальцію (сині кружечки).

Проте при дослідженні структури зразків вже після випробування впливу агресивного середовища (рис. 4.29), можна побачити повністю сформований кристал CaSO_4 , який вертикально орієнтований між наявністю великого утворення новоутвореного гелю C-S-H. Це вказує на те, що більша частина попередньо утвореного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ була вимита, тим самим зменшуючи міцність та дозволяючи новоутворенням заповнювати простір утворений після них.

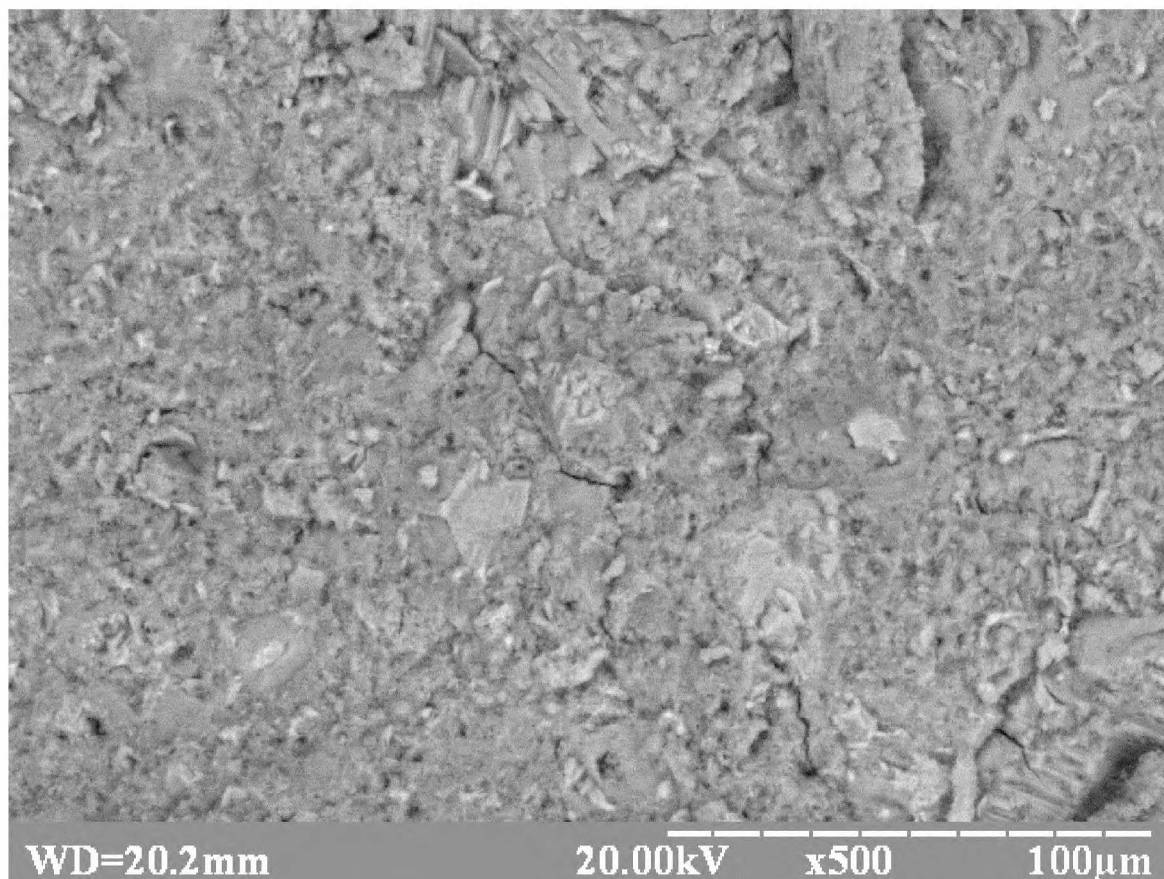


Рис. 4.29. Структура уражених зразків FormateCa 3 % у сульфатному середовищі через 168 днів

Зменшення міцності та збільшення робочого часу для сополімерів, пояснюється тим, що утворена в цементній матриці полімерна структура набуває стабільності та має часткову гідрофобність за рахунок версататної групи для зразків з добавкою Neolith 4400. Оскільки молекула версатату сама по собі гідрофобна та за розмірами більша ніж ацетатна (рис. 4.30), вона є основним чинником прояву гідрофобності.

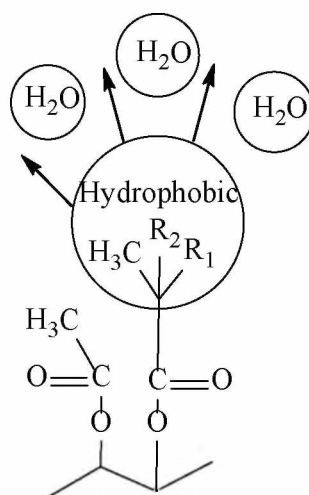


Рис. 4.30. Гідрофобний характер дії Вініл-Ацетату/Версатату [97]

Добавки сополімерів активуються при наявності вологи утворюючи полімерні ланцюги, котрі, як вже було вказано вкривають частки цементу зменшуючи тим самим його активність та інтенсивну гідратацію оксиду кальцію (рис. 4.31).

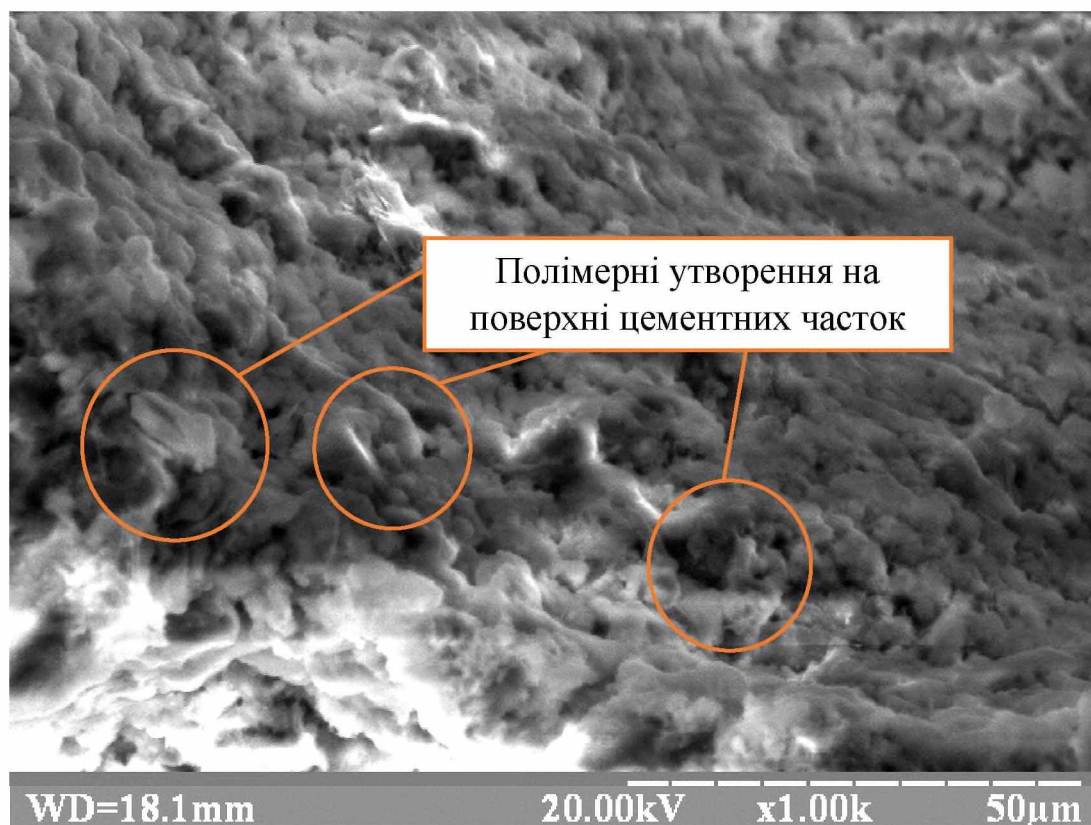


Рис. 4.31. Полімерні утворення вініл-ацетату/версатату на поверхні цементних часток [97]

Проте після витримки зразків у агресивних середовищах (рис. 4.32), можна помітити велику кількість новоутворень – кристалів $CaSO_4$, які орієнтовані як вертикально, так і горизонтально в пористій частині структури цементної матриці, а також низьку інтенсивність полімерних утворень. Кількість новоутворень не тільки знаходиться в порожнечах цементної матриці, а й поширюється по всьому об'єму проби. Це вказує на наявність тріщин на поверхні зразків із високим внутрішнім тиском через велику кількість нерозчинних утворень, якими є $CaSO_4$. Це можуть пояснювати низькі значення міцності для зразків, що були в розчині $CaSO_4$.



Рис. 4.32. Структура уражених зразків Neolith 4400 5 % у сульфатному середовищі через 168 днів

Проте, вініл-акриловий сополімер Neolith 6700 (VA Acrylic), котрий не має такої гідрофобної групи як версатат у своїй структурі, являє собою два окремих

сополімери – Вініл-Ацетат та н-Бутил-Акрилат. Ці два сополімери, що зв'язані розчинним колоїдом, при взаємодії з водою у лужному середовищі цементної матриці, утворюють частки полівінілового спирту (рис. 4.33).

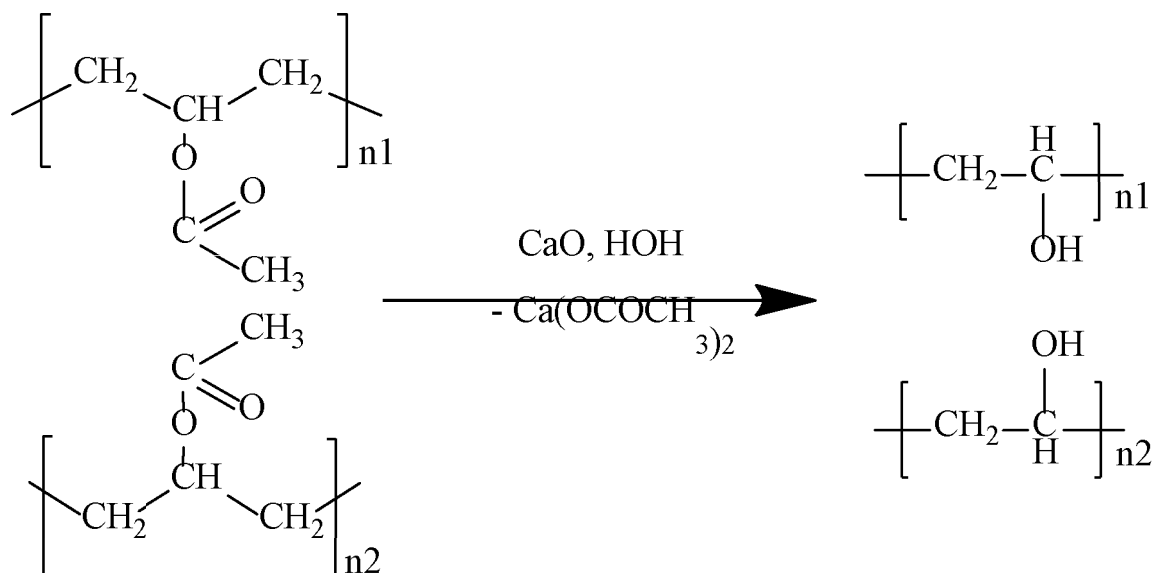


Рис. 4.33. Реакція взаємодії ацетатної складової добавки Neolith 6700 у цементному середовищі [97]

Дана реакція має місце за рахунок того, що на відміну від акрилату ацетат більш активніший при гідролізації, за умови, якщо він не захищений гідрофобним радикалом як у випадку з версататом (Neolith 4400). При цьому утворений ацетат кальцію та полівініловий спирт у свою чергу є характеризуючими продуктами реакції, котрі підтверджують спад міцності сумішей.

Добавка Neolith 4400 з часом теж розпадається на дві складові – версатильну та ацетатну – де вже вініл-ацетат буде реагувати за схожим принципом.

Ацетат кальцію має характеристики схожі до форміату. Тому він як і форміат кальцію з часом дисоціює з від'єднанням кальцію та утворенням Ca(OH)_2 при наявності надлишку води.

Полівініловий спирт діє як коагулянт котрий так само, як і версататна група надає гідрофобності суміші за рахунок присутності коагуляційних утворень (рис. 4.34) на поверхні цементу, при цьому збільшуючи її робочий час (строки тужавлення).

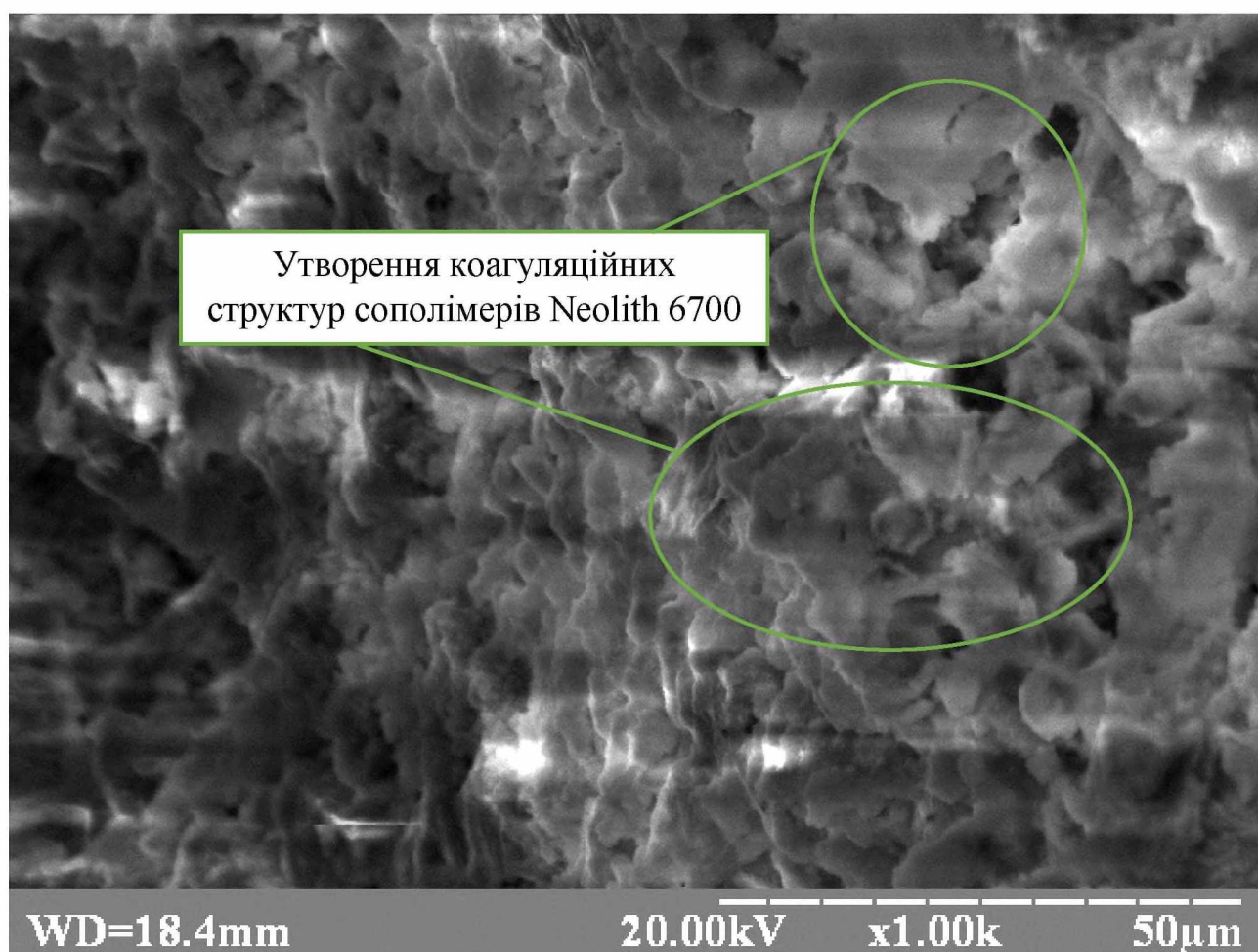


Рис. 4.34. Коагуляційні утворення сополімеру Neolith 9700 на поверхні цементних часток [97]

Неоднорідне утворення плівки, яке можна спостерігати (рис. 4.34) за наявністю утворення грудок на структурі компонентів цементу, вказує на те, що таке формування структури цементної матриці потенційно може спричинити негативний вплив на міцність матриці, викликаючи внутрішні напруги по всій структурі матриці. У агресивному середовищі, це призведе до утворення величезної кількості нерозчинних компонентів та інтенсивного вимивання розчинних мінералів, протягом 168 днів після затвердіння.

На рис. 4.35, можна побачити велику кількість сформованих структуру CaSO_4 в суміші з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$; висока активність хімічної реакції між сульфатом магнію та гідроксидом кальцію пояснює таку кількість структур сульфату кальцію в порах.

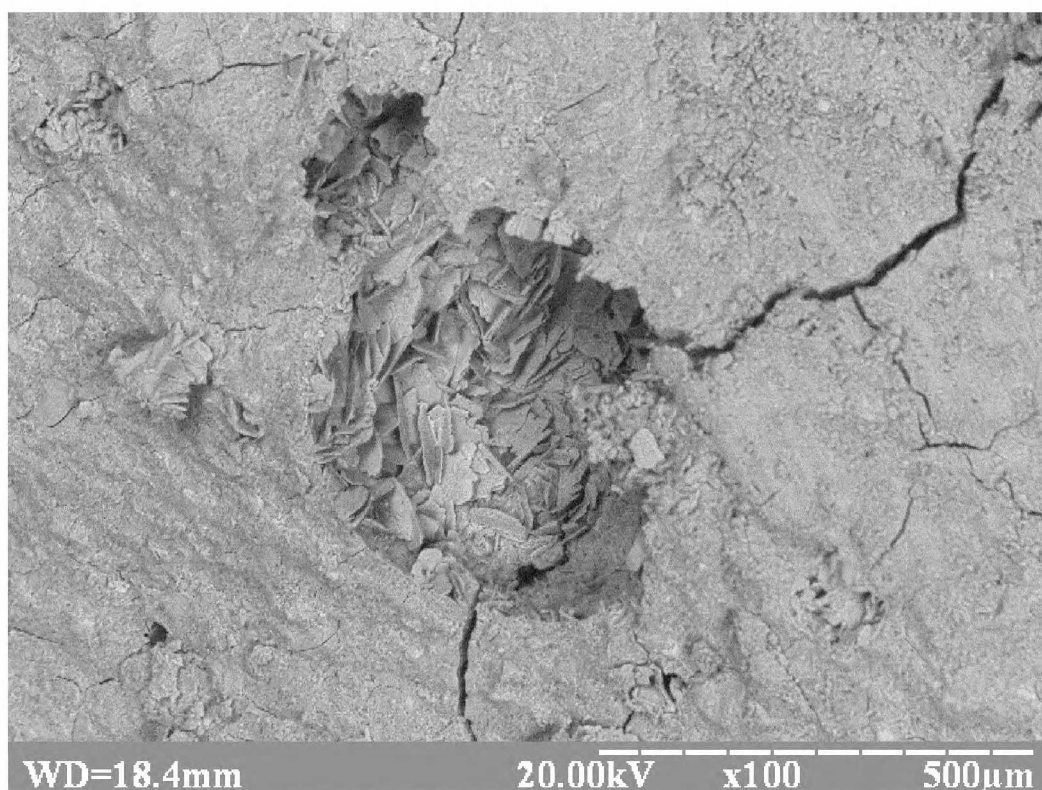


Рис. 4.35 Структура уражених зразків Neolith 6700 3 % у магній сульфатному середовищі через 168 днів

Повна відсутність будь-якого залишкового органічного складу вказує на те, що на довговічність модифікованої цементної матриці редиспергованими порошками впливає хіміко-механічний характер, через утворення структур, які викликають внутрішнє напруження цементної матриці. Це, а також висока гідратація добавки Neolith 6700 пояснює негативний вплив використання добавки, як антикорозійного агента, для цементів у середовищі сульфату магнію.

Утворений фрагмент полівінілового спирту, як показано на рис. 4.33, за своєю природою є гарним гідрофобом. Він має форму напівпрозорого гелю, як видно на рис. 4.34 і частково на рис. 4.31. Завдяки цьому він вводить себе в структуру полімерної плівки, яка надає матриці додаткові гідрофобні характеристики і одночасно виконує роль водоутримувача для Neolith 6700. Щодо Neolith 4400, ця зміна починається пізніше через великий розмір версатату, який грає роль гідрофобного агента. Про це свідчать високі значення міцності на стиск.

Таким чином, реакція, представлена на малюнку 4.33, може відбутися пізніше після процесу псування версататної групи для Neolith 4400. Таким чином, Neolith 4400 більше підходить для ролі антикорозійного агента. Але при цьому, утворення ацетату кальцію $((CH_3COO)_2Ca)$, який має подібний дисоціативний характер, як формиат кальцію $((HCOO)_2Ca)$ під час гідратації відбувається як і для Neolith 4400 так і для Neolith 6700. Про це, свідчить збільшення міцності зразків з вмістом 3 % та 5 % Neolith 6700 в сумішах при перебуванні у воді через 168 днів. Крім того, ацетатний радикал, завдяки характеру хімічних зв'язків між ацетатом і спиртами, знову утворює вінілацетатний компонент. Ця реакція триває до тих пір, поки кількість вінілацетату не стане трохи менше, ніж акрилового компонента. Після цього для Neolith 6700 відбуваються наступні дві паралельні реакції, представлені на рис. 4.36.

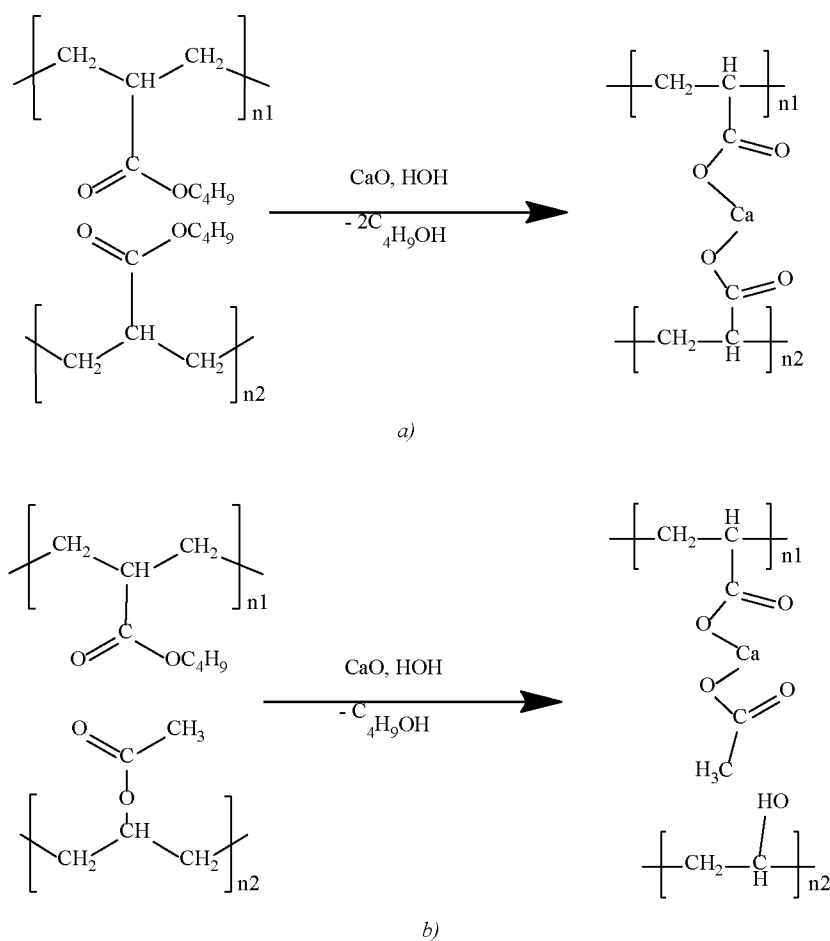


Рис. 4.36 Реакція перетворення бутилакрилового сополімеру (а) і бутилакрилового співполімеру із залишками вінілацетатного співполімеру (b) у лужному середовищі

На рис. 4.36 (а) показана реакція утворення двох органічних розчинів: твердої органічної кальцієвої солі та бутанольного спирту. На рис. 4.36 (b) показана реакція утворення двох органічних розчинів: кальцієво-ацетатної солі на твердій органічній основі, полівінілового спирту та бутанолового спирту. Проте, кількість бутанолу настільки мала, що в середовищі сульфатів із залишеними ацетатними групами утворюється бутилацетат, який вимивається водою з відкритих тріщин і пор цементної матриці. Таким чином, утворені органічні солі кальцію, зібрані в швах і порах, являли собою полімерні плівки. Їх кількість і розмір тонший, а іноді й менший, ніж CaSO_4 , тому їх вплив на внутрішню напругу цементної матриці може бути неправильно витлумачений.

Саме усі ці фактори, обумовлюють як спад міцності при використанні добавок та зміни фізико-механічних характеристик цементних сумішей, так і їх можливість використання як агентів, що покращують сульфатостійкість сумішей. При цьому отримані значення водоутримання для редиспергованих порошків підтверджуються хімічними перетвореннями добавок у лужному середовищі цементних сумішей.

В цілому, вплив агресивного сульфат іонного середовища не сильно вплинув на зовнішній вигляд зразків (Додаток Б). Проте, навіть ті зразки котрі зовні мали структурні дефекти після перебування у розчинах, мали відносно позитивні показники міцності в порівнянні до контрольних значень.

4.2. ІЧ аналіз стійкості добавок органічного походження до дії агресивного середовища

ІЧ-графіки порівняння впливу лужного середовища на стійкість полімерних утворень органічних добавок ефірів целюлози та редиспергованих порошків представлені у додатку В.

Дане дослідження проводилося для вирішення питань, щодо потенціального впливу лужного середовища на стійкість полімерних утворень. Випробування проводилося у контролюємих умовах для забезпечення високого показника

достовірності при знятті ІЧ-графіків з матеріалів. У якості джерела лужного середовища приготовлено розчин гідроксиду натрію ($NaOH$) зі значення $pH = 13$. Для зменшення шумів при знятті спектру, випробування проводилися на зразках плівок приготованих з добавок.

ІЧ спектр добавки полімерної плівки метил гідроксиетил целюлози усіх трьох різновидностей (високої (рис. В.1 а), середньої (рис. В.1 б) та низької в'язкості (рис. В.1 в)) мають майже однаковий характер. Їх характеристичні піки для метильних груп у значеннях 2932 см^{-1} та 2922 см^{-1} ($\nu_{as}\text{ CH}_3$), 1374 см^{-1} ($\delta_s\text{ CH}_3$), а також на проміжку $713 - 775\text{ см}^{-1}$ ($\rho\text{ CH}_2$), свідчать про те, що за своєю структурою розположення груп метил радикалів, усі три види добавки однакові. Що у свою чергу підтверджує їх однаковий характер впливу на фізико-механічні показники сумішей. При цьому ІЧ-спектри ефірів целюлози, після їх розчинення у водному розчині $NaOH$ (рис. В.1 а. 2, б. 2, в. 2), теж не мають змін. Але, при цьому, можна помітити певне зменшення інтенсивності OH складової на ІЧ-графіках для усіх трьох добавок у проміжках діапазону $3900 - 3000\text{ см}^{-1}$. Дана зміна може супроводжуватися тим, що утворена коагуляційна маса після замішування з лужним розчином, під час плівкоутворення та затвердіння, втратила частину води. Даний процес й посприяв зменшенню цієї складової у матеріалі. При цьому, в обох випадках, наявність характеристичного піку у значенні 1078 см^{-1} вказує про високу міцність ефірних зв'язків ($R-O-R$), що і є підтвердженням їх стійкості до впливу лужного середовища гідратованого цементу.

Характеристичні контрольні ІЧ-спектри форміату кальцію (рис. В.2), вініл-ацетату/версатату (рис. В.3) та вініл-акрилового сополімеру (рис. В.4) були зняті для виділення змін у випадку їх повного розчинення у лужному середовищі.

Для досягнення бажаного ефекту чистоти запису характеристичних піків спектру матеріалу, розчин лугу підігрівали до трьох температур. Ефективними були лише дві температури.

За температури розчину води та лугу $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавки утворювали однорідну в'язку прозору масу з низьким ефектом пороутворення, що в цілому сприяло

зменшенню шумоутворення при зніманні ІЧ-спектрів. При досягненні температури розчину $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище – усі добавки розчинялися без утворення в'язких структур. При охолодженні сумішей розчинених при другій температурі – процесів коагуляції не відбувалося, що свідчило про повний розклад добавок лише за таких умов.

При дослідженні системи форміату кальцію (рис. В.2) помітно інтенсивне поглинання випромінювання у проміжку $3000 - 2800\text{ см}^{-1}$ (рис. В.2 б). Дане поглинання свідчить та підтверджує високу дисоціацію матеріалу, що у свою чергу дозволяє зробити висновок про розкладання форміату кальцію. А точніше про від'єднання від форміат групи іонів кальцію та утворенні нерозчинного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Дані результати дозволяють зробити висновок, що форміат кальцію в цілому не розчиняється у структурі цементного каменю повністю. А враховуючи те, що він додатково утворює гідроксид кальцію, дозволяє стверджувати, що добавка виступає в певній мірі заповнювачем, котрий додатково ущільнює та армує цементу матрицю. Саме цей механізм і надає відносну стабільність у стійкості матеріалу у агресивних середовищах. Відсутність піку на рис. В.2 (а), котрий наявний на рис. В.2 (б), пояснюється тим, що утворена мурашина кислота має карбоксильні зв'язки, тим самим піки на проміжку $2778 - 2699\text{ см}^{-1}$ не мають такої високої поглинальної здатності як зображено на спектрі на рис. В.2 (б). На проміжках $1900 - 1000\text{ см}^{-1}$ відображені коливання зв'язків $\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}-$ та $\text{C}-\text{OH}$.

При розчиненні версатату у воді (рис. В.3 а) та розчині лугу (рис. В.3 б) характеристичних змін у структурі матеріалів не відбувається, про що свідчить присутність версататної групи на проміжку $3000-2840\text{ см}^{-1}$, та вінільного ефіру на піку 1240 см^{-1} . Також варте уваги присутність піку 1738 см^{-1} , котрий відповідає на коливання подвійних зв'язків карбоксильної групи зв'язку вініл-ацетат. Проте, при порівнянні розчиненого вініл-ацетату/версатату у воді (рис. В.3 а), слід зазначити про відсутність характеристичного піку (рис. В.3 б) на проміжку $1500-1400\text{ см}^{-1}$. Даний пік відповідає за наявні зв'язки гідроксильних груп $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, котрі можуть свідчити про утворення полівінільної складової. Тому його відсутність на другому спектрі цілком можливо обґрунтувати тим, що наявний захисний колоїд полівінілового спирту, міг випаруватися. При цьому присутні піки 947 см^{-1} на обох

зразках (рис. В.3 а, б) відповідають коливаннями –ОН груп новоутвореного полівінілового компоненту. Таким чином можна стверджувати, що відсутність піку 1436 см^{-1} на рис. В.3 б, пояснюється розривом зв'язків, при котрому утворюється дві різні сполуки, котрі згадуються у розділі 4.1.3.

Під час запису графіків ІЧ-спектру для вініл акрилового сополімеру (рис. В.4 а, б) була помічена їх повна схожість. При цьому при детальному огляді характеристичних піків можна помітити схожість до вініл-ацетату/версатату, через те, що основа обох сполук є вініл-ацетатний ефір (пік 1732 см^{-1}). Піки на проміжках $3650 - 2800\text{ см}^{-1}$ свідчать про утворення водневих –ОН зв'язків (3632 см^{-1} та 3444 см^{-1}) разом з ароматичними (3107 см^{-1} та 3031 см^{-1}) та метильними групами ($3000 - 2800\text{ см}^{-1}$), вони свідчать про часткове утворення бутилацетату. Висока інтенсивність піків на проміжках $1500 - 750\text{ см}^{-1}$ вказують на те, що в обох випадках йде інтенсивне утворення сполук з наявними гідроксильними та алкільними групами (полівініловий спирт), а також карбоксильними групами (утворення ацетатів). Дані утворення описуються хімічними реакція наведеними у розділі 4.1.3.

Таким чином можна стверджувати, що найбільш інертною речовиною до впливу лужного середовища є ефіри целюлози. Дане твердження має відображення і на знімках структури зразків цементної матриці до (розділ 4.1.2) до та після дії агресивного сульфат іонного середовища, де чітко видні структури целюлозних утворень. Щодо форміату кальцію, вініл-ацетат/версатату та вініл-акрилового ефіру, то вплив лугу на них цілком схожий зі звичайним їх розчиненням у воді. При цьому утворення полімерних структур для редиспергованих порошків є цілком характерним в обох випадках. Форміат кальцію – просто відновлюється до мурашиної кислоти.

Отримані криві ІЧ-спектрів підтверджують отримані результати дослідження структуротворення при гідратації цементної матриці та впливу на зразки сульфат іонних середовищ, описаних у розділах 4.1.2 та 4.1.3.

4.3. Дослідження цементних сумішей з використанням антикорозійного агенту та комплексної добавки

Приймаючи до уваги данні досліджень розділу 4.2, напрямку застосування добавок описаних у розділі 1.1 (табл. 1.1), та ефективність окремих добавок та наповнювачів при впливі агресивного середовища, розроблено добавку з використання обраних трьох компонентів: сульфату алюмінія ($Al_2(SO_4)_3$) – у якості неорганічного ущільнювача та протикорозійного компоненту згідно розділу 1.3.3, метил гідроксиетил целюлоза низької в'язкості (МГЕЦ НВ) – у якості водоутримуючої добавки з кращими показниками стабільності у агресивних середовищах та форміат кальцію (Formate Ca) – у якості агенту прискорення тверднення та додаткового ущільнюючого агента за для зменшення пороутворення в результаті застосування МГЕЦ НВ.

Добавка приготвлена у вигляді розчину концентрату для зручного використання та дозуванні її у суміші. Оскільки з часом ефіри целюлози, у вигляді гідратованої суспензії (полімерна форма), мають схильність до окислення на відкритому повітрі та під впливом ультрафіолету, у якості консервуючого агенту для добавки використано бензилалконій хлорид.

Для відокремлення зразків з добавкою їм було дано робочу назву ANTICOR 1 Var (надалі використовується дана аббревіатура).

У якості контрольних цементних сумішей було обрано чистий цемент (як основний матеріал) та суміш цемент-крейда у співвідношенні 70:30 %% (надалі ЦК 3) відповідно виходячи з рецептур більшості цементно-карбонатних будівельних сумішей [57].

Оскільки в дослідженні запроектованої добавки використовується сульфат алюмінія ($Al_2(SO_4)_3$) котрий технічно (табл. 1.1) відноситься до редиспергованих добавок неорганічного походження, вирішено було провести додаткові дослідження на визначення впливу на характеристики цементних сумішей. Результати основних реологічних та фізико-механічних випробувань представлені у таблицях 4.4 та 4.5.

Дозування всіх добавок до сумішей виконувалися згідно технічних рекомендацій для обраних редиспергованих порошків (в т. ч. для ефірів целюлози) а також згідно стандартів ДСТУ-Н Б В.2.7-175:2008 и ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001, NEQ)

Таблиця 4.4

Фізико-реологічні характеристики цементних сумішей з добавками та без

Матеріал	Цемент	Вміст хім. добавки	Нормальна густота	Строки тужавлення,		Водовідділення
				Початок	Кінець	
	%	%	%	Г-ХВ	Г-ХВ	%
Цемент	100	0	27,8	1-10	2-18	7,01
ЦК 3	70	0	25,9	1-15	2-30	1,67
Цемент + $Al_2(SO_4)_3$	100	0,5	27,8	1-20	2-20	7,20
ЦК 3 + $Al_2(SO_4)_3$	70	0,5	30,6	1-15	2-15	2,15
Цемент + ANTICOR 1Var	100	0,5	33,3	1-50	2-45	6,25
ЦК 3 + ANTICOR 1Var	70	0,5	36,5	1-55	2-50	1,88

Таблиця 4.5

Фізико-механічні характеристики цементних сумішей з добавками та без

Матеріал	Цемент	Вміст хім. добавки	Нормальна густота	Міцність на згин			Міцність на стиск		
				МПа			МПа		
	%	%	%	2 доба	7 доба	28 доба	2 доба	7 доба	28 доба
Цемент	100	0	27,8	5,02	7,09	8,67	27,62	48,65	51,93
ЦК 3	70	0	25,9	3,20	6,96	8,01	22,56	28,22	44,20
Цемент + $Al_2(SO_4)_3$	100	0,5	27,8	5,55	7,49	8,50	28,51	48,65	52,50
ЦК 3 + $Al_2(SO_4)_3$	70	0,5	30,6	3,55	6,76	8,10	25,25	30,31	49,74
Цемент + ANTICOR 1Var	100	0,5	33,3	4,75	6,93	8,24	18,09	36,78	54,31
ЦК 3 + ANTICOR 1Var	70	0,5	36,5	3,72	6,70	8,14	15,17	36,55	55,24

Кількість хімічної добавки «ANTICOR 1Var» 0,5 %, обрано за для запобігання перевищенню кількості кожного компонента добавки в цементних сумішах, за для дотримання технічних вимог у їх застосуванні згідно до діючих норм стандартів.

В процесі опрацювання результатів виявлено, що сама добавка сульфату алюмінія не дуже сильно впливає на зміни у характеристиках цементної суміші (табл. 4.4 та 4.5). Проте, при додаванні до цементно-карбонатної суміші, в цілому, покращує показники ранніх строків міцності. При цьому, через збільшення нормальної густоти у цементно карбонатній суміші, відбувається не значне поліпшення механічних показників міцності на згин та збільшення міцності у пізні строки набору міцності на стиск (табл. 4.5).

Натомість, можна побачити значний приріст міцності на стиск у зразків при використанні добавки «ANTICOR 1Var» (табл. 4.5). На рис. 4.37 можна побачити характер набору міцності кожної суміші.

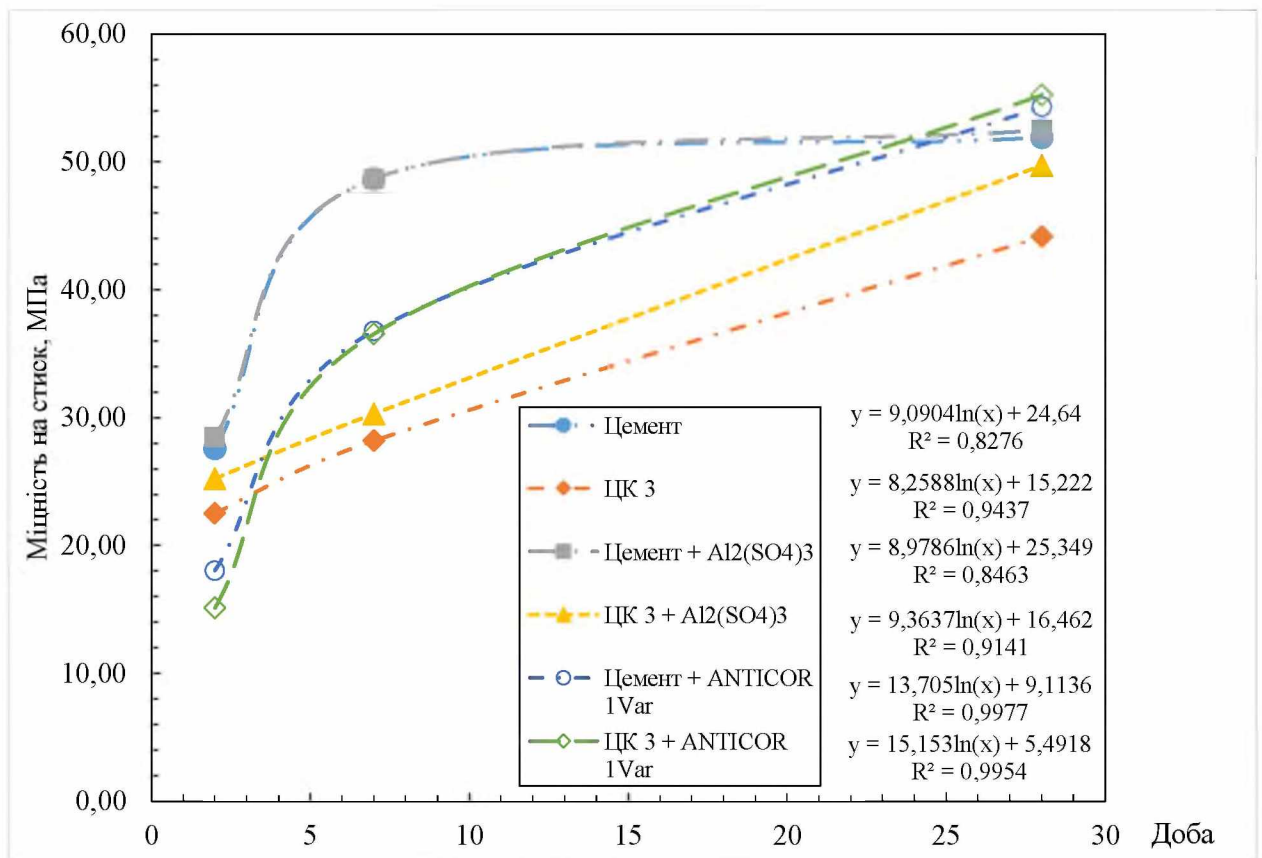


Рис. 4.37 Набір міцності зразками впродовж 28 діб.

Згідно характеру набору міцності розраховане логарифмічне апроксимування (рис. 4.37), дозволяє припустити, що міцність матеріалів буде поступово зростати і після 28 діб тверднення для всіх сумішей з добавками як і для сульфату алюмінія, так і для «ANTICOR 1Var». Приймаючи це до уваги можна стверджувати, що використання комбінацій добавок у відповідних пропорціях дозволяє покращити фізико-механічні характеристики виробів, при цьому без критичних втрат у показниках строків тужавлення та водоутримання. Проте, слід не виключати зміни у нормальній густоті сумішей, котра в цілому збільшує показники робочого часу (строків тужавлення) сумішей в порівнянні до контрольних значень (табл. 4.4).

3.4.1 Характеристика довговічності зразків при використанні добавок під дією агресивного середовища.

У додатку Д представлено криві зміни міцності впродовж 196 діб (28 діб + 168 діб згідно розділу 2.2.5) вивчення впливу на дослідні зразки агресивних середовищ.

На рисунку Г. 1 можна побачити характер дії добавок на міцність зразків у контрольному водному середовищі. Побудова залежностей та розроблена математична модель при апробації результатів вказують на те, що при використанні добавок як чистої солі $Al_2(SO_4)_3$ так і комбінованої добавки «ANTICOR 1Var» на багато покращують показники міцності при тривалому періоді у 198 діб витримки зразків у воді. Спад міцності зразків на 112 добу в цілому є прогнозованим характером оскільки під час цього періоду відбувається часткова втрата зі структури цементної матриці утвореного гідросилікату кальція ($Ca(OH)_2$), що в цілому утворює пористі в структурі цементного каменю та частково знижує його міцність. При цьому звільняється місце для утворення нових кристалічних структур, що були частково сповільнені вже утвореними на період 28 діб. Після 112 діб спостерігається відповідне зростання міцності за рахунок насичення середовища сполуками, що утворюють лужне середовище. Котре у свою чергу прискорює остаточні процеси гідратації та утворення кристалогідратів, що і

є в цілому чинником збільшення міцності зразків. Проте, дане збільшення продовжуватиметься до тих пір поки не закінчатся процеси гідратації в товщі цементного каменю, або механічної деструкції під впливом проточного середовища (рухомої води, тощо.).

На рисунку Г. 2 помітна характерна тенденція зменшення міцності під дією сульфатного середовища. Одразу можна помітити що усі зразки, як проектні так і контрольні, відповідно втратили свою міцність в результаті взаємодії сульфат іонів з основними гідросилікатами цементного каменю ($C_3S_2H_3$), при цьому для зразків контрольного цементу та проектних з добавками критичне падіння міцності відбулося на 56 добу (28 доба дії агресивного середовища). Це свідчить про те, що після 28 діб набору міцності зразків у водному середовищі, у цементній суміші (без добавки крейди) лишалися не зв'язані (непрореаговані) сполуки, котрі при потраплянні іонів SO_4^{2-} та Na^+ утворювали нерозчинні та аморфні сполуки котрі впливають на довговічність цементних виробів.

Натомість, зразки з цементно-карбонатною сумішшю (рис. Г.2), мають поступовий спад міцності аж до 112 доби (56 доба дії агресивного середовища), за рахунок часткового вимивання утвореного гідроксиду кальцію. При цьому спад міцності після 112 доби вже зменшується, що в цілому дозволяє стверджувати про зменшення кількості компонентів, що здатні реагувати з агресивним середовищем в цементній матриці, а також ефективності використанні досліджуваних добавок. Це підтверджується майже мінімальною різницею в показниках міцності на 196 добу (168 доба дії агресивного середовища), де міцність матеріалів з добавкою вища ніж у контрольних зразках відповідно. Характер дії середовища сульфату магнія (рис. Г. 3) такий же самий як і при дії сульфату натрія. Хоча різниця міцності до початку впливу агресивного середовища та на 28 добу дослідження впливу його, менший за значеннями в порівнянні до середовища Na_2SO_4 .

В порівнянні до двох попередніх агресивних середовищ, вплив середовища $CaSO_4$ (рис. Г.4) має однаковий характер на усі дослідні зразки. При цьому після 112 доби відбувається відповідна стабілізація показників міцності усіх зразків. Що

дозволяє стверджувати про мінімальний вплив даного середовища на показники довговічності зразків в цілому.

Середовище «морської води» (рис. Г.5) за характером дії на довговічність зразків є найбільш жорстким за поведінкою втрати міцності. За тенденцією зниження міцності та розрахованими математичними апроксимаціями з коефіцієнтом достовірності 1, можна стверджувати, що втрата міцності продовжуватиметься й навіть після 196 діб при постійному впливі агресивного середовища. Дане твердження стосується усіх зразків цементних сумішей без крейди, окрім зразків з добавкою «ANTICOR 1Var». Враховуючи те що переважним компонентом розчину «морська вода» є розчин $NaCl$ та Cl^- іон в цілому, спад міцності є цілком прогнозованим характером впливу даного розчину. Проте зростання міцності після 112 доби (56 доба дії агресивного середовища на зразки), вказує на те, що вміст карбонатного компоненту у в'язучому з добавками та без добавок в цілому здатен сприяти збільшенню міцності або її сповільненню (рис. Д. 5, криві ЦК 3, ЦК 3 + $Al_2(SO_4)_3$, Цемент + «ANTICOR 1Var» та ЦК 3 + «ANTICOR 1Var»). Для останніх трьох кривих даний характер можна пов'язати з дією добавок через вміст сульфату алюмінію та формиату кальцію, котрі в практиці використовуються як противоморозні та частково протикорозійні компоненти за рахунок розкладання даних сполук з утворенням розчинних солей. При цьому, під час дисоціації формиату кальцію відбувається процес утворення лужного середовища, що в цілому сприяє утворенню гідратаційних сполук та зменшує руйнуючий вплив хлорид іонів.

Висновки до 4 розділу

1. При визначенні факторів впливу на довговічність будівельних сумішей досліджено обраний ряд наповнювачів та хімічних добавок для визначення більш стійких сумішей до впливу агресивного середовища. Визначено вплив агресивного середовища (переважно сульфатного) на фізико-механічний показник міцності контрольної суміші (чистий цемент марки 500) та проектних сумішей з використанням карбонатних наповнювачів крейди та вапняку, а також вивчений

окремих вплив на стійкість цементів з водоутримуючою добавкою метил гідроксиетил целюлози високої, середньої та низької в'язкості; характер дії комерційно доступних редиспергованих добавок форміату кальцію (FormiateCa), вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400), вініл-акрилового сополімеру (Neolith 6700) та сульфату алюмінія. Вивчення впливу кожної добавки окремо полягає у аналізі їх здатності до зменшення руйнуючого впливу агресивного середовища (переважно сульфатного) та потенціальному застосуванні у розробці нових сумішей або комбінованих добавок, що в цілому поповне ринок будівельних силікатних матеріалів з сульфатостійкими характеристиками.

2. Використання камери сольового туману типу КСТ-1 при дослідженні впливу агресивного середовища, дозволяє утримувати зразки в умовах близьких до реальних, що у свою чергу збільшує ефективність та якість отриманих результатів дослідження.

3. Дослідження сульфатостійкості цементних сумішей з різними добавками при різних концентраціях в цілому характеризує їх потенціальне використання у якості протикорозійних агентів. Але дане твердження лише стосується сумішей з низьким вмістом добавок. При цьому характер дії добавок при різних середовищах є не однорідним. Є добавки котрі підвищують стійкість цементних сумішей в одних середовищах та при одній концентрації, та кардинально зменшують в інших при тій же самій кількості. Це свідчить про їх неуніверсальність та підтверджує той факт, що всі рецептури сухих будівельних сумішей на основі цементу повинні бути ретельно опрацьовані згідно до проєктованого напрямку їх застосування.

4. Для підтвердження характеру дії добавок у цементній матриці проведено аналіз ІЧ-спектрів плівок дослідних зразків у чистому вигляді, та при впливі лужного середовища. За поведінкою типових спектрів та їх порівнянні зі спектрами зразків що були оброблені лужним середовищем підтверджується інертність для ефірів целюлози до дії як агресивного середовища так і до лужного. Взаємодія версатату та вініл-акрилового сополімеру з лужним середовищем, відображена наявністю характерних піків коливань на отриманих ІЧ-спектрах. В результаті

можна стверджувати про доцільність проведення ІЧ-спектрального аналізу для визначення структуроутворень органічного характеру.

5. На основі отриманих даних розроблено рецептуру комплексної добавки з робочою назвою «ANTICOR 1 Var» та досліджено її вплив з порівнянням до однієї з типових протикорозійних добавок, що застосовується у виробництві будівельних сумішей – $Al_2(SO_4)_3$. Згідно отриманих результатів застосування обох добавок показало однаковий вплив на контрольну цементну суміш та приготовану цементно-вапнякову будівельну суміш згідно до існуючих аналогів на ринку будівельних в'язучих. Ефективність розробленої добавки полягає у сповільненні процесів втрати міцності при довготривалому перебуванні цементних виробів у агресивних середовищах. аналогічно до впливу $Al_2(SO_4)_3$ без інших компонентів. При цьому, сама добавка при використанні її у цементній суміші збільшує показники міцності на 28 добу та утримує відповідно вищі показники міцності на 196 добу дослідження на довговічність цементних виробів (168 доба впливу агресивних середовищ). Для даної добавки розроблено проект технологічного регламенту та технічну документацію на реєстрацію патенту на корисну модель.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., & Poliuha, V. (2020).** The effect of methyl hydroxyethyl cellulose on the cement matrix properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3(6), 105. **Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А» з відповідних напрямком спеціалізації 161 – Хімічні технології та інженерія. Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061) (Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)**

За даними Scimago Journal & Country Rank належать до квартиля Q3.

2. **Kovalenko, Y., Klymenko, A., Tokarchuk, V., & Sviderskyi, V. (2020).** Effect of sulfate ion environment on physical and mechanical durability of cement products modified by cellulose ethers. *Technology audit and production reserves*, 6(1), 56. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «Б». ISSN 2664-9969 (E-ISSN 2706-5448) *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

3. **Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., Kovalenko, S., Vasilkevych, O. (2022).** Identifying The Influence Of Redispersed Polymers On Cement Matrix Properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(118), p. 38-45. Державне видання. Наукове спеціалізоване видання України категорії «А» з відповідних напрямком спеціалізації 161 – Хімічні технології та інженерія. Журнал цитується у наукометричній базі SCOPUS. ISSN 1729-3774 (E-ISSN 1729-4061) *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

За даними Scimago Journal & Country Rank належать до квартиля Q2.

Статті у виданнях, що цитуються у інших наукометричних базах:

1. **Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., & Mazurok, P. (2018).** Influence of mineral additives on corrosion resistance of grouting mortars. *PARADIGM OF KNOWLEDGE*, 3(29). ISSN 2520-7474 (E-ISSN 2701-8938). *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

2. **Коваленко Ю. О., Токарчук В. В. (2018)** Корозійна стійкість цементів з карбонатними добавками. Міжнародний науковий журнал Науковий огляд 4 (47), с. 39-48. ISSN 2311-4517 (E-ISSN 2311-4509). *(Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, участь у підготовці статті)*

3. **Kovalenko, Y., & Tokarchuk, V. (2020)** “Corrosion stability of cement material modified by cellulose ether.” *Physical-chemical mechanics of materials*, Special issue

“Problems of corrosion and corrosion protection of structural materials «CORROSION 2020»” №13, p. 151-154. ISSN 0430-6252 *Особистий внесок здобувача: проведення випробувань з дослідження впливу агресивних середовищ на довговічність і стійкість модифікованих цементних сумішей з використання ефірів целюлози*

Тези доповідей на конференціях:

1. Коваленко Ю. (2020). Вплив В'язкості Ефіру Целюлози На Водотримувальну Здатність Цементної Матриці. *VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. К.: НТУУ «КПІ ім. Ігор Сікорського».*

2. **Y Kovalenko**, V Tokarchuk (2021). Influence Of Carbonate Component On The Properties Of Dry Building Mixes. *V Міжнародні науково-практична конференція «Science, Innovations And Education: Problems And Prospects». 8-10 грудня 2021 року в м. Токіо, Японія*

ВИСНОВКИ

1. Визначено вплив на основні реологічні та фізико-механічні показники цементних сумішей карбонатних наповнювачів крейди та вапняку, водоутримуючих добавок метил гідроксиетил целюлози низької, середньої та високої в'язкості, а також редиспергованих порошків: форміату кальцію (FormiateCa), вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400), вініл-акрилового сополімеру (Neolith 6700) та сульфату алюмінія.

2. Визначено характер впливу добавок на довговічність сумішей під впливом агресивних середовищ. Підтверджено їх неоднорідність використання як протикорозійних добавок та неоднорідність впливу на довговічність при дії різних агресивних середовищ.

3. Вивчення впливу агресивних середовищ на довговічність з використанням вертикальної камери сольового туману типу КСТ-1 є ефективним для отримання результатів близьких до реальних.

4. Встановлено що ефіри целюлози низької в'язкості за низьких концентрацій проявляють здібність до зменшення руйнуючого впливу сульфат-іонних середовищ на стійкість цементних сумішей у віці зразків 196 діб (168 діб впливу агресивного середовища).

5. Підтверджено можливість використання як форміату кальцію (FormiateCa) так і вініл-ацетату/версатату (Neolith 4400) у якості антикорозійних добавок за рахунок низьких втрат у міцності зразків та відповідно відсутності характерних деформацій на зразках. Добавка Neolith 6700 проявляє значну стабільність до 5 мас. % добавки у суміші на 168 добу витримки у агресивних середовищах.

6. Розглянуто ІЧ-спектри усіх полімерних добавок та досліджено вплив на них лужного середовища. Підтверджена інертність до реакції з лугами для ефірів целюлози та перетворення форміату кальцію та сполук вінільних ефірів у лужному середовищі. Повна розчинність добавок відбувається за температури вище +75 °C. Результати ІЧ-спектроскопії можна використовувати для визначення наявних полімерних утворень в структурі цементної матриці

7. На основі отриманих даних спроектовано рецептуру та спосіб приготування комплексної добавки та досліджено її вплив з порівнянням до однієї з типових протикорозійних добавок, що застосовується у виробництві будівельних сумішей – $Al_2(SO_4)_3$. Ефективність розробленої добавки полягає у сповільненні процесів втрати міцності при довготривалому перебуванні цементних виробів у агресивних середовищах. аналогічно до впливу $Al_2(SO_4)_3$. Для даної добавки розроблено технічну документацію на реєстрацію патенту на корисну модель, а також проект технологічного регламенту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Слюсарь, О. А., Мишина, А. Д. (2019). Модифицирующие добавки в сухих строительных смесях. Молодежь и научно-технический прогресс (pp. 448-451).
2. Ключев С.В. (2011) Фибробетон для каркасного строительства. Белгородская область: прошлое, настоящее и будущее: материалы научн.-практ. конф. Белгород, Изд-во БГТУ, 2011. Ч.3. - С. 37-38.
3. Ключев С.В. (2015) Экспериментальные исследования фибробетонных конструкций с различными видами фибр. Международный научно-исследовательский журнал. № 2-1 (33) - С. 39-44.
4. Стандарти України (2011) Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови (ДСТУ Б В.2.7-126:2011) Міністерство регіонального розвитку та будівництва України
5. Будівельний портал № 1 (2019, Март 25). Ринок сухих будівельних сумішей: стан та прогнози (інфографіка). <http://budport.com.ua/news/13193-rinok-suhih-budivelnih-sumishev-stan-ta-prognozi-infografika>
6. Industry Statistics PDF Report. (2019, June). Dry Mix Mortar Market Share 2020-2026. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/dry-mix-mortar-market>
7. Wan, I. R. (2002). Advanced Dry Mortar Technology for Construction Industry. Professional Services Development Assistance Scheme, 1-19. https://www.service.hkpc.org/hkiemat/previous/2008/mastec05_program_notes/Ir.%20Raymond%20WAN_a.pdf
8. Patural, L., Marchal, P., Govin, A., Grosseau, P., Ruot, B., & Deves, O. (2011). Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. Cement and Concrete Research, 41(1), 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.004>
9. Metalssi, O. O., Aït-Mokhtar, A., & Ruot, B. (2014). Influence of cellulose ether on hydration and carbonation kinetics of mortars. Cement and Concrete Composites, 49, 20-25. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.01.011>

10. Spychał, E. (2015). The effect of lime and cellulose ether on selected properties of plastering mortar. *Procedia Engineering*, 108, 324-331. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.154>
11. Флейшер, Г. Ю., Токарчук, В. В., Свідерський, В. А. (2015). Використання хімічної добавки, яка складається з продуктів переробки полімерної фракції твердих побутових відходів, в якості прискорювача тверднення цементу. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, (4 (6)), 23-29. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.47731>
12. Флейшер, Г. Ю., Токарчук, В. В., Свідерський, В. А. (2015). Вплив гідрофобізуючих добавок на властивості цементів. *Технологический аудит и резервы производства*, (3 (4)), 32-37. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.43747>
13. Ma, B. G., Su, L., Jian, S. W., Zhao, Z. G., & Liu, M. (2012). Early Stage Hydration Process of Hydroxypropyl Methyl Cellulose Ether Modified Cement Pastes. *Advanced Materials Research*, 476–478, 1709–1713. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.476-478.1709>
14. Bülchen, D., Kainz, J., & Plank, J. (2012). Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent. *Cement and Concrete Research*, 42(7), 953-959. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.016>
15. Zhang, G., He, R., Zhao, G., Wang, Y., & Wang, P. (2017). Effect of Hydroxyethyl Methyl Cellulose on the Morphology Characteristics of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Portland Cement Paste. *Jianzhu Cailiao Xuebao/ Journal of Building Materials*. 20 (4), 495-500. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4346-6>
16. Zhang, Guofang & Wang, P.-M. (2010). Effects of hydroxyethyl methyl cellulose on cement hydration products at the early hydration period. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials*. 13. 573-577. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2010.05.003>.
17. Ou, Z. H., Ma, B. G., & Jian, S. W. (2012). Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages. *Construction and Building Materials*, 33, 78-83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.01.007>

18. Zhang, G., & Wang, P. (2014). Study of hydration process of cement paste modified with hydroxyethyl methyl cellulose by AC impedance spectroscopy Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials, 17 (1), 9-14. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2014.01.002>
19. Wang, Z., Zhao, Y., Zhou, L. et al. (2020). Effects of hydroxyethyl methyl cellulose ether on the hydration and compressive strength of calcium aluminate cement. J Therm Anal Calorim 140, 545–553. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08820-6>
20. Al-Dulaijan, S. U., Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., Sharif, A. M., Shameem, M., & Ibrahim, M. (2003). Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. Cement and Concrete Composites, 25(4-5), 429-437. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00083-5)
21. Estokova, A., Kovalcikova, M., Luptakova, A., & Prascakova, M. (2016). Testing silica fume-based concrete composites under chemical and microbiological sulfate attacks. Materials, 9(5), 324. <https://doi.org/10.3390/ma9050324>
22. Al-Amoudi, O. S. B. (2002). Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. Cement and Concrete Composites, 24(3-4), 305-316. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00082-8)
23. Djuric, M., Ranogajec, J., Omorjan, R., & Miletic, S. (1996). Sulfate corrosion of portland cement-pure and blended with 30 % of fly ash. Cement and concrete research, 26(9), 1295-1300. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00127-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00127-5)
24. Zhang, G., Zhao, J., Wang, P., & Xu, L. (2015). Effect of HEMC on the early hydration of Portland cement highlighted by isothermal calorimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119(3), 1833-1843. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4346-6>
25. Ou, Z. H., Ma, B. G., & Jian, S. W. (2013). Pore Structure of Cement Pastes Modified by Non-ionic Cellulose Ethers [J]. Journal of Building Materials, 16(1), 121-126. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2013.01.023>
26. Кузьмина, В. П. (2017). Наполнители для сухих строительных смесей. Сухие строительные смеси, (3), 8-15.

27. Дергунов, С., & Орехов, С. (2017). Сухие строительные смеси (состав, технология, свойства). Litres.
28. Лесовик, В. С., Загороднюк, Л. Х., Глаголев, Е. С., Магомедов, З. Г., Воронов, В. В., & Канева, Е. В. (2016). Теоретические подходы к созданию оптимальных структур сухих строительных смесей. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова, (10).
29. ЛакПром (2016). Редиспергируемый порошок. <http://lkmпром.ru/analitika/redispergiruemyy-poroshok---primenenie-i-ispolzova/>
30. Стандарти України (2010) Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (ДСТУ Б В.2.7-185:2009) Міністерство регіонального розвитку та будівництва України
31. Стандарти України (2007) Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності (ДСТУ EN 196-1:2007) МІНБУД України
32. Gwon, S., Jang, S. Y., & Shin, M. (2018). Microstructure evolution and strength development of ultra rapid hardening cement modified with redispersible polymer powder. Construction and Building Materials, 192, 715-730. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.178>
33. Ружицкая, А. В., & Потапова, Е. Н. (2009). Влияние условий твердения и характеристик редиспергируемых полимерных порошков на свойства цемент-полимерных композиций. Успехи в химии и химической технологии, 23(7 (100)).
34. Kotwa, A., & Spychał, E. (2016). The influence of cellulose ethers on the chosen properties of cement mortar in the plastic state. Structure and Environment, 8(3), 153-159.
35. Коровкин, М. О., Короткова, А. А., & Ерошкина, Н. А. (2020). Ремонтные сухие строительные смеси для восстановления геометрических характеристик железобетонных конструкций. *Образование и наука в современном мире. Инновации*, (5), 122-128.
36. Wang, R., & Wang, P. M. (2011). Action of redispersible vinyl acetate and versatate copolymer powder in cement mortar. Construction and building materials, 25(11), 4210-4214. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.060>

37. Gomes, C. E. M., Ferreira, O. P., & Fernandes, M. R. (2005). Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes. *Materials Research*, 8(1), 51-56. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000100010>
38. Knapen, E., & Van Gemert, D. (2015). Polymer film formation in cement mortars modified with water-soluble polymers. *Cement and Concrete Composites*, 58, 23–28 <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.015>
39. Afridi, M. U. K., Ohama, Y., Iqbal, M. Z., & Demura, K. (1990). Morphology of Ca (OH) 2 in polymer-modified mortars and effect of freezing and thawing action on its stability. *Cement and concrete Composites*, 12(3), 163-173. [https://doi.org/10.1016/0958-9465\(90\)90017-R](https://doi.org/10.1016/0958-9465(90)90017-R)
40. Beeldens, A., Van Gemert, D., Schorn, H., Ohama, Y., & Czarnecki, L. (2005). From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer-modified concrete. *Materials and structures*, 38(6), 601-607. <https://doi.org/10.1007/BF02481591>
41. Beeldens, A. (2002). Influence of polymer modification on the behaviour of concrete under severe conditions. https://limo.libis.be/primo-explore/fulldisplay?docid=LIRIAS1727430&context=L&vid=Lirias&search_scope=Lirias&tab=default_tab&fromSitemap=1
42. Бобрышев, А. А., Калашников, В. И., Бобрышев, А. Н., Шафигуллин, Л. Н., & Лахно, А. В. (2014). Модифицированные порошковыми полимерами отделочные растворы на основе сухих смесей. Монография.
43. Zhang, B., Jiang, W., Xu, Q., Yuan, D., Shan, J., & Lu, R. (2020). Experimental feasibility study of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) as cement stabilized soil curing agent. *Road Materials and Pavement Design*, 1-22. <https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1834442>
44. Shi, C., Zou, X., & Wang, P. (2018). Influences of ethylene-vinyl acetate and methylcellulose on the properties of calcium sulfoaluminate cement. *Construction and Building Materials*, 193, 474-480. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.218>

45. Khan, K. A., Ahmad, I., & Alam, M. (2019). Effect of ethylene vinyl acetate (EVA) on the setting time of cement at different temperatures as well as on the mechanical strength of concrete. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(5), 4075-4084. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3249-4>
46. Zhang, Y., Jiang, Z., Zhu, Y., Zhang, J., Ren, Q., & Huang, T. (2021). Effects of redispersible polymer powders on the structural build-up of 3D printing cement paste with and without hydroxypropyl methylcellulose. *Construction and Building Materials*, 267, 120551. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120551>
47. Jo, Y. K. (2020). Adhesion in tension of polymer cement mortar by curing conditions using polymer dispersions as cement modifier. *Construction and Building Materials*, 242, 118134. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118134>
48. Kim, Min Ook. (2020). Influence of Polymer Types on the Mechanical Properties of Polymer-Modified Cement Mortars. *Applied Sciences*. 10. 1061. <https://doi.org/10.3390/app10031061>
49. Heikal, M. (2004). Effect of calcium formate as an accelerator on the physicochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 34(6), 1051-1056. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.015>
50. Lota, J. S., Bensted, J., & Pratt, P. L. (1999). Hydration of Class G Oilwell Cement at 20 C and 5 C with Calcium Formate. In proceedings of the international conference on cement microscopy (Vol. 21, pp. 160-179). International cement microscopy association.
51. Kondo, R., Daimon, M., Sakai, E., & Ushiyama, H. (1977). Influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 27(1), 191-197. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020270128>
52. Velissariou, D., Katsiotis, N., Tsakiridis, P., Katsiotis, M., Pistofidis, N., Kolovos, K., & Beazi, M. (2019). A combined study of the performance and hydration of a class G oil-well cement derived from Greek raw materials. *Construction and Building Materials*, 197, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.168>
53. De Schutter, G. (2011). Effect of limestone filler as mineral addition in self-compacting concrete. In 36th Conference on Our World in Concrete & Structures: 'Recent

Advances in the Technology of Fresh Concrete'(OWIC'S 2011) (pp. 49-54). Ghent University, Department of Structural engineering. <http://hdl.handle.net/1854/LU-2939937>

54. Yakymchko, Y., Lutsyuk, I., Jaskulski, R., Dulnik, J., & Kropyvnytska, T. (2020). The effect of vibro-activation time on the properties of highly active calcium hydroxide. *Buildings*, 10(6), 111. <https://doi.org/10.3390/buildings10060111>

55. Aqel, M., & Panesar, D. K. (2016). Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. *Construction and Building Materials*, 113, 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.031>

56. Саницький, М. А., Кропивницька, Т. П., & Гев'юк, І. М. (2019). Швидкотверднучі портландцементи з добавкою вапняку. Будівельні матеріали та виробн. –2019, 1-2.

57. Токарчук, В. В., & Коваленко, Ю. О. (2018). Корозійна стійкість цементів з карбонатними добавками. Міжнародний науковий журнал Науковий огляд, 4(47), 39-48. <https://www.naukajournal.org/index.php/naukajournal/article/view/1547>

58. Irassar, E. F. (2009). Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler—A review. *Cement and Concrete Research*, 39(3), 241-254. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.007>

59. Craeye, B., De Schutter, G., Desmet, B., Vantomme, J., Heirman, G., Vandewalle, L., ... & Kadri, E. H. (2010). Effect of mineral filler type on autogenous shrinkage of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(6), 908-913. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.014>

60. Rode, S., Oyabu, N., Kobayashi, K., Yamada, H., & Kühnle, A. (2009). True atomic-resolution imaging of (1014) calcite in aqueous solution by frequency modulation atomic force microscopy. *Langmuir*, 25(5), 2850-2853. <https://doi.org/10.1021/la803448v>

61. Vance, K., Aguayo, M., Oey, T., Sant, G., & Neithalath, N. (2013). Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly

ash or metakaolin. *Cement and Concrete Composites*, 39, 93-103.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028>

62. Bentz, D. P., Ardani, A., Barrett, T., Jones, S. Z., Lootens, D., Peltz, M. A., ... & Weiss, W. J. (2015). Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete. *Construction and Building Materials*, 75, 1-10.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.042>

63. Thongsanitgarn, P., Wongkeo, W., Chaipanich, A., & Poon, C. S. (2014). Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size. *Construction and Building Materials*, 66, 410-417.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.060>

64. Li, W., Huang, Z., Zu, T., Shi, C., Duan, W. H., & Shah, S. P. (2016). Influence of nanolimestone on the hydration, mechanical strength, and autogenous shrinkage of ultrahigh-performance concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(1), 04015068. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001327](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001327)

65. De Weerd, K., Haha, M. B., Le Saout, G., Kjellsen, K. O., Justnes, H., & Lothenbach, B. (2011). Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, 41(3), 279-291.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>

66. Martin, L. H., Winnefeld, F., Müller, C. J., & Lothenbach, B. (2015). Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Composites*, 62, 204-211.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.07.005>

67. Schöler, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., & Zajac, M. (2015). Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. *Cement and Concrete Composites*, 55, 374-382.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.001>

68. Wang, D., Shi, C., Farzadnia, N., Shi, Z., Jia, H., & Ou, Z. (2018). A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. *Construction and Building Materials*, 181, 659-672.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075>

69. Пащенко, А. А., Мясникова, Е. А., & Гумен, В. С. (1991). Теорія цементу. Київ: Будівельник.
70. Москвин, В. М. (1980). Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. Стройиздат.
71. Al-Dulaijan, S. U., Maslehuddin, M., Al-Zahrani, M. M., Sharif, A. M., Shameem, M., & Ibrahim, M. (2003). Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5), 429-437. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00083-5)
72. Türker, F., Aköz, F., Koral, S., & Yüzer, N. (1997). Effects of magnesium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume. *Cement and concrete research*, 27(2), 205-214. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00009-4)
73. Ma, Y., Qian, J. (2018). Influence of alkali sulfates in clinker on the hydration and hardening of Portland cement. *Construction and Building Materials*, 180, 351–363 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.196>
74. Djuric, M., Ranogajec, J., Omorjan, R., Miletic, S. (1996). Sulfate corrosion of portland cement-pure and blended with 30 % of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 26 (9), 1295–1300. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00127-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00127-5)
75. Bérodier, E. M. J., Muller, A. C. A., Scrivener, K. L. (2020). Effect of sulfate on C-S-H at early age. *Cement and Concrete Research*, 138, 106248 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106248>
76. Samchenko, S., Zemskova, O., & Zorin, D. (2017). Corrosion resistance of sulfated cements in carbonate and in carbonate-sulfate mediums. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 106, p. 03014). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201710603014>
77. Pavlik, V. (2000). Effect of carbonates on the corrosion rate of cement mortars in nitric acid. *Cement and concrete research*, 30(3), 481-489. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00201-5)

78. Hobbs, D. W. (1981). Discussion: The alkali 2–silica reaction 2—a model for predicting expansion in mortar. *Magazine of Concrete Research*, 33(117), 208-220. <https://doi.org/10.1680/mac.1981.33.117.208>

79. Макаренко, В., Гоц, В., Хомутецька, Т., Макаренко, Ю., Аргатенко, Т., Прибителько, І., & Панченко, О. (2021). Карбонізація бетону і корозія арматури залізобетонних конструкцій підземних каналізаційних систем. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки, (37), 47-56. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2021.37.47-56>

80. Шейніч, Л. О., & Приймаченко, А. С. (2016). Моделювання процесу корозії високоміцних бетонів у сульфатному середовищі. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, (2 (6)), 53-59. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.64113>

81. Kurdowski, W. (2004). The protective layer and decalcification of CSH in the mechanism of chloride corrosion of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1555-1559. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.03.023>

82. Al-Amoudi, O. S. B. (1995). Performance of 15 reinforced concrete mixtures in magnesium-sodium sulphate environments. *Construction and Building Materials*, 9(3), 149-158. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00007-3](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00007-3)

83. Maes, M., & De Belie, N. (2017). Influence of chlorides on magnesium sulphate attack for mortars with Portland cement and slag based binders. *Construction and Building Materials*, 155, 630-642. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.201>

84. Kwon, S. J., Lee, H. S., Karthick, S., Saraswathy, V., & Yang, H. M. (2017). Long-term corrosion performance of blended cement concrete in the marine environment—A real-time study. *Construction and Building Materials*, 154, 349-360. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.237>

85. В. І. Гоц, О. Ю. Ковальчук, Я. О. Говдун, (2019). Вплив мінеральних добавок на сульфатостійкість портландцементу. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*, (183).

86. You, N., Shi, J., & Zhang, Y. (2020). Corrosion behaviour of low-carbon steel reinforcement in alkali-activated slag-steel slag and Portland cement-based mortars under simulated marine environment. *Corrosion Science*, 175, 108874. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108874>

87. Бутт, Ю. М. (1973). Практикум по технологии вяжущих веществ. М.: ВИСШ ШК.

88. Koch, A., & Steinegger, H. (1960). Ein Schnellprüfverfahren für zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. *Zement-Kalk-Gips*, 13(7), 317-324.

89. Anstett, F. (1923). Methods of testing cement to sulphate. *Rev. Mat. Concr.*

90. Miller, D. (1926). Specimens of concrete expansion by sulphate solution. Univ. Minnesota.

91. Miller, D. (1943). Impact of enlargement on the strength of the specimens. ASTM Rep.

92. Van Tittelboom, K., De Belie, N., & Hooton, R. D. (2013). Test methods for resistance of concrete to sulfate attack—a critical review. *Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments*, 251-288. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_10

93. Jhorvaldson, Y., & Larmor, R. (1997). Value as a measure of the expansion patterns of aggression sulphate environments. *Journal of Engineering*, (3), 17.

94. Chen, C., & Sun, Z. (2018). Influence of aluminum sulfate on hydration and properties of cement pastes. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 16(10), 522-530. <https://doi.org/10.3151/jact.16.522>

95. Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., & Poliuha, V. (2020). The effect of methyl hydroxyethyl cellulose on the cement matrix properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6), 105. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.205347>

96. Kovalenko, Y., Klymenko, A., Tokarchuk, V., & Sviderskyi, V. (2020). Effect of sulfate ion environment on physical and mechanical durability of cement products modified by cellulose ethers. *Technology audit and production reserves*, 6(1), 56. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2020.218410>

97. Kovalenko, Y., Tokarchuk, V., Kovalenko, S., Vasilkevych, O. (2022). Identifying the influence of redispersed polymers on cement matrix properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4(118). 38-45 <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.262438>
98. Dry mix mortar market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts 2022 – 2027 (2021) <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/dry-mix-mortar-market>

Додаток А
Рентгенофазовий аналіз крейди та вапняку

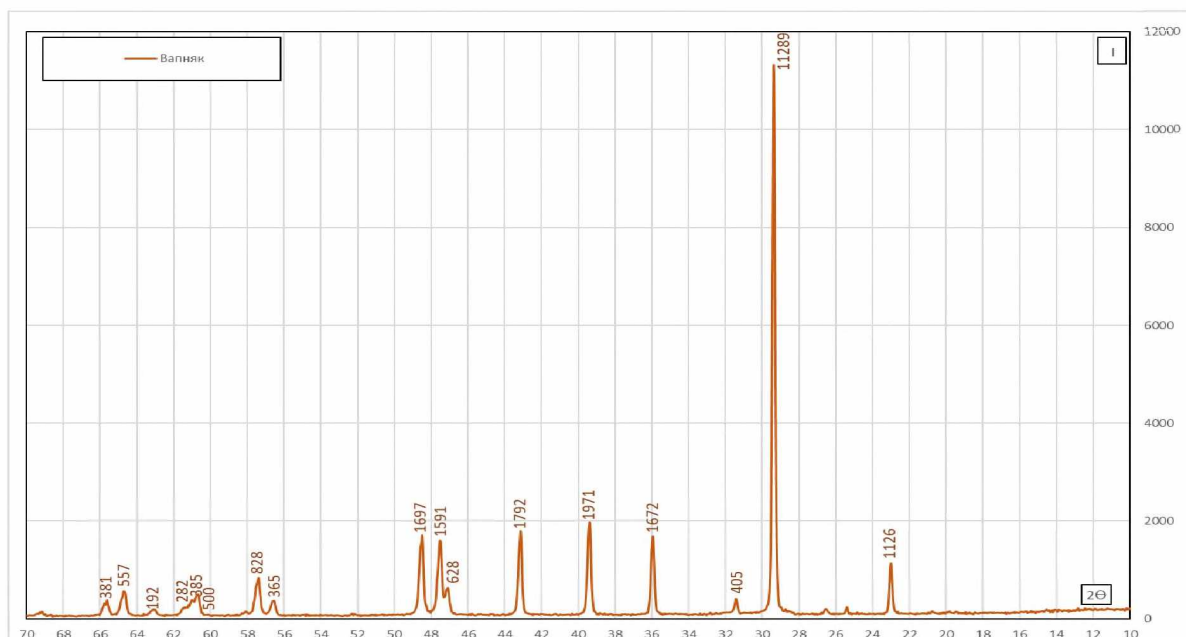


Рисунок А.1 Рентгенографічне порівняння мінералогічного складу Вапняку (коричневий колір)

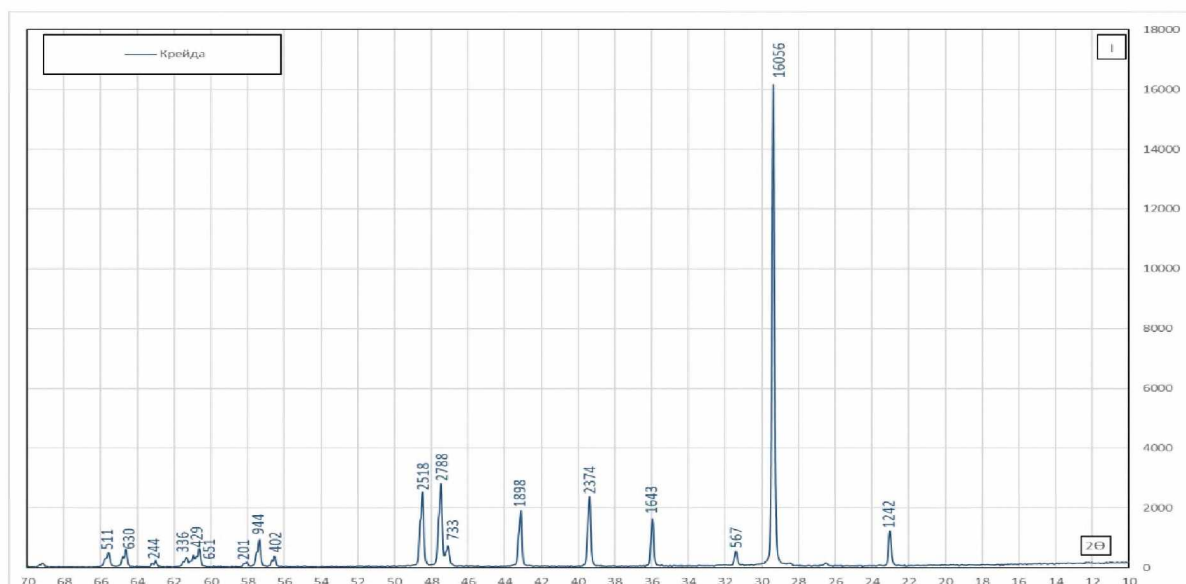


Рисунок А.2 Рентгенографічне порівняння мінералогічного складу Крейди (синій колір)

Додаток Б

Зовнішній вигляд зразків з редиспергованими добавками на 168 добу після витримки у агресивних середовищах та воді



Рис Б.1 Зразки з форміатом кальцію на 168 добу у воді. Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



Рис Б.2 Зразки з версататом (Neolith 4400) на 168 добу у воді. Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



Рис Б.3 Зразки з вініл-акриловим сополімером (Neolith 6700) на 168 добу у воді. Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



Рис. Б.4 Зразки з форміатом кальцію на 168 добу у середовищі Na_2SO_4 . Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



Рис. Б.5 Зразки з версататом (Neolith 4400) на 168 добу у середовищі Na_2SO_4 . Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



Рис. Б.6 Зразки з вініл-акриловим сополімером (Neolith 6700) на 168 добу у середовищі Na_2SO_4 . Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



Рис. Б.7 Зразки з форміатом кальцію на 168 добу у середовищі $MgSO_4$. Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



Рис. Б.8 Зразки з версататом (Neolith 4400) на 168 добу у середовищі $MgSO_4$. Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



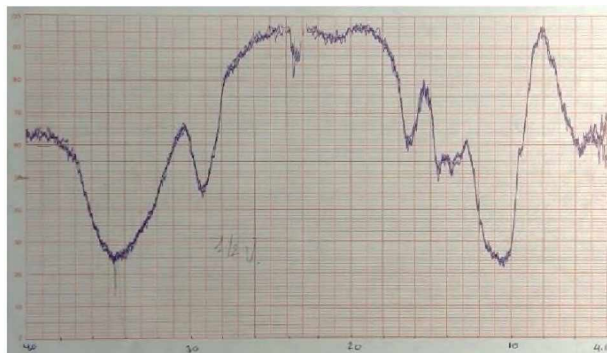
Рис. Б.9 Зразки з вініл-акриловим сополімером (Neolith 6700) на 168 добу у середовищі $MgSO_4$. Вміст добавки з ліва на право відповідно: 0 %; 1 %; 3 %; 5%.



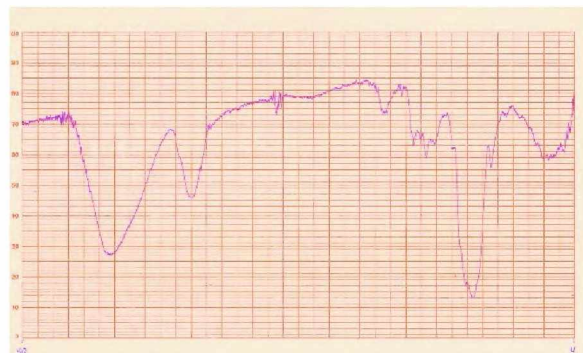
Рис. Б.10 Зразки на 168 добу у середовищі $CaSO_4$. Вміст добавки 1 мас. %. З ліва на право відповідно: Цемент; Форміат кальцію, версатат (Neolith 4400); вініл-акриловий сополімер (Neolith 6700).

Додаток В

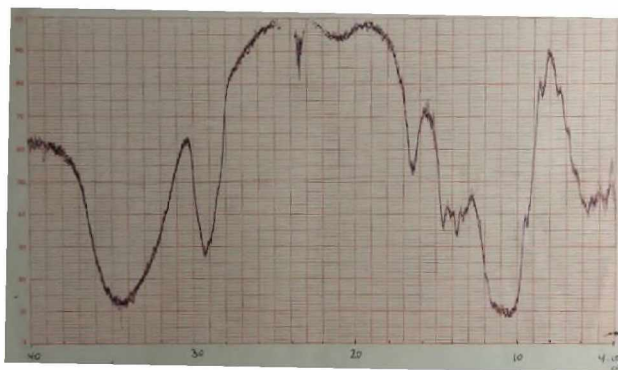
ІЧ-графіки порівняння впливу лужного середовища на стійкість полімерних утворень органічних добавок



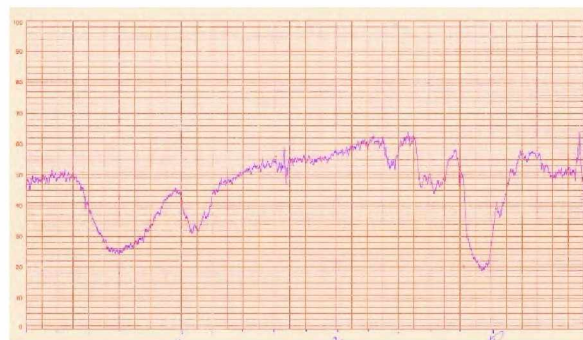
a.1)



a.2)



б.1)



б.2)



в.1)



в.2)

Рис. В.1 ІЧ-спектри МГЕЦ високої (a.1), середньої (б.1) та низької (в.1) в'язкості та оброблених розчином NaOH високої (a.2), середньої (б.2) та низької (в.3) в'язкості відповідно

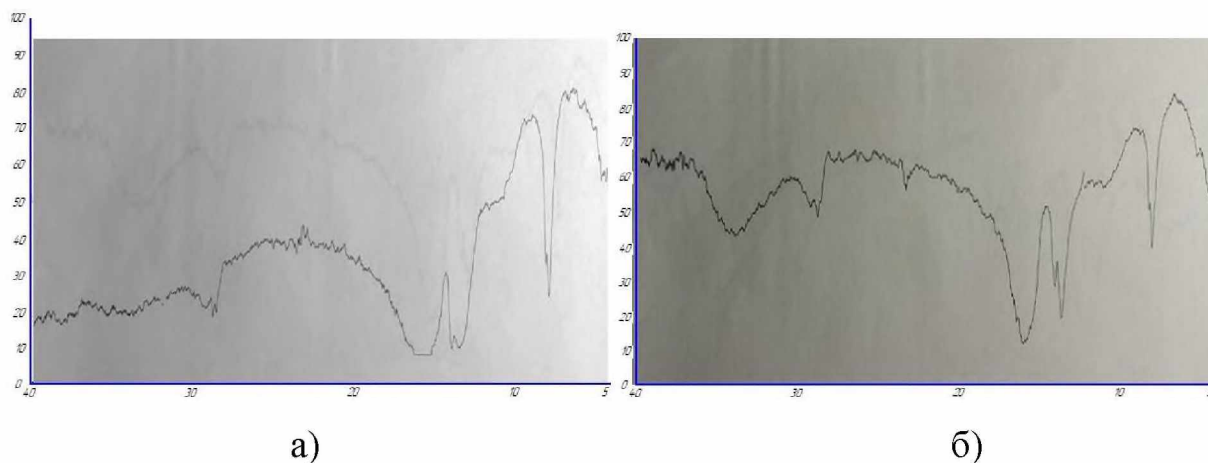


Рис В.2 Форміат кальцію а) після розчинення у воді та б) після розчинення у розчині NaOH

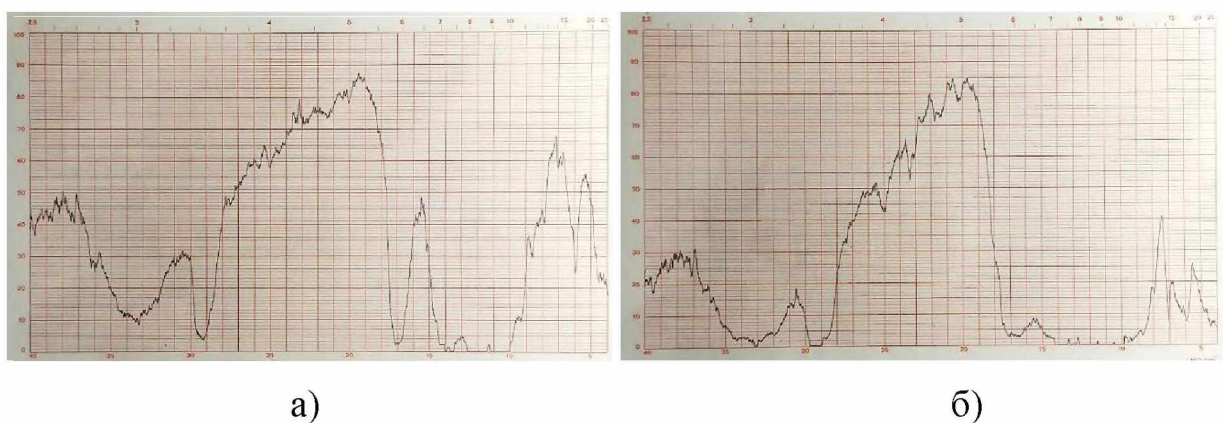


Рис В.3 Вініл-ацетат/версатат а) після розчинення у воді та б) після розчинення у розчині NaOH

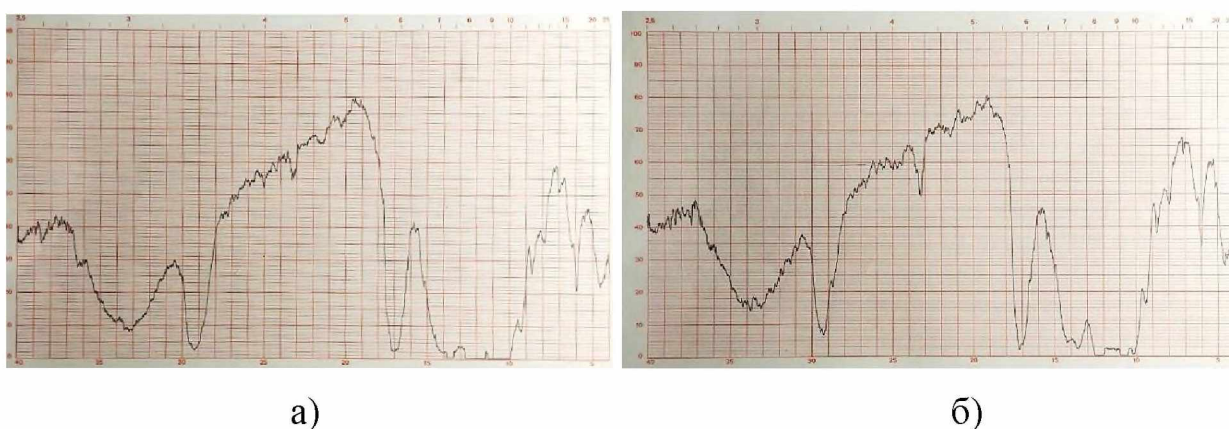


Рис В.4 Вініл-акриловий сополімер а) після розчинення у воді та б) після розчинення у розчині NaOH

Додаток Г

Характеристика довговічності зразків при використанні добавок під дією агресивного середовища

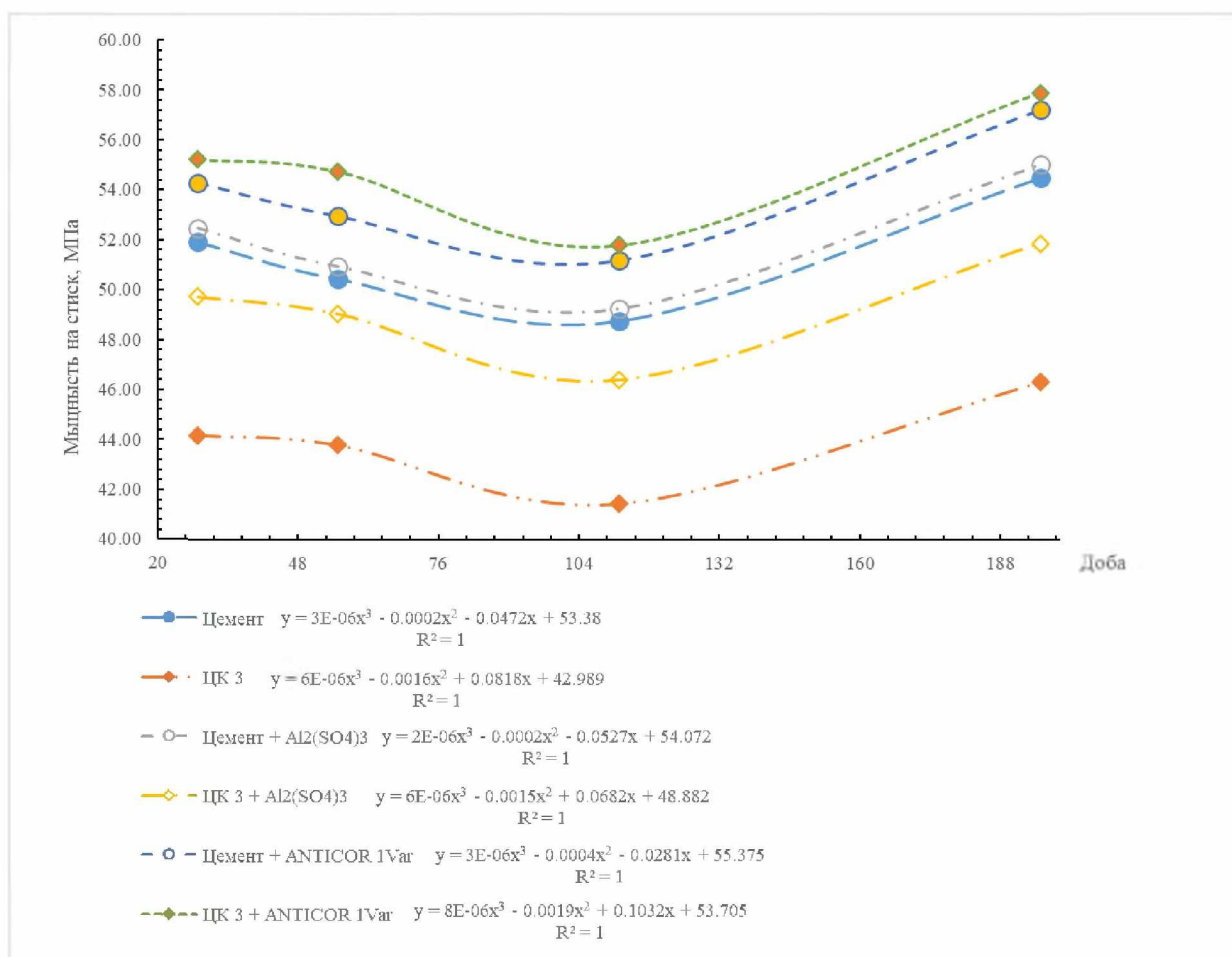


Рис Г. 1 Поведінка зміни міцності при довготривалому перебуванні зразків у водному середовищі.

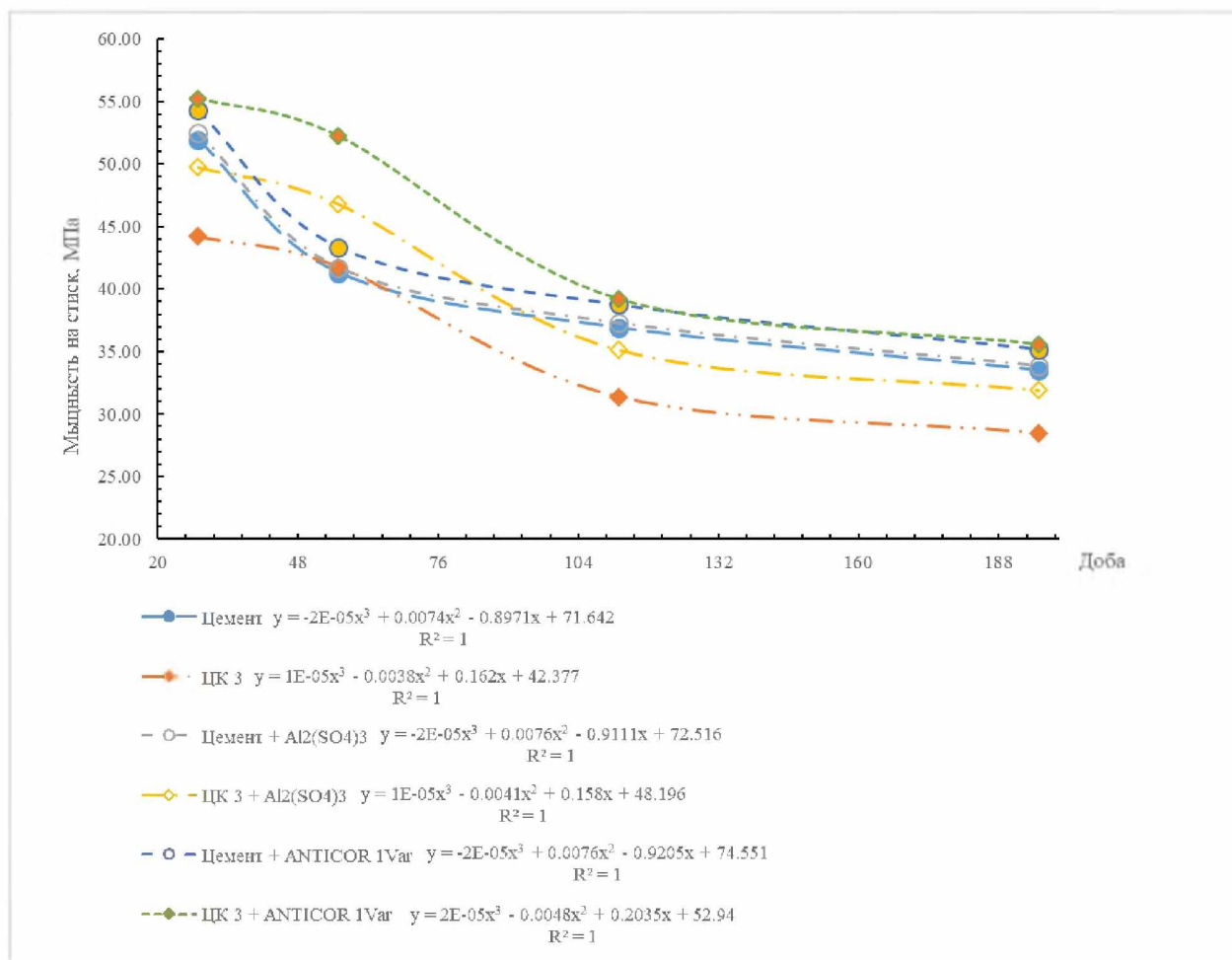


Рис Г. 2 Поведінка зміни міцності при довготривалій дії на зразки середовища Na_2SO_4 .

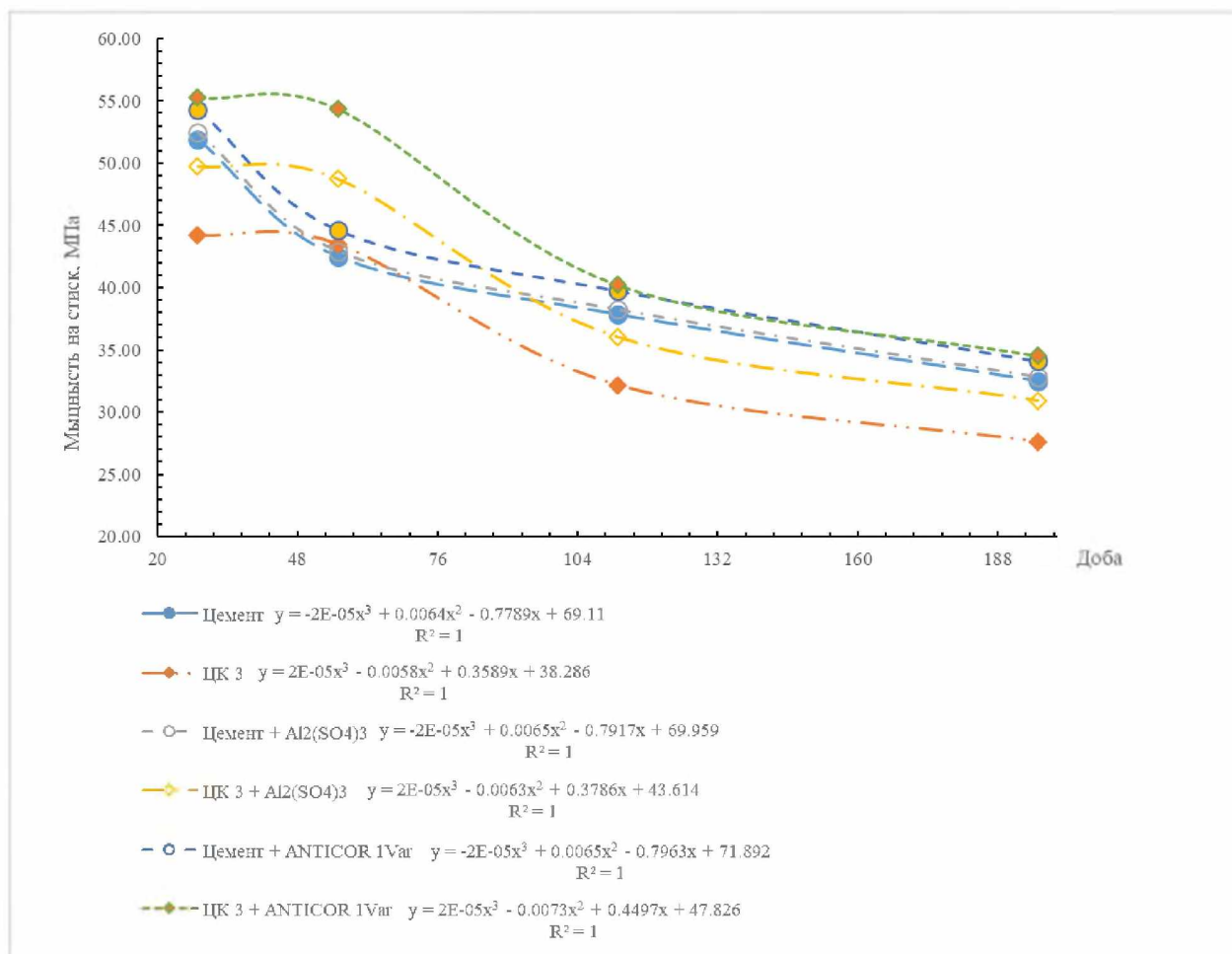


Рис Г. 3 Поведінка зміни міцності при довготривалій дії на зразки середовища $MgSO_4$.

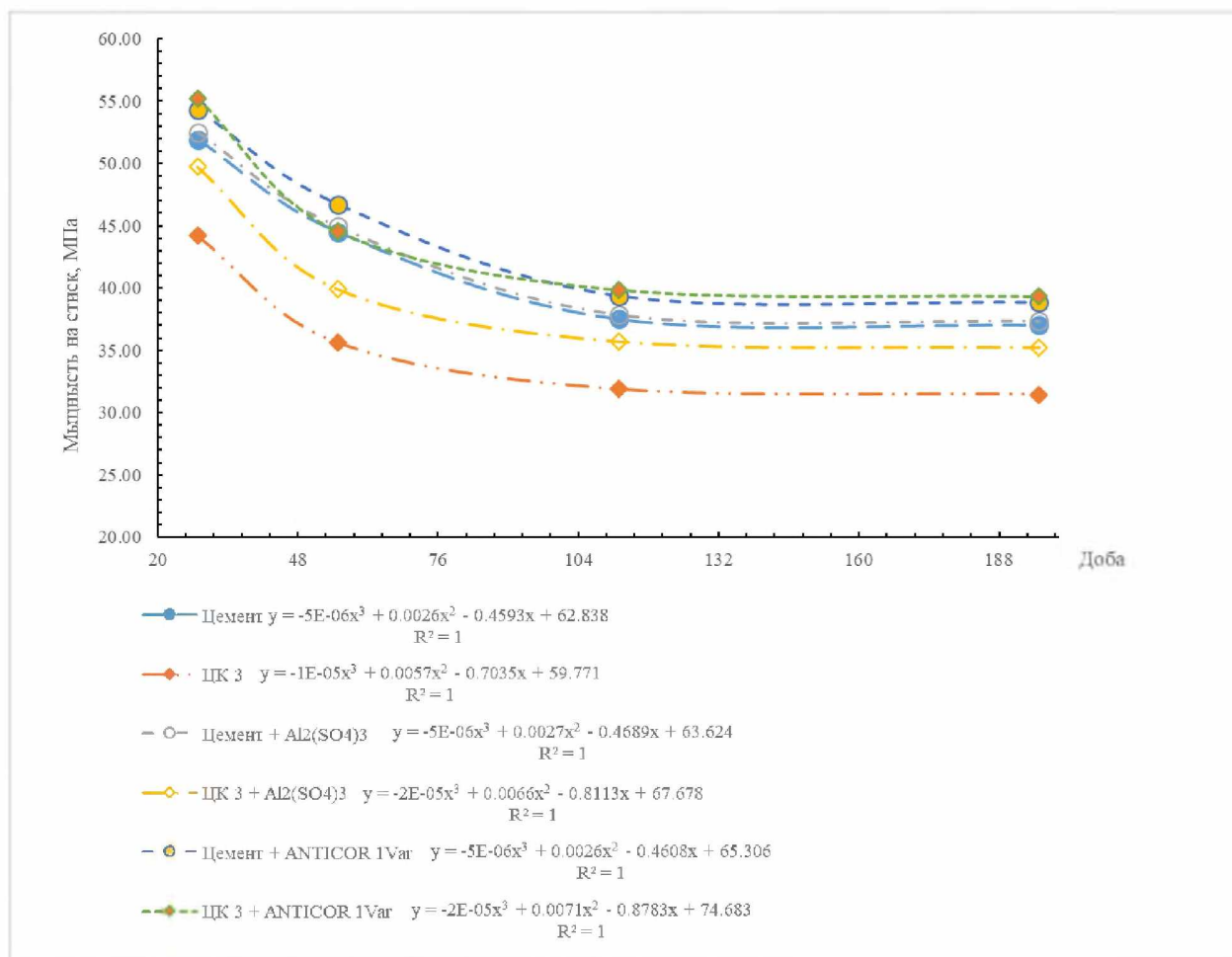


Рис Г. 4 Поведінка зміни міцності при довготривалій дії на зразки середовища $CaSO_4$.

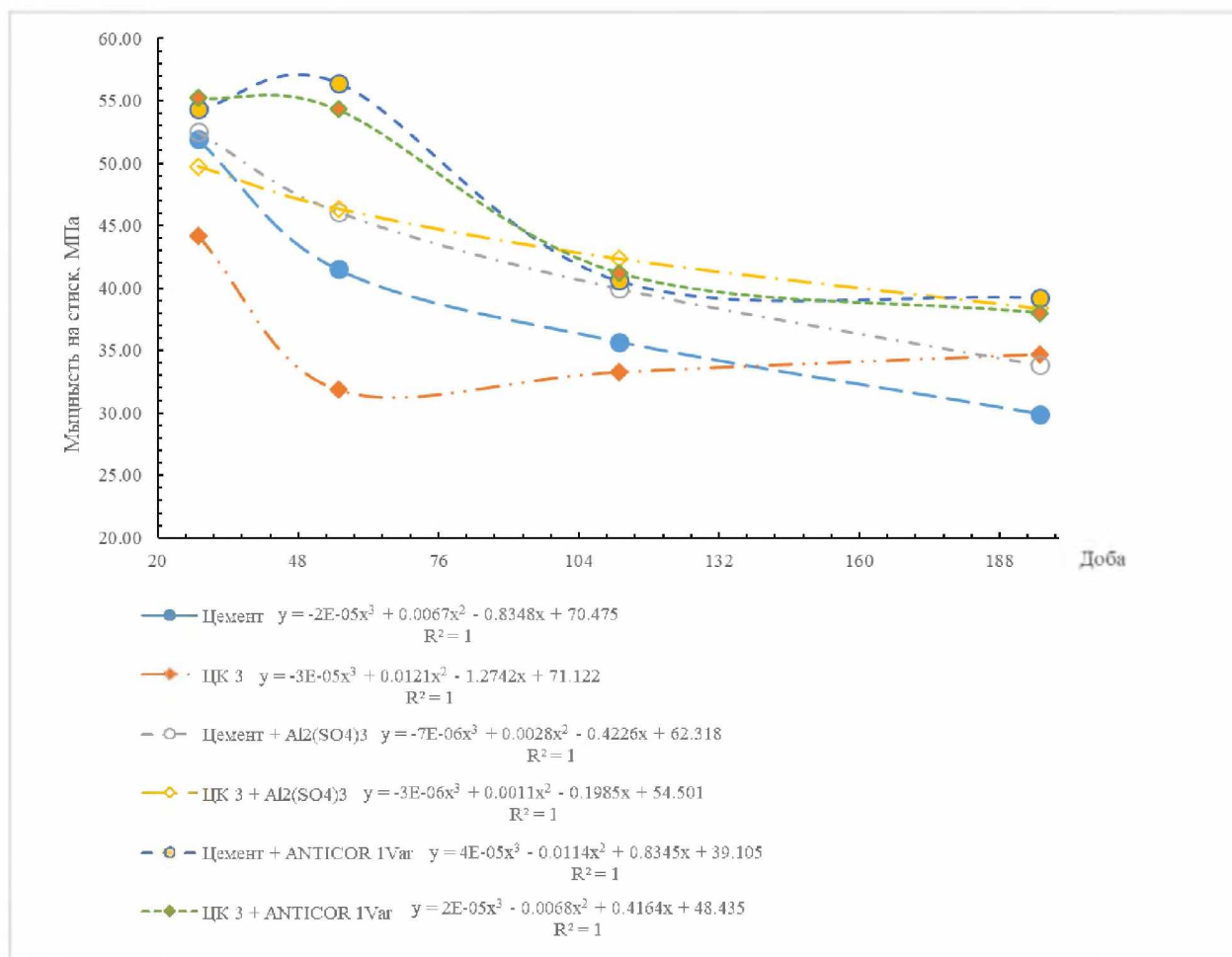


Рис Г. 5 Поведінка зміни міцності при довготривалій дії на зразки середовища «морська вода» (див. розділ 2.2.5).

Додаток Д

ДКПП 20.59.57-50.00

УКНД 71.100.35, 91.100.01

ЗАТВЕРДЖЕНО

Декан хіміко-технологічного
факультету
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»
Ольга ДІНЮЧЕВА
«15» листопада 2023 р.

Проект

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ

Комплексна протикорозійна хімічна добавка
для цементних розчинових та бетонних сумішей

ПОГОДЖЕНО

Заступник генерального директора з
економіки НТК «ІЕЗ ім. Є. О. Патона»
НАН України

Артур САМОЙЛЕНКО
«15» листопада 2023 р.

РОЗРОБЛЕНО

к.т.н., доц. кафедри ХТКМ,
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»,
Володимир ТОКАРЧУК
«15» листопада 2023 р.

ас. кафедри ХТКМ,
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»,
Юрій КОВАЛЕНКО
«15» листопада 2023 р.

Дійсний технологічний регламент поширюється на виробництво комплексної протикорозійної хімічної добавки, яка представляє собою розчин, що складається з ефіру целюлози, солів сульфатів та форміатів з застосуванням органічного консерванту, призначену для розчинових сумішей для промислового та громадського будівництва, що використовуються при ремонтних роботах у середовищах з підвищеним впливом агресивних середовищ на цементні конструкції в якості протикорозійного агенту.

В дійсному технологічному регламенті застосовані показники ефективності та норми, а також терміни та визначення згідно ДСТУ Б В.2.7-171:2008 та ДСТУ-Н Б В.2.7-175:2008.

1. Приготування комплексної протикорозійної хімічної добавки

1.1. Комплексна протикорозійна хімічна добавка може бути приготована у вигляді 0,5 – 5,0 %-го водного розчину або у вигляді концентрату в спеціально оснащений для цього заводській лабораторії або на бетонозмішувальному вузлі, котрий обладнанй приміщенням для влаштування зберігання, приготування та дозування хімічних добавок.

1.2. Для приготування концентрату добавки необхідна ємність з періодичним перемішуванням та підігрівом до +60 °C (не вище).

1.3. Середовище розчинення твердих компонентів добавки є дистильована вода.

1.3.1. Усі компоненти добавки повинні відповідати технічним характеристикам вказаним у паспорті продукту виробника та мати наступні показники, що наведені у таблиці 1.1.

1.3.2. В попередньо розігріту воду до 50 °C у ємності з періодичним перемішуванням подається у дозованому складі суміш з метил гідроксиетил целюлози, сульфату алюмінію та форміату кальцію у співвідношені 2:1:2 відповідно.

1.3.3. При повному розчиненні суміші та отриманні густої консистенції концентрату, до суміші додається 0,05 % органічного консерванту бензилалконію хлориду.

Таблиця 1.1. – Показники відповідності сировини для приготування комплексної протикорозійної хімічної добавки.

№	Назва компоненту	Показник або документ контролю відповідності сировини для добавки
1.	Вода дистильована	ДСТУ Б В.2.7-171:2008 ДСТУ ISO 3696:2003
2.	Метил гідроксиетил целюлоза	В'язкість (2 % розчин): - 11 000 – 16 000 мПа.с
3.	Сульфат алюмінію	Зовнішній вигляд: - білі кристали. Грануляція: 5 – 15 мм. Вміст основних та допоміжних сполук: - Al_2O_3 – $\geq 17,0$ %; - Fe_2O_3 – $\leq 0,02$ %; - Миш'як та ін. комп. – ≤ 14 мг/кг Al - Нерозчинні сполуки – $\leq 0,3$ % рН (1 %-го розчину): 3,50 ($\pm 0,10$).
4.	Форміат кальцію	Зовнішній вигляд: - білий порошок. Кількість основної речовини: 98,0 %. В.п.п.: $\leq 0,5$ %. Вміст кальцію: 30.1 %. рН (1 %-го розчину): 6,5–7,5
5.	Бензилалконій хлорид	Рідина прозорого або жовтуватого відтінку. Густина: 0,98 г/см ³ . Концентрація розчину: 50 % (марка BC50) рН розчину: 6,0-9,0. Вільні аміни: $\leq 1,5$ %.

1.4. Готовий концентрат переливають до тари зберігання або, у разі необхідності, одразу готують з нього водний розчин для транспортування останнього до бетонозмішувальних вузлів.

2. Технічні вимоги

2.1. Добавка виготовляється згідно технологічного регламенту, затвердженого в установленому порядку підприємством виробником, випускається у вигляді в'язко-текучої рідини або водного розчину, за своїми споживчими властивостями та технічною ефективністю повинна відповідати дійсним технічним умовам та вимогам ДСТУ Б В.2.7-171:2008.

2.2. Характеристики

2.2.1. За фізико-хімічними показниками готовий продукт повинен відповідати наступним вимогам та нормам, вказаним в таблиці 2.1.

2.2.2. Добавка відноситься до модифікаторів сульфатостійкості, згідно ДСТУ Б В.2.7-171:2008, яка підвищує стійкість бетону в умовах, які можуть призводити до сульфатної корозії, не прискорюють строки тужавлення, збільшують водоутримання, та не викликають зменшення легкоукладальності розчинових сумішей(табл. 2.2).

Таблиця 2.1. – Технічні характеристики готового продукту

Найменування показника	Норма
Зовнішній вигляд	В'язко-текуча або текуча однорідна рідина прозорого або світло-сірого кольору
Запах	Відсутній
Масова частка нелеткого залишку, % не менше	35,8 (концентрат) 2,1 (водний розчин)
Показник активності водневих іонів 50%-го водного розчину добавки, од. рН, не менше	8,5±0,5
Ефективний компонент	Суміш ефіру целюлози з розчинною сіллю сульфатів та форміату.

2.2.3. Питома ефективна активність природних радіонуклідів в сировині та матеріалах, які застосовуються для виготовлення добавки. не повинна перевищувати 370 Бк/кг.

Таблиця 2.2. – Контрольні показники ефективності готової добавки у цементних та бетонних сумішах

№ п/п	Показник якості розчинів	Зміна показника порівняно з контрольним складом без добавки
1.	Строки тужавлення, хв.: -початок -кінець	збільшується на 40 збільшується на 15
2.	Водоутримання, %	не змінюється
3.	Міцність на стиск при нормальному твердненні, %, у віці 28 доба	збільшується на 5
3.	Міцність на стиск при твердненні агресивному середовищі, %, у віці 196 доба	збільшується на 5

2.2.4. Оптимальний вміст добавки встановлюється споживачем для конкретних матеріалів, складу бетону та технології виробництва у відсотках від маси цементу за нелетким залишком в межах 0,1-1,0 мас. %.

2.2.5. Передозування добавки може спричинити сповільнення тверднення та зменшення експлуатаційної міцності.

2.3. Вимоги до вихідних матеріалів

Вихідні компоненти, які застосовуються для виготовлення комплексної протикорозійної хімічної добавки повинні мати документи підприємств-постачальників, які підтверджують відповідність їх якості вимогам нормативно-технічної документації та додатково підлягають лабораторним випробуванням за параметрами та методиками, передбаченими технологічним регламентом на виробництво комплексної протикорозійної хімічної добавки.

2.4. Пакування

2.4.1. Комплексна протикорозійна хімічна добавка у вигляді водного розчину упаковується у пластикові контейнери ємністю 1, 5 та 10 л. Ємності повинні бути закупорені пробками, які забезпечують герметичність упаковки.

2.5. Маркування

2.5.1. Маркування протикорозійної хімічної добавки проводять згідно ГОСТ 14192-96 та ГОСТ 19433 і наноситься на споживчу та транспортну тару.

2.5.2. Маркування споживчої тари згідно ДСТУ 4260:2003.

На тарі з добавкою повинна бути закріплена етикетка або нанесені написи, які характеризують продукцію. Текст повинен містити:

- найменування підприємства-виробника;
- найменування продукту;
- номер партії та дату виготовлення;
- масу нетто;
- масу брутто;
- зазначення дійсних Технічних умов;
- коротку інструкції по застосуванню;
- надпис «Небезпечно. Зберігати подалі від харчових продуктів»;
- маніпуляційні знаки «Обмеження температури» 0 0С згідно ГОСТ 14192-96 для добавки у вигляді водного розчину;
- знак небезпеки згідно ГОСТ 19433, клас 9, підклас 9.1, класифікаційний шифр 9163.

Крім того, текст може містити додаткову інформацію згідно ГОСТ Р 51121 щодо застосування та зберігання добавки.

2.5.3. Етикетка повинна бути виготовлена з паперу згідно ДСТУ 2101-92 та виконана типографським способом, написи повинні бути чіткими та розбірливими.

3. Вимоги безпеки та охорони довкілля, утилізації

3.1. Комплексна протикорозійна хімічна добавка не є пожежовибухобезпечною. Компоненти добавки за ступенем впливу на організм

відносяться до 4 класу небезпеки згідно ГОСТ 12.1.007-76 (малонебезпечна речовина).

Індивідуальні засоби захисту: респіратор типу ЗМ 6000, окуляри захисні, гумові рукавички, спецодяг згідно ГОСТ 12.4.001-89.

Засоби пожежогасіння: вогнегасники пінні або вуглекислі.

3.2. При потраплянні в організм через органи дихання за нормальних умов та наявності вентиляції добавка не представляє реальної небезпеки гострого інгаляційного впливу. В умовах високої концентрації можливий подразнюючий вплив на слизові оболонки верхніх дихальних шляхів та очей.

3.3. Забороняється приймати їжу в приміщеннях, де зберігається протикорозійна хімічна добавка або готуються розчини робочої концентрації. Необхідно остерігатися потрапляння добавки в їжу та на очі, оскільки добавка має подразнюючий вплив. При потраплянні добавки в очі – промити водою.

3.4. В приміщенні приготування робочих розчинів добавки необхідно передбачити проточно-витяжну вентиляцію. Вентиляція приміщення повинна відповідати вимогам СНіП 2.04.05*У.

3.5. Перед допуском до роботи робочі повинні пройти інструктаж по техніці безпеки при роботі з добавками.

До роботи допускаються робочі, які пройшли медичне обстеження та навчання безпечним методам роботи з хімічними речовинами.

4. Правила приймання

4.1. Комплексна протикорозійна хімічна добавка повинна пред'являтися до приймання партіями. Партією вважається кількість продукту, виготовлена протягом одного виробничого циклу, однорідна за своїми якісними показниками, оформлена одним документом якості. Документ якості повинен містити:

- найменування підприємства-виробника;
- найменування продукту;
- номер партії та дату виготовлення;
- масу нетто;

- масу брутто;
- результати проведених аналізів або підтвердження відповідності продукту вимогам технічних умов;
- маніпуляційні знаки згідно ГОСТ 14192-96.

4.2. Зовнішній вигляд, запах, масові частки нелеткого залишку та показник активності водневих іонів (рН) за п. 4 контролюються для кожної партії.

4.3. Для контролю якості добавки проби відбирають з 5 % контейнерів, але не менше, ніж з трьох, при партії менше 20 контейнерів. При отриманні незадовільних результатів аналізу проводять повторний аналіз на подвоєній пробі від тієї ж партії. Результати повторного аналізу є остаточними та поширюються на всю партію.

4.4. Допустиме відхилення маси нетто для продукту, упакованого в контейнери, мінус 3 %; позитивні відхилення не обмежуються.

5.Методи контролювання

5.1. Фізико-механічні випробування комплексної протикорозійної хімічної добавки проводять за методами у відповідності до технологічного регламенту.

5.1.1. Відбір проб добавки у вигляді в'язко-текучої рідини та водного розчину для проведення періодичних випробувань здійснюють наступним чином: відбирають від партії три контейнера добавки і з кожного відбирають по 100 мл добавки для приготування усередненої проби.

5.1.2. Усереднену пробу зберігають у сухих, чистих, щільно закритих скляних ємностях. На ємність прив'язують бирку з зазначенням:

- найменування продукту;
- найменування підприємства-виробника;
- номер партії;
- дата відбору проби;
- прізвища контролерів.

5.2. Зовнішній вигляд добавки оцінюється візуально, а запах органолептично.

5.3. Визначення масової частки нелеткого залишку.

5.3.1. Масову частку нелеткого залишку визначають наступним чином. Наважку добавки в кількості 10-15 г поміщають в попередньо зважену фарфорову чашку. Наважку зважують з точністю до $\pm 0,01$ г та висушують в сушильній шафі при температурі 110 °C до постійної маси. Після закінчення сушіння чашку переносять в ексикатор та охолоджують.

Вміст нелеткого залишку X у відсотках розраховують за формулою:

$$X = ((m_2 - m) / (m_1 - m)) * 100$$

де m - маса чашки, г;

m_1 - маса чашки з наважкою добавки, г;

m_2 - маса чашки з наважкою після сушіння, г.

5.4. Показник активності водневих іонів визначають за допомогою лабораторного рН-метру зі скляними електродами згідно з інструкції до нього. Визначення проводять на 50%-му водному розчині усередненої проби добавки за п. 5.1.

5.5. Визначення ефективності добавки, яка покращує сульфатостійкість, проводять згідно ДСТУ Б В.2.7-171:2008 та ДСТУ Б В.2.7-217:2009 у віці 7, 28 та 196 діб.

6. Транспортування та зберігання

6.1. Добавка транспортується всіма видами транспорту в критих транспортних засобах згідно з правилами завантаження, розвантаження та перевезення вантажів, які діють на транспорті даного виду.

6.2. Добавка у формі в'язко-текучої рідини та водного розчину зберігається в пластикових ємностях при температурі не нижче 0 °C. При випадковому охолодженні (замерзанні) добавка не знижує своїх якісних показників, перед застосуванням водний розчин повинен бути відігрітим до температури 5 °C та вище та ретельно перемішаним.

7. Настанови до застосування

7.1. Добавку слід вводити до складу розчинової / бетонної суміші при перемішуванні останніх у вигляді водного розчину робочої концентрації. Концентрація робочих розчинів встановлюється в технологічних документах споживача та контролюється за густиною згідно даних Додатку А.

7.2. Кількість добавки, яка вводиться до складу розчинової / бетонної суміші, потрібно встановлювати на основі застосування конкретних матеріалів кожного виробника. При цьому повинно бути перевірено виконання умов щодо гарантії відповідності якості розчину та бетону з добавкою всім нормам показників.

7.3. При здійсненні вхідного контролю якості кожної партії добавки споживач повинен:

- порівняти результати приймально-здавального контролю партії добавки, приведені в документі про її якість, з вимогами дійсних технічних умов (за таблицею 2.1, п. 2.2);
- візуально оцінити зовнішній вигляд розчину добавки, органолептично – запах;
- експериментально перевірити концентрацію розчину добавки (за густиною та даними додатку А).

8.Гарантії виробника

8.1. Виробник гарантує відповідність комплексної протикорозійної хімічної добавки вимогам дійсних технічних умов при дотриманні вимог транспортування та зберігання у споживача.

8.2. Термін придатності комплексної протикорозійної хімічної добавки – 7 місяців з дати виготовлення.

8.3. Після закінчення терміну придатності добавка повинна бути випробувана за всіма нормованими показниками якості і, у випадку відповідності вимогам дійсних технічних умов, може бути використана у виробництві.

Додаток А
(довідковий)

Таблиця А.1. – Технічні показники готового водного розчину

Концентрація розчину, мас. %	Густина розчину при 20 °С, г/см ³	Вміст нелеткого залишку, г/л
0,5	1,03	2,1
1,0	1,04	3,2
1,5	1,05	3,5
2,0	1,06	4,1
2,5	1,08	4,4
3,0	1,09	5,0
3,5	1,11	5,2

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Декан ХТФ, професор, док. тех. наук

Ольга ЛІНЮЧЕВА

«28» березня 2023 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи «ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИХ РЕЧОВИН В ЦЕМЕНТІ»

авторів Токарчука В. В., Нудченко Л.А., Коваленка Ю.О.,

Наукова розробка за ініціативною НДР РК № 0121U113295 «Вплив водоутримуючих та редиспергованих добавок на властивості цементної матриці» стала основою створеної лабораторної роботи «Визначення оптимальних концентрацій поверхнево-активних речовин в цементі», яка впроваджена в навчальний процес на кафедрі технології композиційних матеріалів для студентів ОНП та ОПП другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних і органічних зв'язуючих та композиційних матеріалів». Зазначену лабораторну роботу впроваджено в рамках дисципліни «Технологія спеціальних в'язучих матеріалів та виробів на їх основі».

Голова методичної комісії
кафедри ХТКМ
в.о. зав. кафедри,
доцент, к.т.н.

Олексій МИРОНЮК

член методичної комісії
кафедри ХТКМ,
доцент, к.т.н.

Володимир ТОКАРЧУК

член методичної комісії
кафедри ХТКМ
секретар кафедри,
ст. викл., к.т.н.

Наталія ДОРОГАНЬ