

Міністерство освіти і науки України
Національний університет “Львівська політехніка”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кропивницька Тетяна Павлівна

УДК 666.942.32:666.9.035

ДИСЕРТАЦІЯ
ЛУЖНОАКТИВОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ
З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ ТА НАНОМОДИФІКОВАНІ
БЕТОНИ НА ЇХ ОСНОВІ

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Учений секретар спеціалізованої

вченої ради  Холод П.Ф.

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

 Кропивницька Т.П.

Науковий консультант Саницький Мирослав Андрійович,
доктор технічних наук, професор

Львів – 2020

АНОТАЦІЯ

Кропивницька Т.П. Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби (19 – «Архітектура та будівництво»). – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2020.

Основний зміст дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота присвячена розробленню теоретичних основ отримання лужноактивованих технологічно-оптимізованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю для наномодифікованих швидкотверднучих бетонів на їх основі з покращеними показниками якості. Для обґрунтування актуальності проблеми проведено аналіз властивостей цементуючих систем з лужною активацією та наномодифікованих бетонів різного функціонального призначення. Розглянуто світову концепцію низьковуглецевого розвитку будівельної галузі, що визначає необхідність зменшення емісії CO₂ в секторі цементу та бетону, впровадження нових видів низькоемісійних цементів та клінкер-ефективних бетонів із забезпеченням високого рівня ресурсо- і енергозбереження шляхом застосування інноваційних технологій, а також утилізації промислових відходів і всебічної охорони довкілля. Показано, що перехід до цементів з пониженим клінкер-фактором призводить до сповільнення швидкості тверднення низьковуглецевих бетонів. Розглянуто лужноактивовані цементуючі матеріали в системі CaO-SiO₂-Al₂O₃, які характеризуються суттєвим потенціалом для розвитку ранньої міцності та знаходяться в епіцентрі нового і необхідного переходу від сучасного портландцементу до нових екоцементів майбутнього. Висвітлено еволюцію бетонів з врахуванням структурних характеристик цементуючої матриці на різних масштабних рівнях. Проведено аналіз застосування принципів наномодифікування портландцементних систем для одержання високоміцних

конструкційних бетонів різного функціонального призначення та розкрито можливі проблеми щодо довговічності таких високофункціональних матеріалів.

На основі аналізу характеристик хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів з використанням нанотехнологічного підходу розроблено методологію досліджень поверхневої активності ультрадисперсних мінеральних складників, нанодобавок та цементуючих матеріалів. Згідно даних досліджень проведено оцінку фізичних властивостей мінеральних складників та встановлено вплив їх речовинного і гранулометричного складів на структуроутворення та міцність композиційних портландцементів. Встановлено, що основними факторами впливу в даній групі є гранулометричний склад та поверхнева активність, що визначають полімодальний диференційний та інтегральний розподіли розмірів частинок за об'ємом і питомою поверхнею основних складників композиційних портландцементів, їх пуцоланові властивості, водопотребу та водовідділення.

Обґрунтовано принципи композиційної побудови мультимодальних портландцементів з високою ранньою міцністю з врахуванням особливостей речовинного та гранулометричного складів, впливу фізичних чинників на комплекс властивостей цементуючої системи (рухливість, рання та стандартна міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище). Показано, що технологічна оптимізація за рахунок комбінування мінеральних добавок (ГДШ, суперцеоліт, вапняк) різного генезису та гранулометричного складу сприяє отриманню щільної структури матеріалу з одержанням мікроструктурно-спроектованого мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю типу СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 42,5R, який характеризується однорідністю і стабільністю без водовідділення та розшарування.

Розвинуто механізми комплексного впливу солей лужних металів та етерів полікарбоксилатів на процеси раннього структуроутворення багатокомпонентних цементуючих систем. Показано, що заміна 1,0-1,5 мас.% SO_3 з дигідрату гіпсу в складі СЕМ ІІ/В-М на більш розчинний сульфат натрію

в кількості 1,77-2,65 мас.% відкриває шлях до підвищення ефективності лужно-сульфатної активації. Розкрито фізико-хімічні закономірності процесів раннього структуроутворення лужноактивованих композиційних портландцементів, що полягають в утворенні цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів, нанодисперсних фаз C-S-H(I) та еtringіту, які загалом визначають основні структурні характеристики модифікованого цементного каменю. Встановлено принципи наномодифікування цементного каменю на мікро- та наномасштабному рівнях і за методом золь-гель технології синтезовано ефективний прискорювач тверднення - лужний наноккомпозит N-C-S-H-PCE, який представляє нанодисперсні лужні гідросилікати кальцію з підвищеною поверхневою активністю ($K_{isa}=45 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$). Направлене регулювання процесів раннього структуроутворення в системі $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на різномасштабних рівнях (від нано- до мікро- та макро-) визначає технічні властивості та довготривалі експлуатаційні характеристики цементуючої матриці бетону.

Розроблено лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення. Показано, що поєднання фізичного та хімічного підходів шляхом використання сульфату натрію, полікарбоксилатного суперпластифікатора, нанокремнезему та лужного наноккомпозиту дозволяє одержати високоефективні лужноактивовані композиційні цементні різного функціонального призначення: особливошвидкотверднучий високоміцний композиційний портландцемент АСЕМ II/B-M(S-P-L) 52,5 R ($K_f=0,65$; $R_{c1}/R_{c28}=44,9\%$; $R_{c2}/R_{c28}=96,2\%$; $R_{c28}=68,7 \text{ МПа}$); клінкер-ефективний швидкотверднучий композиційний цемент АСЕМ V/A 42,5 R ($K_f=0,50$; $R_{ct2}/R_{ct28}=51,5\%$; $R_{c28}=61,2 \text{ МПа}$); надшвидкотверднучий високоміцний жаро- та корозійностійкий пуцолановий цемент АСЕМ IV/A(P) 52,5 R-SR ($K_f=0,78$; $R_{ct1}/R_{ct28}=61,9\%$; $R_{ct2}/R_{ct28}=90,1\%$; $R_{c28}=97,2 \text{ МПа}$); декоративні багатокомпонентні цементні для реставраційних і оздоблювальних робіт ($K_f=0,30-0,40$).

Обґрунтовано наукові засади розроблення принципово нової концепції створення наномодифікованих швидкотверднучих бетонів на основі лужноактивованих композиційних цементів шляхом оптимізації властивостей за критеріями клінкер- та CO₂-інтенсивності, легковкладальності, ранньої та проектної міцностей, тріщиностійкості та довговічності в різних умовах експлуатації, які передбачають мікроструктурну оптимізацію за рахунок гранично низького водо-в'язучого відношення, підбору співвідношення компонентів твердої фази на мультимасштабних рівнях для підвищення щільності та дрібнозернистості цементуючої матриці. Показано, що розроблені наномодифіковані швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони характеризуються покращеними технологічними, міцнісними та експлуатаційними властивостями: клас за консистенцією S4, швидке наростання міцності ($f_{cm2} / f_{cm28} = 0,51-0,53$), висока міцність у віці 28 діб (класи C50/60, C60/75), підвищена водонепроникність (W14 – W18), морозостійкість (F300 – F400). Модуль пружності наномодифікованого бетону зростає до 49,6 ГДж, в'язкість руйнування підвищується до $K_f=0,90 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Поліпшення міжфазної взаємодії та зміцнення контактної зони цементуюча матриця – заповнювач шляхом введення комплексних наномодифікаторів (рідкі лужні наноккомпозити N-C-S-H-PCE) забезпечує можливість отримання ультрависокофункціональних бетонів (міцність на згин/стик - 15/160 МПа, стираність - 0,02...0,04 г/см²), які призначені для застосовування в якості футерувального матеріалу в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C (цементна промисловість та ін.).

Здійснено промислово-дослідне впровадження та визначено техніко-економічну ефективність використання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих бетонів на їх основі з вирішенням завдань підвищення швидкості тверднення клінкер-ефективних бетонів, в т.ч. при монолітному будівництві масивних конструкцій, гідротехнічних і меліоративних об'єктів, що піддаються впливам різних

агресивних середовищ, а також застосування наноінженерних композитів в умовах підвищеного абразивного зносу при робочій температурі до 400°C.

За результатами досліджень розроблено проекти технічних умов ТУ У 23.5-02071010-173:2017 "Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю" та ТУ У 23.5-02071010-175:2019 «Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю», на основі яких у виробничих умовах ДП «Спецзалізобетон» здійснено випуск клінкер-ефективних товарних бетонів з покращеними технологічними та експлуатаційними властивостями для влаштування промислових площадок. Запропоновано нові технологічні та технічні рішення використання портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю СЕМ II/A-LL 42,5 R у складі товарних бетонів для спорудження монолітних фундаментів вітротурбін під час будівництва Орлівської ВЕС (Запорізька обл.), а також при виготовленні наномодифікованого бетону для пустотілих плит перекриття за технологією безпрогрівного безопалубного формування на ДП «Спецзалізобетон». Показано ефективність використання сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR для виготовлення залізобетонних буроін'єкційних паль з підвищеною корозійною стійкістю під влаштування польового фундаменту при будівництві житлових комплексів (м. Одеса). Результати дисертаційної роботи використано при розробленні складів наномодифікованих ультрависокофункціональних бетонів для проведення ремонтних і футерувальних робіт верхніх циклонів на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C. У виробничих умовах ТзОВ Завод «Полімербудпром» здійснено випуск сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення (ТУ У 26.6-02071010-162:2013), які використані ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс" при реставрації фасадів будинків (м. Львів).

Отримані в дисертації теоретичні й методологічні результати щодо особливостей розроблення лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та проектування складів

наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів використовуються в навчальному процесі при підготовці студентів та аспірантів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» у Національному університеті «Львівська політехніка».

Ключові слова: лужноактивовані композиційні портландцементи, висока рання міцність, мінеральні складники, поверхнева активність, гранулометричні склади за об'ємом та питомою поверхнею, наномодифікований бетон, показники якості, довговічність.

ABSTRACT

Kropyvnytska T. P. Alkali-activated composite Portland cement with high early strength and nanomodified concrete on their basis. – Qualification scientific work on the manuscript.

The thesis for Doctor of Technical Sciences degree. Specialty 05.23.05 – Building materials and products (19 – Architecture and construction). – Lviv Politechnic National University, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to the development of theoretical bases for obtaining alkali-activated Portland composite cements with high early strength and nanomodified rapid hardening concretes with improved quality parameters. To substantiate the actual problem, the analyse of cementitious systems with alkaline activation and nanomodified concretes of different functional purposes is carried out. It was considered the world concept of low-carbon development of the construction industry, which determines the need to reduce CO₂ emissions in the cement and concrete sector, implementation of new types of low-emission cements and clinker-efficient concretes with ensuring high level of resource and energy saving, through the using of innovative technologies, as well as utilization of industrial waste and comprehensive environmental protection. It was shown, that the transition to cements with low clinker factor leads to a slowdown in the rate of hardening of low-carbon concretes. There were considered, alkali-activated cementitious materials in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system, which are characterized by significant potential for the

development of early strength and they are located at the epicenter of a new and necessary transition from modern Portland cement to new ecocements of the future. The evolution of concretes, taking into account the structural characteristics of the cementitious matrix at different scale levels, is covered. Was carried out an analysis of the application of the nanomodification principles of cement systems for obtaining high-strength structural concretes of different functional purpose, and were revealed possible problems regarding the durability of such highly functional materials.

On the basis of the analysis of the characteristics of chemical-mineralogical and granulometric compositions with using a nanotechnological approach has been developed a methodology for the investigation of the surface activity of ultrafine mineral constituents, nanoadditives and cementitious materials. According to the research, there were evaluated the physical properties of the mineral components and were determined the effects of their substance and granulometric compositions on the structure formation and strength of the Portland composite cements. It was established, that the main factors of influence in this group are particle size distribution and surface activity, which determine the polymodal incremental and cumulative particle size distributions by volume and surface area of the main constituents of Portland composite cements, their pozzolanic properties, water demand and bleeding.

There were substantiated the principles of compositional design of multimodal Portland cements with high early strength, taking into account the peculiarities of substance and granulometric compositions, the influence of physical factors on the complex properties of the cementitious system (workability, early and standard strength, durability, cost, environmental impact). It was shown, that the technological optimization by combining mineral additives of different genesis and granulometric composition (GBFS, superzeolite, limestone) contributes to create a dense structure of the material with the obtaining microstructurally-designed multimodal composite Portland cement with high early strength of the type CEM II/B-M (S-P-L) 42,5 R-LH, which is characterized by uniformity and stability without bleeding and segregation.

It has been developed mechanisms of complex influence of alkali metals salts and polycarboxylates ethers on the processes of early structure formation of multicomponent cementitious systems. It was shown that the replacement of 1.0-1.5 mas.% SO_3 from gypsum dihydrate in the composition of CEM II/B-M with more soluble sodium sulphate in the amount of 1.77-2.65 mas.% opens the way to increasing the efficiency of alkali-sulphate activation. There were revealed the physico-chemical regularities of the processes of early structure formation of alkali-activated Portland composite cements, which are consisting in the formation of zeolitic alkaline hydroalumosilicates, nanodispersed C-S-H(I) phases and ettringite, which generally determine the basic structural characteristics of modified cement paste. Have been established the principles of nanomodification of cement paste at micro- and nanoscale levels and an high effective hardening accelerator – alkaline nanocomposite N-C-S-H-PCE, which represents nanodispersed alkaline calcium hydrosilicates with increased surface activity ($K_{\text{isa}} = 45 \mu\text{m}^{-1}\cdot\text{wt.}\%$). Directional regulation of processes of early structure formation in the $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system at various scales (from nano- to micro- and macro-) determines the technical properties and long-term performance characteristics of the cementitious concrete matrix.

There have been developed alkali-activated Portland composite cements with high early strength of various functional purpose. It is shown that the combination of physical and chemical approaches by using alkaline activator, polycarboxylate superplasticizer, nanosilica and alkaline nanocomposite creates the possibility of obtaining super rapid hardening high-strength Portland composite cements ACEM II/B-M(S-P-L) 52,5 R ($K_F=0,65$; $R_{c1}/R_{c28}=44,9\%$; $R_{c2}/R_{c28}=96,2\%$; $R_{c28}=68,7\text{MPa}$), rapid hardening clinker-effective composite cement ACEM V/A 42,5 R ($K_F=0,50$; $R_{c1}/R_{c28}=51,5\%$; $R_{c28}=61,2 \text{ MPa}$); ultra rapid hardening high strength heat and corrosion resistant pozzolanic cement ACEM IV/A (P) 52,5 R-SR ($K_F=0,78$; $R_{c1}/R_{c28}=61,9\%$; $R_{c2}/R_{c28}=90,1\%$; $R_{c28}=97,2 \text{ MPa}$); decorative composite cements ($K_F=0,30-0,40$).

The scientific bases of development of fundamentally new concept of creation of nanomodified high-strength concrete based on alkali-activated composite cements by optimization of properties according to the criteria of clinker- and CO₂-intensity, workability, early and standart strength, fracture resistance and durability under different operating conditions due to low water-binder ratio, the selection of the ratio of the components of the solid phase on a multiscale levels to improve density and fineness of cementitious matrix. It is shown that the developed nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes are characterized by improved technological, strength and performance properties: consistency class S4, rate of hardening ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,51-0,53$), high strength at age 28 days (class C50/60, C60/75), increased water resistance (W14–W18), frost resistance (F300–F400). The modulus of elasticity of nanomodified concrete increases to 49,6 GJ, the fracture toughness increases to $K_I=0,90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Improvement of interfacial interaction and strengthening of the transition zone of cementitious matrix – aggregate by introduction of complex nanomodifiers (liquid alkaline nanocomposites N-C-S-H-PCE) provides the possibility of obtaining ultra high performance concretes (flexural/compressive strength – 15/160 MPa, abrasion – 0,02...0,04 g/cm²), which are intended for use as a lining material under conditions of extreme abrasive wear at temperatures up to 400°C (cement industry, etc.).

There was carried out the industrial research implementation and was determined the technical and economic efficiency of the using of alkali-activated Portland composite cement with high early strength and nanomodified concretes on their basis, with the solution of problems of increasing the rate of hardening of clinker-efficient concretes, including the monolithic construction of massive structures, hydraulic and reclamation objects, which are exposed to various aggressive environments, as well as the using of nanoengineered composites in conditions of high abrasive wear at operating temperatures up to 400°C. According to the results of research, the technical specifications TU U 23.5-02071010-173:2017 “Multimodal composite Portland cement with high early strength” and TU U 23.5-02071010-175:2019 “Alkali-activated Portland composite cement with high early strength” were

developed, on the basis of which on SC “Spetszalizobeton” were produced clinker-efficient commercial concretes with improved technological and performance properties for the arrangement of industrial platforms. Were proposed new technological and technical solutions for the using of Portland cement with high early strength CEM II/A-LL 42,5 R as a part of ready-mixed concrete for the construction of monolithic wind turbine foundations, during the building of the Orlivska WPS (Zaporizhzhia region), as well as for the production of nanomodified concrete for hollow floor slabs according to the technology of unheated, shapeless molding on SC “Spetszalizobeton”. It was shown the effectiveness of the using of sulphate resisting pozzolanic cement CEM IV/A(P) 42,5 R-SR for the production of reinforced concrete injection piles with increased corrosion resistance for the field foundation arrangement in the construction of residential complexes (Odessa). The results of the dissertation were used in the development of nanomodified Ultra High Performance Concrete for the repairing and lining works of the upper cyclones at PJSC “Ivano-Frankivskcement” under conditions of extreme abrasive wear at temperatures up to 400°C. In the conditions of the JSC “Polimerbudprom plant”, the production of dry construction mixtures modified for plastering was carried out (TU U 26.6-02071010-162:2013), which were used by PE "Renaissance" Architectural Workshop for the restoration of the facades of buildings (Lviv).

The theoretical and methodological results obtained in the dissertation on the peculiarities of the development of alkali-activated Portland composite cements with high early strength and the design of compositions of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes are used in the educational process in preparing students and postgraduate students of the speciality 192 «Construction and Civil Engineering» at Lviv Politechnic National University.

Keywords: alkali-activated Portland composite cement, high early strength, mineral constituents, surface activity, granulometric compositions by volume and surface area, nanomodified concrete, constructional and technical properties, durability.

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Котів Р. М. Високофункціональні будівельні розчини з добавками пластифікувально-повітровтягувальної дії. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва*. 2011. № 697. С. 220–224.

2. Кропивницька Т. П. Мезоструктура та міцність модифікованих будівельних розчинів. *Науковий вісник НЛТУ України: зб. наук.-техн. пр.* 2012. Вип. 22.3. С. 123–127.

3. Комплексні модифікатори для високофункціональних будівельних розчинів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Р. М. Котів, Т. А. Мазурак. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб. Київ : Знання*, 2012. Вип. 43. С. 139–143.

4. Котів Р., Кропивницька Т., Саницький М. Багатокомпонентні цементи для будівельних опоряджувальних розчинів. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва політехніка*. 2012. № 742. С. 111–116.

5. Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2013. № 755. С. 214–220. ISSN 0321-0499.

6. Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. Пластифіковані композиційні цементи з карбонатними наповнювачами. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2013. Вип. 25. С. 97–102. ISSN 2218-1873.*

7. Структурування та міцність модифікованих мультимодальних композиційних цементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. І. Кіракевич, Б. Г. Русин. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2013. № 52. С. 230–237.

8. Котів Р. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Низькоенергоємні декоративні цементи та будівельні штукатурні розчини на їх основі. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди* : зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2013. Вип. 26. С. 217–224.

9. Круць Т. М., Саницький М. А., Кропивницька Т. П. Волокноцемент – нове покоління покрівельних матеріалів. *Будівельні матеріали та вироби*. 2014. № 3. С. 26–29.

10. Multimodal composite Portland-cements, modified with ultrafine mineral additives / М. Sanytsky, Т. Kropyvnytska, В. Rusyn, І. Geviuk. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 158–162. ISSN 0321-0499.

11. Decorative plasters for finishing works / Т. Р. Kropyvnytska, М. А. Sanytsky, R. М. Kotiv, М. М. Gogol. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 101–104.

12. Multimodal composite Portland cements, modified with ultrafine mineral additives / М. Sanytsky, Т. Kropyvnytska, В. Rusyn, І. Geviuk. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 158–161.

13. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості / Т. М. Круць, І. М. Гев'юк, М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька. *Будівельні матеріали та вироби*. 2015. № 3-4. С. 16–19. ISSN 2413-9890.

14. Гев'юк І. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди* : зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2015. Вип. 31. С. 88–93. ISSN 2218-1873.

15. Бетони поліфункціонального призначення на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. М. Гев'юк, М. В. Котів. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва*. 2016. № 844. С.188–193.

ISSN 0321-0499.

16. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Семенів Р. М. Низькоемісійні багатокомпонентні цементи в технології будівельних розчинів. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2017. № 68. С. 70–75.

17. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Б. Г. Русин. *Будівельні матеріали та вироби*. 2017. № 5/6 (96). С. 24–27.

18. Ефективність використання низькоенергоємних цементів для будівельних розчинів / Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, М. В. Котів, М. В. Чекайло. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2017. № 877. С. 121–125. ISSN 0321-0499.

19. Підвищення експлуатаційних властивостей цегляної кладки зовнішніх стін огорожувальних конструкцій / Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, Р. М. Семенів, А. Т. Камінський. *Науковий вісник будівництва*. 2018. Т.91 (№1). С. 146–151.

20. Високоякісні швидкотверднучі портландцементи виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» / Т. М. Круць, О. Ф. Горпинко, І. М. Гев'юк, М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька. *Будівельні матеріали та вироби*. 2018. № 1/2 (97). С. 34–37. ISSN 2413-9890.

21. Кропивницька Т. П. Концепція еко-ефективних наномодифікованих лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2019. № 912. С. 99–107. ISSN 0321-0499.

22. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Швидкотверднучі портландцементи з добавкою вапняку. *Будівельні матеріали та вироби*. 2019. № 1/2 (100). С. 34–37. ISSN 2413-9890.

23. Швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. В. Рихліцька, О. Б. Яніцький. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди* : зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2020.

Вип. 38. С. 258–266. ISSN 2218-1873.

Патенти:

24. Пат. 116303 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Т. М. Круць, Г. С. Іващишин. а 201610807; опублік. 26.02.2018, Бюл. № 4. 3 с. (Патент на винахід).

25. Пат. 82274 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Р. М. Котів. – и 2013 02071; опублік. 25.07.2013, Бюл. № 14. 5 с. (Ліцензійний договір №21 з ТЗОВ "Завод "Полімербудпром").

26. Пат. 102599 Україна. Будівельний розчин. Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, Р. М. Котів, М. В. Котів, І. М. Гев'юк, М. М. Гоголь. и 201504020; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. 4 с. (Ліцензійний договір № 25 з ПАТ «Івано-Франківськцемент»).

27. Пат. 102599 Україна. Спосіб визначення міцності зчеплення у кам'яній кладці в лабораторних умовах. Т. П. Кропивницька, Р. М. Семенів, А. Т. Камінський. и 201808833; опубл. 27.05.2019, Бюл. № 21. 4 с.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав та у виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

28. Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works / P. Krivenko, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, R. Kotiv. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 897. P. 45–48. ISSN 1022-6680. (Scopus).

29. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Modified plasters for restoration and finishing works. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 923. P. 42–47. ISSN 1022-6680. (Scopus).

30. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk. *Key Engineering Materials*. 2018. Vol. 761. P. 193–196. (Scopus).

31. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. Alkali-sulfate activated blended portland cements. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 276. P. 9–14. ISSN 1662-9779. (Scopus).

32. Studying the effect of nano-liquids on the operational properties of brick

building structures / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, R. Kotiv, A. Kaminsky, V. V. Gots. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 5/6 (95). P. 27–32. ISSN 1729-3774 (Scopus).

33. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. The effect of nanosilica on the early strength of alkali-activated portland composite cements. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 296. P. 21–26. ISSN 1662-9779 (Scopus).

34. Study of low-emission multi-component cements with a high content of supplementary cementitious materials / H. Ivashchyshyn, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology organic and inorganic substances*. 2019. Vol. 4/6 (100). P. 39–47. ISSN 1729-3774 (Scopus).

35. Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, H.-B. Fischer, N. Kondratieva. *Chem. Chem. Technol.* 2019. Vol. 13(4). P. 495–502. ISSN 1996-4196. (Scopus).

36. Development of nanomodified rapid hardening clicker-efficient concretes based on Portland-composite cements / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, T. Rucinska, O. Rykhlytska. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology organic and inorganic substances*. 2019. Vol. 4/6 (100). P. 38–48. (Scopus).

37. Kotiv R., Kropyvnytska T., Sanytsky M. Decorative multicomponent cements for finishing mortars. *Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym*. 2013. № 1 (11). S. 66–73. ISSN 2299-8535.

38. Impact of modifiers on the properties of brick masonry construction / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, M. Chekaylo, A. Kaminsky. *The international journal Sustainable development*. 2018. Vol. 2. P. 77–82. ISSN 2367-5454.

39. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff. *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture*. 2018. T. XXXV. № 65 (3/18). P. 25–34.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

40. Development of Eco-Efficient Composite Cements with High Early Strength / T. Kropyvnytska, T. Rucinska, H. Ivashchyshyn, R. Kotiv. International Conference, *Current Issues of Civil and Environmental Engineering*, Lviv-Košice–Rzeszów. 2020. P. 211–218. ISSN 2366-2557. (Scopus).

41. Kropyvnytska T. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, H. Ivashchyshyn. *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 116. 01007. (Scopus).

42. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Kotiv R. High-performance masonry and finishing mortars with complex air entraining admixtures. XIIIth International Scientific Conference, *Current Issues of Civil and Environmental Engineering*, Kosice, Lviv and Rzeszow. Kosice, 2011. P. 23.

43. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Modified Plasters for Restoration and Finishing Works. 15th International conference on rehabilitation and reconstruction of buildings. Prague, 2013.

44. Effects of gypsum and alkali metals salts interaction on the properties of cementitious materials / M. Sanytsky, H.-B. Fischer, T. Kropyvnytska, I. Geviuk. *Weimar Gipstagung*. 2014. P. 203–210.

45. Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, T. Kruts, I. Geviuk. 19th Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universität Weimar, 2015. Band 2. P. 423–430.

46. Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cement / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, B. Rusyn. The 14 International Congress on the Chemistry of Cement. China, 2015. P. 265.

47. Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Технологія та виготовлення малоенерговмісних мультимодальних композиційних цементів. Матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції "Сучасні тенденції розвитку і виробництва сучасних силікатних матеріалів", Львів, 2016. С. 95–97.

48. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Geviuk I. Low-energy composite cements and multifunctional purpose concretes on their basis. Матеріали Міжнародної наук.-практ. конференції «ЕкоКомфорт». Львів, 2016. С. 6–62.

49. Modified composite zeolite containing gypsum binders with increased water resistance / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Horpynko, M. Shturmay. 3th Weimar Gypsum Conference. Weimar, 2017. P. 31–41.

50. Design of green multi-component cements for improved sustainability / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk. 6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete». Brno, 2017. P. 42–44.

51. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff. XVI International Scientific Conference Košice-Lviv-Rzeszów, 2017. 23 p.

52. Оптимізація властивостей модифікованого сульфатостійкого портландцементу з добавкою цеоліту / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. Ф. Горпинко, І. М. Гев'юк. Міжнар. наук.-техн. семінар «Моделювання та оптимізація будівельних композитів». Одеса, 2017. С. 82–85.

53. Kropyvnytska T., Kotiv R., Ivashchyshyn H. Nano-modified composite cements for mortars. *Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*. China, 2018. P. 403–406.

54. Семенів Р. М., Кропивницька Т. П., Кіракевич І. І. Міцність і руйнування цегляної кладки на основі модифікованих багатокомпонентних цементних розчинів. Матеріали Міжнародної конференції «Структуроутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій». Одеса, 2018. С. 124–126.

55. Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, R. Kotiv, H. Ivashchyshyn. 20th Internationale Baustofftagung. Bundesrepublik Deutschland, 2018. Band 2. P. 451–459.

56. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Geviuk I. Design of multimodal quaternary Portland composite cements with high early strength. 20th Internationale Baustofftagung. Weimar, 2018. Band 2. P. 689–697.

57. Ivashchyshyn H., Kropyvnytska T., Kirakevych I. Low-Carbon Blended Cement With High Content of Supplementary Cementitious Materials. LEA`2018 «GAC», 2018. № 8. P.107–108.

58. Сучасні низькоемісійні композиційні цементи / Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Б. Г. Русин, Р. М. Котів. Збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції «Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві». Одеса, 2018. С. 172–174.

59. Kropyvnytska T., Sanytsky M. Nanomodified alkali activated composite cements with high early strength. International Seminar in Sustainability, Economics and Safety (ISSES 2019), Szczecin, Poland. P. 49.

60. Використання портландцементу з добавкою цеоліту для бетонів гідротехнічних споруд / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. Ф. Горпинко, І.М. Гев`юк. Міжнародна науково-технічна конференція «Гідротехнічне і транспортне будівництво». Одеса, 2019. С. 106–109.

61. Effects of nanocrystalline calcium silicate hydrates and nanosilica on the hardening of Portland composite cements // M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, P. Sikora, E. John, D. Stephan, M. Hohol. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019). Lviv, Ukraine. 2019. P. 104.

62. Effect of the Particle Surface Distribution on the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials in Blended Cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Horpynko, I. Geviuk. 15th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2019). Prague, Czech Republic, 2019. P. 188.

63. Кропивницька Т. П. Оптимізація складу наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів на основі портландцементу композиційного. Матеріали Міжнародного семінару «Моделювання та оптимізація будівельних композитів». Одеса, 2019. С. 91–94.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ З ЛУЖНОЮ АКТИВАЦІЄЮ ТА НАНОМОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ	33
1.1 Концепція низьковуглецевого розвитку сектору цементу та бетону..	33
1.2. Клінкер-ефективні композиційні цементи та бетони, особливості їх речовинного складу	37
1.3. Лужноактивовані цементуючі матеріали в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	46
1.4. Наномодифіковані бетони та особливості їх структуроутворення..	55
1.5. Проблеми підвищення ефективності композиційних цементуючих систем та довговічності бетонів.....	60
1.6. Постановка проблеми, обґрунтування напрямків досліджень та наукова гіпотеза	66
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБґРУНТУВАННЯ ПРИНЦИПІВ ПОБУДОВИ ЕКО- ЕФЕКТИВНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ РІЗНОГО РЕЧОВИННОГО СКЛАДУ.....	70
2.1. Загальна структурно-логічна схема досліджень.....	70
2.2. Розроблення методологічних основ дослідження поверхневої активності цементуючих матеріалів.....	75
2.3. Вплив хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів на фізичні властивості основних складників композиційних цементів.....	87
2.4. Вплив речовинного складу на міцність та структуроутворення змішаних цементів.....	104
2.5. Принципи композиційної побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних портландцементів з високою ранньою міцністю	116
2.6. Фізико-хімічні закономірності формування мікроструктури композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю...	128

	21
Висновки до розділу.....	135
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЛУЖНОЇ АКТИВАЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ.....	139
3.1. Особливості портландцементів на основі клінкеру з підвищеним вмістом лужних оксидів	140
3.2. Структуроутворення в системі «портландцементний клінкер – мінеральні добавки – гіпс – лужні та сульфатні активатори».....	148
3.3. Вплив модифікаторів на мікроструктуру та міцність цементуючих систем з лужно-сульфатною активацією	162
3.4. Механізм лужно-сульфатної активації портландцементних систем	169
3.5. Принципи створення лужних нанокompозитів як високоєфективних прискорювачів тверднення композиційних цементів	185
Висновки до розділу.....	196
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	198
4.1. Лужно-сульфатноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю.....	199
4.2. Вплив наномодифікаторів на ранню міцність композиційних цементів з лужною активацією.....	208
4.3. Модифіковані пуцоланові цемента підвищеної сульфатостійкості з лужною активацією.....	223
4.4. Низькоенергоємні лужноактивовані багатокomпонентні цемента	233
Висновки до розділу.....	244
РОЗДІЛ 5. НАНОМОДИФІКОВАНІ ШВИДКОТВЕРДНУЧІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ.	248
5.1. Модифіковані клінкер-ефективні бетони на основі лужноактивованих композиційних портландцементів	249

5.2. Самоущільнювальні низькоемісійні бетони з швидким наростанням ранньої міцності.....	265
5.3. Наномодифіковані швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони на основі лужноактивованих портландцементів	272
5.4. Наномодифіковані високофункціональні бетони та наноінженерні композити.....	286
5.5. Високофункціональні оздоблювальні розчини на основі лужноактивованих декоративних цементів.....	297
Висновки до розділу.....	304
РОЗДІЛ 6. ПРАКТИКА ВИКОРИСТАННЯ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ ТА НАНОМОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ НА ЇХ ОСНОВІ	309
6.1. Промисловий випуск лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та їх техніко-економічна ефективність	309
6.2. Промислово-дослідне впровадження та апробація наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів	323
6.3. Перспективи використання лужноактивованих композиційних портландцементів та наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів на їх основі	332
Висновки до розділу.....	337
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	340
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	345
ДОДАТКИ.....	377

ВСТУП

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку будівельної галузі згідно стратегії низьковуглецевого розвитку виникає гостра необхідність зростання виробництва цементів та бетонів з пониженим вмістом високоенергоємної клінкерної складової, які дозволяють зменшити емісію CO_2 в процесі їх виробництва. Раціональним вирішення зазначеної проблеми є технологічно-оптимізовані композиційні портландцементи, в яких за рахунок сприятливих комбінацій мінеральних складників значно підвищується їх клінкер-ефективність. Разом з тим, такі цементи та бетони на їх основі характеризуються сповільненою кінетикою наростання міцності, тому в технологіях будівництва перевага надається портландцементом з високою ранньою міцністю. На даний час все більше практичне застосування отримують лужноактивовані матеріали, які характеризуються прискореним твердненням і знаходяться в епіцентрі нового і необхідного переходу від сучасного портландцементу до нових екоцементів майбутнього. У зв'язку з цим, розроблення принципово нової концепції ефективних композиційних цементів з високою ранньою міцністю за рахунок лужної активації має важливе значення для створення прогресивних технологій високофункціональних бетонів.

Узагальнення результатів наукових досліджень в області хімії цементів та бетонів свідчить, що вирішення поставленого завдання значною мірою досягається шляхом розроблення наукових основ формування структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях для направленої керування процесами раннього структуроутворення з врахуванням поверхневої активності частинок в'язучого, а також фізичного, хімічного та нанотехнологічного підходів, що забезпечує синтез міцності цементуючої матриці бетонів з необхідними будівельно-технічними властивостями. Таким чином, створення теоретичних засад одержання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою

міцністю та наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів різного функціонального призначення є важливою актуальною проблемою та має велике економічне, екологічне і народногосподарське значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертацію виконано в межах держбюджетних науково-дослідних робіт „Розроблення малоенерговмісних полікомпонентних цементуючих матеріалів для високофункціональних будівельних розчинів та бетонів” (номер держреєстрації 0113U001370), „Основи технології створення енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів та бетонів поліфункціонального призначення на їх основі” (номер держреєстрації 0115U000426) та “Лужно-сульфатноактивовані композиційні цементи з високою ранньою міцністю та низькоенергоємні бетони на їх основі” (номер держреєстрації 0117U007566) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України, а також в межах НДР „Розроблення та дослідження енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів на основі портландцементного клінкеру ПАТ «Івано-Франківськцемент» (номер держреєстрації 0115U004209), «Розроблення та дослідження модифікованих цементів для мурувальних і штукатурних робіт та будівельних розчинів на їх основі» (номер держреєстрації 0115U004209), «Дослідження властивостей бетонів і будівельних розчинів з добавками алюмінійвмісних груп» (номер держреєстрації 0117U007566), «Розроблення та дослідження нових типів цементів ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та бетонів на їх основі» (номер держреєстрації 0119U102242). Автор була виконавцем і відповідальним виконавцем зазначених робіт.

Мета роботи і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення наукових основ отримання технологічно-оптимізованих лужноактивованих композиційних клінкер-ефективних портландцементів з високою ранньою міцністю з використанням принципів направленою керування процесами їх раннього структуроутворення для отримання

наномодифікованих бетонів різного функціонального призначення, що забезпечують покращені показники якості та експлуатаційні властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз сучасного стану використання низькоемісійних цементуючих систем, ефективності лужної активації та наномодифікування високофункціональних бетонів;
- встановити закономірності формування структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях та розробити методологічні засади оцінки поверхневої активності мінеральних складників;
- визначити принципи композиційної побудови композиційних цементів з врахуванням впливу хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів основних складників на їх фізичні, технічні та екологічні властивості;
- дослідити вплив лужних активаторів та комплексних модифікаторів на структуроутворення та міцність композиційних цементів, а також розвинути уявлення про механізми лужно-сульфатної активації;
- обґрунтувати рецептурні рішення для створення лужних нанокомпозитів як модифікаторів цементуючих систем;
- розробити лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення;
- дослідити основні показники технологічності, конструктивності та призначення наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих цементуючих систем з високою ранньою міцністю;
- розробити концепцію створення високофункціональних наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів для різних умов експлуатації;
- здійснити промислово-дослідний випуск лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та провести впровадження наномодифікованих швидкотверднучих бетонів на їх основі,

обґрунтувати техніко-економічну ефективність і раціональні напрямки використання.

Об’єкт дослідження - процеси направленого регулювання структуроутворення лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та особливості формування комплексу показників технологічності, конструктивності та призначення наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів на їх основі.

Предмет дослідження - лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі з покращеними показниками якості та експлуатаційними характеристиками.

Методи досліджень. Експериментальні результати одержано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної дифракції, калориметрії, рентгенівської дифрактометрії, оптичної та растрової електронної мікроскопії, термогравіметрії та ін. Фізичні, фізико-механічні та будівельно-технічні властивості лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих бетонів на їх основі визначено згідно з чинними нормативними документами і загальноприйнятими методиками. Оптимізацію складів лужноактивованих композиційних портландцементів та наномодифікованих бетонів на їх основі проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту з урахуванням впливу рецептурних факторів.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні наукові результати, представлені на захист, полягають в тому, що:

– вперше розроблено наукові основи створення високоякісних композиційних цементів з високою ранньою міцністю для клінкер-ефективних бетонів, суть яких полягає у розкритті та використанні закономірностей направленого керування процесами раннього структуроутворення з врахуванням поверхневої активності частинок в’язучого, фізичної, хімічної та

мікроструктурної оптимізації для синтезу міцності цементуючої матриці шляхом використання мінеральних складників різного генезису та гранулометричного складу, лужних активаторів, наномодифікаторів та високоредуруючих полікарбоксилатних суперпластифікаторів;

– поглиблено теоретичні уявлення про формування структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях та з використанням спеціально розробленої методології визначення кількісних залежностей полімодального диференційного та інтегрального розподілів розмірів частинок дисперсних систем за питомою поверхнею проведена оцінка поверхневої активності цементуючих матеріалів (СЕМ І - $K_{isa}=4,40 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$, мінеральні складники - $K_{isa}=7,85 \dots 11,52 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$); показано, що для енергетично активних ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів (діапазон $100 \dots 10 \text{ нм}$; $S_{\text{пит}} = 20000 \dots 200000 \text{ м}^2/\text{кг}$, об'ємна частка границь розділу - $2,97 \dots 27,1\%$) суттєво зростає роль поверхневих явищ (нано- SiO_2 - $D_{K_{\text{max}}}=0,188 \text{ мкм}$, $K_{isa}=761,17 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) з отриманням якісно нових особливих властивостей внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним;

– визначено принципи побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю при пониженому клінкер-факторі (K_{ϕ}), що передбачають синергетичне поєднання основних складників, аналіз їх поверхневої активності, врахування особливостей впливу фізичних чинників (пуцоланова активність, водопотреба, водовідділення та ін.) на комплекс властивостей мікроструктурно-спроектованої цементуючої системи (легковкладальність, рухливість, рання та стандартна міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище);

– уточнено та розвинуто механізми комплексного впливу солей лужних металів та етерів полікарбоксилатів на процеси раннього структуроутворення багатокомпонентних цементуючих систем, показано шляхи підвищення ефективності лужно-сульфатної активації композиційних цементів та

запропоновано новий підхід до направленою регулювання процесів структуроутворення в системі $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ шляхом реалізації принципів наномодифікування; встановлено, що за рахунок введення лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE ($K_{isa}=45 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$), синтезованого за методом золь-гель технології, створюється можливість суттєвого збільшення ранньої міцності СЕМ II/B-M (через 12 та 24 год – відповідно у 4,9 та 2,8 рази) та покращення на різномасштабних рівнях (від нано- до мікро- та макро-) технічних властивостей та довготривалих експлуатаційних характеристик цементуючої матриці бетону;

– виявлено закономірності та кількісні залежності впливу лужно-сульфатного активатора, полікарбоксилатних суперпластифікаторів та наномодифікаторів на термодинамічні характеристики та міцність композиційних цементів, які є основою для розроблення нових складів високоякісних лужноактивованих портландцементних композицій з високою ранньою та стандартною міцністю різного функціонального призначення: особливошвидкотверднучий високоміцний композиційний портландцемент АСЕМ II/B-M(S-P-L) 52,5 R ($K_F=0,65$; $R_{c1}/R_{c28}=44,9\%$; $R_{c2}/R_{c28}=96,2\%$, $R_{c28}=68,7 \text{ МПа}$); клінкер-ефективний швидкотверднучий композиційний цемент АСЕМ V/A 42,5 R ($K_F=0,50$; $R_{ct2}/R_{ct28}=51,5\%$; $R_{c28}=61,2 \text{ МПа}$); надшвидкотверднучий високоміцний жаро- та корозійностійкий пуцолановий цемент АСЕМ IV/A (P) 52,5 R-SR ($K_F=0,78$; $R_{ct1}/R_{ct28}=61,9\%$; $R_{ct2}/R_{ct28}=90,1\%$, $R_{c28}=97,2 \text{ МПа}$); декоративні багатокомпонентні цементы для реставраційних і оздоблювальних робіт ($K_F=0,30-0,40$);

– подальший розвиток отримали наукові засади розроблення принципово нової концепції створення наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих композиційних цементів шляхом оптимізації властивостей за критеріями CO_2 -інтенсивності, легковкладальності, ранньої та проектної міцностей, тріщиностійкості та довговічності в різних умовах експлуатації, які передбачають мікроструктурну оптимізацію за рахунок гранично низького водо-в'язучого відношення,

підбору співвідношення компонентів різного генезису та гранулометричного складу на мультимасштабних рівнях для підвищення щільності і дрібнозернистості цементуючої матриці; показано, що введення комплексних наномодифікаторів (рідкі лужні нанокомпозити N-C-S-H-PCE) для поліпшення міжфазної взаємодії та зміцнення контактної зони в бетоні дозволяє отримати наноінженерні композити (міцність на згин/стик - 15/160 МПа, стиранисть - 0,02...0,04 г/см²) для застосовування в цементній промисловості та ін. в якості футерувального матеріалу в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C.

Практичне значення одержаних результатів:

– розроблено технологічно-оптимізовані лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони різного функціонального призначення на їх основі для різних умов експлуатації, впровадження яких забезпечує скорочення виробничого циклу, прискорення проведення ремонтних робіт, технічні, економічні та екологічні переваги;

– за технологією сумісного та роздільного помелу основних складників на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено промисловий випуск композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(S-P-L) класів за міцністю 32,5 R та 42,5 R згідно ДСТУ Б EN 197-1, а також дослідних партій лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю;

– за результатами досліджень розроблено проекти технічних умов ТУ У 23.5-02071010-173:2017 "Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю" та ТУ У 23.5-02071010-175:2019 «Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю», на основі яких у виробничих умовах ДП «Спецзалізобетон» здійснено випуск клінкер-ефективних товарних бетонів з покращеними технологічними та експлуатаційними властивостями для влаштування промислових площадок та спорудження залізобетонних конструкцій; укладено

ліцензійний договір з ПрАТ "Івано-Франківськцемент" на передачу патенту України;

– запропоновано нові технологічні та технічні рішення використання портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю СЕМ II/A-LL 42,5 R у складі товарних бетонів для спорудження монолітних фундаментів вітротурбін під час будівництва Орлівської ВЕС, а також при виготовленні наномодифікованого бетону для пустотілих плит перекриття за технологією безпрогрівного безопалубного формування на стендах технологічної лінії "Nordimpianti" ДП «Спецзалізобетон»;

– показано ефективність використання сульфатостійкого цементу з пуцоланою з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR для виготовлення залізобетонних буроін'єкційних паль з підвищеною корозійною стійкістю під влаштування польового фундаменту при будівництві житлових комплексів;

– результати дисертаційної роботи використано при розробленні складів наномодифікованих ультрависокофункціональних бетонів для проведення ремонтних і футерувальних робіт верхніх циклонів на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C;

– за результатами досліджень розроблено лужноактивовані декоративні цементи, на основі яких у виробничих умовах ТзОВ Завод «Полімербудпром» здійснено випуск сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення (ТУ У 26.6-02071010-162:2013), які використані ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс" при реставрації фасадів будинків;

– отримані в дисертації теоретичні й методологічні результати використовуються в навчальному процесі при підготовці студентів та аспірантів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» у Національному університеті «Львівська політехніка».

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота ґрунтується на матеріалах науково-дослідних робіт, виконаних автором, які увійшли в плани

науково-дослідної роботи кафедри будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка» у 2011–2019 рр. Автору належать постановка мети і завдань дисертації, виконання, оброблення, аналіз та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, узагальнення інформації, формулювання висновків, розроблення проектів технічних умов. Здобувач брала безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розроблених лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих бетонів з підвищеними експлуатаційними характеристиками на їх основі. Основні наукові результати дисертації одержані здобувачем особисто, окремі складові теоретичних та експериментальних досліджень виконано із співавторами наукових праць, що вказано в списку публікацій. В роботах, які опубліковані у співавторстві, автору належить:

- обґрунтування принципів побудови мультимодальних композиційних цементів з високою ранньою міцністю та встановлення доцільності їх використання в технології будівельного виробництва [4, 8, 9, 13, 16-19, 34, 48-50, 57, 58];

- визначення кількісних залежностей диференційного та інтегрального розподілів розмірів частинок дисперсних систем за питомою поверхнею [10, 14, 35, 39, 40, 44, 46, 55, 62];

- оцінка ефектів впливу основних складників різного генезису на швидкість тверднення мультимодальних портландцементів [5, 12, 20, 22, 30];

- встановлення закономірностей структуроутворення мультимодальних композиційних цементів [4, 6, 7, 37, 45, 47, 51, 56];

- розвиток уявлень про механізми комплексного впливу лужно-сульфатних активаторів на процеси структуроутворення композиційних цементів [28, 31, 44, 52];

- узагальнення результатів щодо ефективності модифікаторів у високофункціональних бетонах і будівельних розчинах [1, 3, 11, 15, 29, 38, 41-43, 54, 60];

- обґрунтування концепції створення наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів [23, 32, 33, 36, 53, 59, 61, 63];
- виконання патентного пошуку, розроблення складів в'язучих [23-27].

Дисертація здобувача не містить матеріалів кандидатської дисертаційної роботи.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 63 наукові праці, з них 23 статті у наукових фахових виданнях України, 14 – у виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз (з них 12 у Scopus), та у періодичних виданнях інших держав, 4 патенти (1 патент на винахід), 22 публікації апробаційного характеру.

Матеріали, представлені автором в дисертації, розроблені самостійно, а також при участі співробітників кафедри будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка», зараз кандидатів технічних наук Круця Т.М., Котіва Р.М., Гев'юк І.М., Семенів Р.М.

Структура та обсяг дисертації. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 298 сторінках друкованого тексту та складається із вступу, шести розділів та загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 452 сторінки; робота містить 58 таблиць, 112 рисунків, список використаних джерел із 320 найменувань та 19 додатків на 76 сторінках.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ З ЛУЖНОЮ АКТИВАЦІЄЮ ТА НАНОМОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ

1.1. Концепція низьковуглецевого розвитку сектору цементу та бетону

На сучасному етапі завдання впровадження засад сталого розвитку надзвичайно гостро стоїть і в секторі будівництва. Основною тенденцією розвитку будівельної галузі є перехід на економні енерго- та ресурсозберігаючі технології виробництва будівельних матеріалів. Це передбачає створення технічних передумов, що становлять основу для розроблення та впровадження дієвих заходів покращення енергетичної ефективності будівельних технологій згідно з вимогами до охорони довкілля із врахуванням особливостей повного циклу життя виробів та об'єктів [14, 19, 28, 92, 141, 241, 309].

Згідно зі стратегією ЄС, до 2030 року необхідно скороти обсяги викидів парникових газів на 50-55 % порівняно з показником 1990 року. У зв'язку з цим, розроблено комплекс всеосяжних заходів, відомих як Green Deal, що передбачає перетворення ЄС до 2050 року на "кліматично нейтральну зону" з «нульовими» показниками викидів шкідливих газів. Це визначає цілковиту перебудову європейської економіки, так як кліматична ситуація у світі досягла критичної позначки. Тому виникає необхідність вжити активних заходів і застосувати альтернативні рішення для покращення екологічного стану довкілля [29, 38, 54, 162]. Згідно стратегії сталого розвитку для ЄС передбачається довготривала концепція сучасної та низьковуглецевої економіки, яка дозволить зменшити емісію CO₂ з врахуванням синергії при поєднанні стратегічних ланок різних цінностей. Механізм реалізації такої концепції є також ключовим інструментом низьковуглецевого розвитку в Україні [53].

Розвиток сучасного суспільства вимагає все більшої забудови довкілля, що призводить до широкого використання матеріалів на основі цементів, а також заповнювачів (щебінь, гравій, пісок) і води з врахуванням їх низької вартості [30, 100, 123, 130]. Згідно даних [153], протягом останніх 65 років кількість виробленого цементу зросла приблизно в 34 рази, тоді як популяція населення збільшилась менш, ніж у 3 рази. Цей показник є набагато вищий порівняно з таким матеріалом, як сталь. У 2018 році загальна кількість виробленого цементу становила 4,6 млрд. тонн, що відповідає приблизно 626 кг на одну людину. Це дозволяє виробляти близько 2,1–2,3 м³ або 4,8–5,5 т бетону та ін. на одну людину. Слід відзначити, що у 2005 році будівельні матеріали на основі цементу становили близько 30% від загального використання глобальної сировини, в тому числі викопне паливо та ін. У 1950 році застосування цементуючих матеріалів становило лише 7%, зокрема за 55 років збільшення темпів їх споживання зросло приблизно в 4 рази.

Глобальне будівництво визначає один з основних чинників переходу до низьковуглецевої економіки, оскільки сектор цементу є третій у світі за споживанням енергії (7 % промислового споживання енергії), водночас є другий за викидами CO₂ (7%). Цемент, як ключовий компонент бетону, матиме і надалі важливе значення при управлінні ресурсами та вирішенні проблем внаслідок зростання населення та прогресивної урбанізації (за оцінками ООН до 2050 року збільшення населення до 8,2-9,8 млрд. чол.). Будівельні технології розвиваються в напрямку зростання ефективності використання ресурсів, однак бетон залишається основним і незамінним будівельним матеріалом [3, 126, 294].

Від цементної промисловості, як великого глобального джерела емісії CO₂, очікують істотного внеску в зниження світових викидів парникових газів (ПГ), яке дозволить не допустити глобального підвищення температури до 2100 року більш ніж на 2 °C. Для досягнення очікуваного скорочення викидів CO₂ в цементному секторі, будуть використовуватися одночасно кілька способів, що розрізняються за вкладом у загальний баланс, так і за термінами реалізації [162]. Цементна промисловість має унікальні можливості досягти змін в секторі

будівництва, використовуючи інноваційні та низьковуглецеві технологічні рішення. Енергоефективність цементної промисловості можна підвищити за рахунок модернізації неефективних підприємств, проте це пов'язано з дуже високими інвестиційними витратами.

Для досягнення цілей 2050 року, представлених в низьковуглецевій дорожній карті CEMBUREAU, одним з найбільш ефективних шляхів є заміщення портландцементного клінкеру та розроблення нових в'язучих матеріалів. CEMBUREAU передбачає, що співвідношення клінкеру до цементу в ЄС становитиме 70 % у 2050 році [162, 313]. Тому для забезпечення політики сталого розвитку актуальними є інтегровані рішення цементної промисловості, які спрямовані на зменшення емісії CO₂ шляхом зниження вмісту високоенергоємного портландцементного клінкеру в складі змішаних та композиційних цементів за рахунок використання промислових відходів, а також покращення технології виробництв [93, 116, 147].

Отже, на даний час найбільш ефективним заходом щодо скорочення викидів CO₂ при виробництві цементу є зниження вмісту портландцементного клінкеру, оскільки при цьому зменшуються як «сировинний», так і «паливний» вклад в емісію CO₂. У 2014 році середній світовий показник щодо вмісту клінкеру в цементі (клінкер-фактор) становив 0,65. В той же час, для зниження даного показника обмежувальним фактором може бути доступність у регіонах відповідних цементозаміщуючих матеріалів (supplementary cementitious materials SCMs). При цьому клас і показники якості цементів повинні бути гарантовані з урахуванням його передбачуваного використання та відповідного впливу на навколишнє середовище, зокрема в бетоні. Так як виробництво портландцементу типу СЕМ І супроводжується значною емісією CO₂, проводиться все більше досліджень, присвячених розробленню альтернативних в'язучих матеріалів. Швидкі темпи зростання споживання портландцементу в світі, а також недостатня доступність меленого гранульованого доменного шлаку, що широко використовується як цементозаміщуючий матеріал,

визначає необхідність пошуку нових рішень для цементної промисловості [247, 286, 290].

До теперішнього часу одним з найбільш поширених і економічно прийнятних методів зниження емісії CO_2 в цементній промисловості є використання змішаних екологічно ефективних цементуючих систем. Разом з тим, понижений вміст клінкеру зазвичай призводить до зниження ранньої міцності цементів, що обмежує їх широке застосування [140, 194]. Тому для підвищення ранньої міцності змішаних та композиційних цементів доцільним є оптимізація технології їх виробництва та синергетичне поєднання складників, що визначає їх переваги як з технічної, так і з економічної точок зору.

На думку К. Скрівенер та ін. [178, 244], найближчим часом в'яжучі речовини на основі портландцементу будуть і надалі домінувати завдяки широкомасштабному використанню їх в народному господарстві, можливості оптимізації процесів на всіх рівнях будівельного виробництва, а також доступності сировини та довіри до ринку. Вагоме додаткове зниження емісії CO_2 у світі можуть забезпечити два підходи, один з яких передбачає розширене використання цементозаміщуючих матеріалів з низьким вмістом CO_2 в якості часткової заміни портландцементного клінкеру, а інший, більш ефективне використання клінкеру в будівельних розчинах і бетонах. Це дозволить зменшити потребу в дорогих інвестиціях, пов'язаних із вловлюванням та зберіганням вуглецю (Carbon capture and storage CCS), протягом наступних 20–30 років.

Слід відзначити, що серед конструкційних матеріалів бетон є найбільш масовим і здатним вирішувати комплекс найскладніших задач у будівництві, які визначають конкретні вимоги і формують проблемні напрямки його розвитку. Згідно [133, 157, 312] головні напрямки вдосконалення технології бетонів включають відповідність вимогам збалансованого розвитку, концепцію клінкер-ефективності та зростання ролі нанотехнологій. Отже, бетон майбутнього – це високонаукоємний композиційний матеріал, для якого за останні 20 років спостерігається перехід головних показників відповідно від

міцності (2000 р.) до високої функціональності (2010 р.) та довговічності (2020 р.). При цьому саме довговічність бетону є визначальною в аналізі життєвого циклу конструкцій [3, 141, 232]. Тому розроблення принципово нової концепції створення високоякісних та екологічних бетонів нової генерації підвищеної довговічності за рахунок розширення областей використання композиційних цементів з пониженим вмістом клінкерної складової дозволяє розкрити, обґрунтувати і вирішити дану проблему.

1.2. Клінкер-ефективні композиційні цементи та бетони, особливості їх речовинного складу

Ефективне використання портландцементного клінкеру, як основного складника цементів у бетоні, визначає подальший сценарій як низьковуглецевого розвитку, так і забезпечення довговічності будівельних конструкцій. Значний потенціал для скорочення викидів CO_2 досягається за рахунок підвищення ефективності використання цементу в бетоні [174, 193, 200, 294, 300].

Згідно концепції [286], з врахуванням технічних характеристик будівельних матеріалів проводиться розрахунок показників ефективності в'язучого чи клінкеру в бетоні [$\text{кг}/(\text{м}^3\text{МПа})$] та інтенсивності емісії CO_2 (CO_2 -інтенсивність) [$\text{кг CO}_2/(\text{м}^3\text{МПа})$] при виготовленні 1 м^3 бетону певної міцності. Дані свідчать, що із збільшенням міцності бетону, ці показники зменшуються, так як клінкер використовується більш ефективно. При цьому визначальними є міцність і клас запроектованого бетону, а також будівельні стандарти і норми. Згідно проведених розрахунків потенційний вклад викидів в глобальне потепління (Global Warming Potential, GWP) відповідно до екологічних декларацій (Environmental Product Declarations, EPD) для неармованого та армованого бетону в перерахунку на CO_2 становить 250 і 312 $\text{кг CO}_2 \text{ екв.}/\text{м}^3$ бетону відповідно.

Проведеними дослідженнями [45, 46, 168, 201] показано, що для бетонів з міцністю більше 50 МПа мінімальна інтенсивність в'язучої речовини складає 5 кг/(м³·МПа). В той же час, для бетонів нижчого класу міцності гранична витрата цементу становить 250 кг/м³, що відповідає більшості європейським будівельним нормам. При цьому така мінімальна витрата цементу визначає необхідність у якісній гранулометрії дрібних частинок в'язучого для ефективного заповнення пустот між зернами заповнювача, а також забезпечення необхідних реологічних властивостей суміші. Для бетонів із міцністю на стиск 30 МПа мінімальне значення інтенсивності в'язучої речовини становить близько 8 кг/(м³·МПа), проте середнє значення складає близько 12 кг/(м³·МПа), тобто різниця досягає 44%. Таким чином, бетони на основі чистоклінкерного портландцементу характеризуються нижчими значеннями інтенсивності в'язучого. З іншої сторони, для бетонів з міцністю більше 40–50 МПа мінімальна СО₂-інтенсивність становить близько 2 кг СО₂/(м³·МПа) і збільшується експоненціально для нижчих значень міцностей. Слід відзначити, що для традиційних бетонів класів міцності С20/25-С30/37 характерні підвищені значення СО₂-інтенсивності. В той же час, при підвищенні класу міцності бетону, середня СО₂-інтенсивність значно зменшується. При цьому найбільш ефективний спосіб зменшення витрати цементу без зниження міцності досягається шляхом підбирання різних фракцій заповнювачів для оптимізації упаковки, зменшення простору порожнин між зернами, що заповнюються цементним тістом. Зниження СО₂-інтенсивності можна також досягнути при заміні портландцементного клінкеру на активні мінеральні добавки різного генезису [174, 186].

Згідно ДСТУ Б EN 197-1:2015 (EN 197-1:2011, IDT) використовується термін «портландцемент композиційний» (Portland - composite cement) для всієї групи цементів СЕМ II. Наявність основних та додаткових складників відіграє важливе значення при виробництві композиційних портландцементів, при цьому композиційні портландцементи повинні містити у своєму складі, крім клінкеру, не менше двох основних складників гідравлічної (гранульований

доменний шлак S) та пуцоланічної (природні пуцолани P, силікатна зола-винесення V та ін.) дії у кількості 21-35 мас.% для цементів типу II групи В (СЕМ II/В) [1, 76, 235]. Європейським комітетом з стандартизації в межах EN 197-1 запропоновано розширити II групу композиційних портландцементів додатковою підгрупою СЕМ II/С шляхом збільшення вмісту композиції з двох неклінкерних основних складників (S - гранульований доменний шлак, V - зола винесення, L/LL - вапняк) в їх трикомпонентному складі (K-S-L/LL, K-S-V і K-V-L/LL) у кількості 36-50 мас.% [2, 233].

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-128:2006 мінеральні добавки до цементу, як основні або додаткові компоненти, поділяють на активні мінеральні добавки з гідравлічними або пуцоланічними властивостями і добавки-наповнювачі [33, 34]. Гранульований доменний шлак (ГДШ) є одним з головних неклінкерних компонентів, які застосовуються при виробництві цементу протягом багатьох років [42, 114]. Наявність прихованих гідравлічних властивостей стала головною передумовою широкого застосування ГДШ в цементній промисловості. Гідравлічна активність ГДШ значною мірою формується завдяки високому ступеню помелу і проходженню поверхневої реакції у лужному середовищі цементного каменю. Разом з тим, із збільшенням вмісту ГДШ погіршується розмелювальна здатність цементів. Щільна скловидна структура і, як наслідок, підвищена абразивність ГДШ вимагає додаткових витрат електроенергії на помел шлаковмісних цементів для забезпечення марочної міцності, що значною мірою призводить до скорочення терміну експлуатації помольного обладнання. З іншої сторони, використання ГДШ в портландцементях II типу позитивно впливає на кінетику наростання міцності бетонів, проте не забезпечує необхідну легковкладальність та водоутримувальну здатність бетонних сумішей [94, 124, 131].

У цементному виробництві також широко використовується низькокальцієва зола-винесення [24, 132, 196]. При цьому золівмісні цементи зазвичай характеризуються пониженими показниками ранньої міцності, а подальший розвиток енергетичної галузі з переходом на відновлювані джерела

енергії може призвести до зменшення кількості відходів, зокрема, таких як зола-винесення. Як показано [314], хімічний і гранулометричний склад золи-винесення має визначальне значення - із збільшенням кількості фракції менше 16 мкм, її пуцоланова активність зростає за рахунок прискореного зв'язування гідроксиду кальцію в низькоосновні гідросилікати, що забезпечує дещо більшу швидкість тверднення змішаного цементу, а також його сульфатостійкість. При цьому таку високодисперсну золу-винесення можна віднести до класу суперпуцолан [314, 315].

З іншої сторони, значні ресурси у Європейському регіоні природних пуцолан - цеолітових туфів, дозволяють вирішити проблему із регіональним застосуванням SCMs [108, 188, 205, 297]. Висококремнеземисті цеолітові туфи (основний мінерал - клиноптилоліт $(\text{Na},\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$), володіють унікальними характеристиками, такими як висока питома площа поверхні та здатність до катіонного обміну. Дослідженнями Г. І. Овчаренка, І. Янотки та ін. [82, 211] показано, що використання природного цеоліту в якості часткової заміни портландцементу є економічно вигідним і дозволяє підвищити довговічність цементів та бетонів на їх основі. В той же час, введення природних пуцоланових добавок (10–20 мас. %) в портландцементи призводить до підвищення значення нормальної густоти тіста на 30–35 %. За даними В. Юзал, Л. Тюранлі [317], цементи з підвищеним вмістом цеолітового туфу характеризуються прискореними термінами тужавіння та високою водопотребою для забезпечення нормальної консистенції розчину порівняно з однокомпонентними портландцементами. При введенні штучних цементозаміщуючих матеріалів (гранульований доменний шлак та зола-винесення) цей показник змінюється незначно порівняно з портландцементом без добавок. Разом з тим, цеолітовий туф за твердістю є м'якшим матеріалом порівняно з портландцементним клінкером, що дозволяє збільшити тонину портландцементу та зменшити його час помелу, що забезпечує технічні та економічні переваги продукту. У той же час, вельми перспективним є використання в якості суперпуцолани високодисперсного цеоліту (суперцеоліт

- superfine zeolite), який забезпечує підвищену щільність упаковки зерен, пластичність і когезію цементного тіста [177, 240].

В роботах [150, 219] зазначено, що незважаючи на кристалічну природу, високу дисперсність природних осадових цеолітів, а також здатність до катіонного обміну, їх застосовують в якості пуцоланового складника у цементах, оскільки вони зв'язують гідроксид кальцію та формують цементуючі продукти гідратації. Згідно з даними К.К. Пушкарьової та ін. [95], введення природних цеолітів до шлаковмісних систем дозволяє зв'язувати надлишкові луги (Na^+ , K^+) в нерозчинні гідроалюмосилікати в складі неорганічних комплексів. У той же час, введення 20-30% цеоліту призводить до зменшення показників міцності на 10-15% та деякого збільшення деформацій усадки при твердненні портладцементу.

Характер протікання процесів гідратації залежить в значній мірі від мінералогічного складу цементозаміщуючі матеріали. Згідно з дослідженнями В. В. Токарчука та ін. [121], найбільший вплив на швидкість набору міцності має мінералогічний і хімічний склад кремнеземистої та алюмінатної складових силікатних добавок різного походження. Показано [96], що пуцоланова активність мінеральних добавок та значення їх питомої ефективної поверхні не є визначальними для характеристик міцності композиційних цементів у ранні терміни тверднення, а визначають тільки швидкість протікання процесів гідратації. В цементах з добавками природнього походження процес взаємодії добавки з продуктами гідратації клінкерних мінералів починається практично відразу і протікає досить швидко. При цьому наявність аморфного кремнезему або склофази призводить до більш повільного набору міцності композиційних цементів у ранні терміни тверднення, ніж при наявності підвищеної кількості гідралічно активних алюмінатів [72, 86, 105, 192].

У країнах ЄС останнім часом спостерігається недостатня кількість гранульованого доменного шлаку [286]. Слід відзначити, що при переході енергетичної галузі на відновлювальні джерела енергії може призвести до виникнення проблем з одержанням золи-виносу ТЕС. Тому найбільш

поширеним альтернативним складником цементів стає вапняк [79]. Дослідженнями В.В. Тимашова, В.М. Колбасова [117] показано вплив карбонатних добавок на структуру цементного каменю та будівельно-технічні властивості портландцементів, що обумовлено хімічною взаємодією карбонатних добавок з алюмінатними фазами портландцементного клінкеру. Тонкодисперсні карбонатні частинки внаслідок ефекту “дрібних порошків” і хімічної взаємодії з продуктами гідратації алюмомісних фаз із утворенням структурно-активних AF_m -фаз сприяють синтезу міцності цементного каменю [57, 77, 125, 263].

Згідно даних [40, 206, 262], карбонатні мікронаповнювачі покращують властивості шлакопортландцементу. При введенні до складу шлакопортландцементу до 3,0 мас.% $CaCO_3$ спостерігається зниження кількості $Ca(OH)_2$ за рахунок активації шлакової складової в присутності карбонатного компонента, що забезпечує підвищення міцності цементного каменю як в ранні, так і в пізні терміни тверднення. При введенні 5 мас.% меленого піску і вапняку до складу цементу можна економити до 2...4 % портландцементного клінкеру і покращити його будівельно-технічні властивості.

Як зазначає Х. Мюллер [78, 254], виробництво і використання цементів з декількома складниками при зменшенні вмісту портландцементного клінкеру з технічної точки зору є альтернативою однокомпонентним портландцементом. Композиційні портландцементи СЕМ II/B-M дають можливість подальшого їх вдосконалення у більш ефективні системи, що в основному залежить від кількісного співвідношення складників, тонини їх помелу, дисперсності частинок і рівномірності їх розподілу в порошку.

На даний час розвиток технологій цементного виробництва спрямований на одержання композиційних цементів з високою ранньою міцністю [5, 41, 96, 237, 268, 272]. Вирішальний вплив на якість таких цементів має розмелоздатність складників та технологія помелу. Роботами Л.Й. Дворкіна та співавторів [38] показана можливість отримання бетонів і розчинів нового покоління з високими техніко-економічними показниками, низькими

витратами енергетичних та матеріальних ресурсів при застосуванні цементів з високим вмістом активних мінеральних наповнювачів, зокрема композиційних цементів, що досягається шляхом оптимізації їх технологічних параметрів і застосуванням ефективних добавок модифікаторів. Композиційні тонкомелені цементи, що містять золошлаковий наповнювач та комплексний поліфункціональний модифікатор, до складу якого входять суперпластифікатор полікарбоксилатного типу та інтенсифікатор помелу, використані для отримання сучасних високотехнологічних бетонів (НРС). Разом з тим, підвищена дисперсність такого цементу визначає високу енергоємність процесу помелу при його виробництві.

В основному композиційні портландцементи СЕМ ІІ/В можуть одержувати сумісним помелом всіх компонентів, роздільним помелом і наступним змішуванням компонентів, подаванням окремих компонентів у сепаратор, а також при комбінуванні різних способів [241, 243, 270, 271]. Покращена розмелоздатність таких мінеральних складників, як вапняк, цеолітовий туф, забезпечує більш високу ефективність двоступеневого помелу композиційних портландцементів, при якому попередньо подрібнений клінкер домелюється з мінеральними складниками. Використання технології роздільного помелу та наступного змішування дозволяє одержати високодисперсні портландцементні системи з максимальним рівномірним розподілом ультрадисперсного наповнювача в масі цементного порошку. Як зазначають Й. Штарк і В. Бернт [143], вапняк є особливо ефективним при тонкому подрібненні, що дозволяє збагатити систему дрібнішими частинками і тим самим зменшити об'єм пустот між зернами клінкеру. Досягнення високої тонини помелу сприяє прискоренню процесів гідратації та гідролізу зерен цементу за рахунок збільшення його питомої поверхні, а отже, і підвищення міцності в ранні терміни твердіння.

На даний час спостерігається тенденція збільшення частки композиційних портландцементів класу міцності 42,5, порівняно з класом 32,5. В роботах А. Вольтер, С. Пальм [258, 319] запропоновані мультимодальні

мультикомпонентні цементні з переривчастим гранулометричним складом, одержання яких полягає у використанні окремих фракцій складників з різними максимумами зерен, що повинні бути розділені між собою. У результаті ставиться класична задача оптимізації з точки зору потенціалу раннього і кінцевого набору міцності, необхідних і доступних розмірів зерен, впливу компонентів або необхідних наповнювачів на реологію, вартість компонентів, включаючи їх підготовку.

У цьому напрямку значний інтерес представляють багатоконпонентні цементні, що містять портландцементний клінкер, ГДШ, золу-винесення, вапняк [163, 164, 165, 202, 203, 207, 208]. Оптимізація основних складників цементів різного речовинного складу і гранулометрії за рахунок синергетичного ефекту дозволяє нівелювати можливі недоліки цементозаміщуючих матеріалів. Як зазначають М.А. Саницький, Х.С. Соболев [105, 110], при переході до композиційних цементів необхідно враховувати, що основним фактором, що обмежує вміст цементозаміщуючих матеріалів, є гранично допустиме зниження міцності, особливо в ранні терміни тверднення. В залежності від складу і природи активних цементозаміщуючих матеріалів, спостерігається їх різний вплив на будівельно-технічні властивості портландцементів [160, 245, 246, 277, 280, 289, 298, 306, 316].

При виготовленні композиційних портландцементів роздільний помел основних компонентів забезпечує наступні переваги: зростання відношення Ц/Кл, економія клінкеру, скорочення викидів CO_2 і витрат енергії на виробництво, а також зростання об'єму цементу при такому ж виробництві клінкеру [241]. Оптимізація продуктивності млинів і витрат енергії на помел шляхом роздільного помелу різних складових створює можливість уникнути витрат енергії на помел і використання вологих мінеральних добавок. Крім цього забезпечуються покращені якісні показники цементу та більша гнучкість у розробці нових продуктів та оптимізація асортименту продукції. За рахунок технології роздільного помелу можна підняти якісні показники композиційних цементів внаслідок збільшення тонини помелу добавок та оптимізації

гранулометричного складу основних компонентів. Разом з тим, при роздільному способі помелу виникає необхідність змішування компонентів і будівництва додаткових силосів для зберігання різних компонентів перед змішуванням. В той же час, виготовлення композиційних портландцементів з мінеральними добавками різного генезису з врахуванням технології роздільного помелу забезпечує технічні та економічні переваги [177, 189, 259].

Важливим напрямком у хімії цементів є мікроструктурно-спроектовані в'язучі, для створення яких слід кількісно охарактеризувати вплив частинок цементозаміщуючих матеріалів на міцність цементних паст, а також провести класифікацію ефектів впливу дисперсних частинок за розмірами і швидкістю гідратації [236, 248]. У зв'язку з цим, необхідно провести ґрунтовний аналіз із вивчення гранулометричного складу мінеральних добавок для розроблення напрямків підвищення їх реакційної здатності та міцності цементуючих систем. Слід відзначити, що значний вплив на технологічні та міцнісні характеристики багатокомпонентних цементів і бетонів на їх основі мають показники дисперсності, зокрема розподіл частинок за розмірами (PSD) і питома поверхня ($S_{\text{пит}}$). У той же час, гранулометричний розподіл частинок складників за питомою поверхнею та їх реакційна здатність визначають швидкість набирання міцності змішаних цементів [83]. Тому дослідження впливу мінеральних добавок таких як ГДШ, цеолітовий туф і вапняк на властивості клінкер-ефективних багатокомпонентних цементів, а також розроблення системного підходу до вибору мінеральних добавок є важливим напрямком в технології цементів.

Таким чином, раціональним вирішенням проблеми енергоефективності будівельного виробництва та відповідності світовому рівню на сучасному етапі є технологічно оптимізовані мультимодальні композиційні портландцементи з декількома основними складниками [69, 171, 172, 319]. Стратегія такого розвитку передбачає, що комбінування основних компонентів різного генезису в більшій мірі забезпечує зниження емісії CO_2 та збереження матеріальних ресурсів, а також оптимізацію властивостей (легковкладальність, стандартна та

рання міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище). При цьому сповільнена кінетика набирання їх ранньої міцності не забезпечує вимог сучасного будівництва. Тому пошук шляхів для раціонального вирішення зазначеної проблеми з одержанням в кінцевому результаті клінкер-ефективних композиційних цементів з високою ранньою і стандартною міцністю з поєднанням вищевказаних властивостей визначає необхідність проведення їх активації.

1.3. Лужноактивовані цементуючі матеріали в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

На сучасному етапі одним з перспективних напрямків технології в'язучих матеріалів є розвиток виробництва цементів з лужною активацією. Згідно сучасних досліджень П. Кривенко, Д. Рой, А. Паломо, Дж. Провіса та ін. [59, 145, 148, 273, 291] лужна активація може розглядатися як перехідна модель для розроблення нових альтернативних цементів. Зокрема, така технологія може незабаром досягти такої стадії розвитку, в якій вона послужить ланкою необхідного переходу від традиційного портландцементу до альтернативних цементів майбутнього.

Портландцементний клінкер містить реакційноздатні мінерали системи $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, головними серед яких є високоосновні силікати кальцію, алюмінати та алюмоферити кальцію, які сумарно складають близько 90 мас.%. В той же час, значна група речовин природного та техногенного походження відноситься до низькоосновних мінералів, які у чистому вигляді не мають гідралічних властивостей, а процес їх гідратації визначає гідролітичне руйнування твердої фази за рахунок розриву ковалентних зв'язків Si-O-Si , Si-O-Al та Al-O-Al в лужному середовищі [224]. У таких цементах сполуки натрію і калію відіграють роль структуроутворюючих компонентів, що сприяють

синтезу лужних алюмосилікатних цеолітоподібних новоутворень, які дозволяють отримувати на їх основі штучний камінь підвищеної довговічності.

У цьому плані слід виділити наукові праці В.Д. Глуховського [28], який ще в 1957 р. авторським свідоцтвом на винахід закріпив пріоритет розробки нового класу гідравлічних в'язучих речовин. За класифікаційною ознакою хімічного складу основних структуруючих сполук вони віднесені до лужних і отримуються за допомогою реакцій взаємодії алюмосилікатної сировини (шлаки, зола-винесення, глинисті матеріали та ін.) із сполуками лужних металів (карбонати, гідроксиди, силікати). В результаті концепція лужної активації алюмосилікатних матеріалів стала основою цілого напрямку в галузі будівельного матеріалознавства, який розвивається в НДІВРМ ім В.Д. Глуховського під керівництвом П. В. Кривенко [27, 58, 98, 144] та охоплює багато аспектів цементів і бетонів, що активуються лугом. У 1976 - 1979 рр. Дж. Давидович [4] увів новий термін "геополімер" (майже через 20 років після терміну Глуховського "грунтосилікат", "грунтоцемент-геоцемент"). При цьому геополімер визначається як матеріал, що походить від неорганічної поліконденсації, тобто шляхом так званої "геополімеризації" як результат лужної активації алюмосилікатних матеріалів. Разом з тим, в таких неорганічних матеріалах ще недостатньо визначена ступінь полімеризації кремнекисневих тетраедрів в гідратних фазах, яка залежить від їх основності. Тому більш прийнятними є терміни «лужноактивовані цементи» та «лужні цементи» [60, 223].

Лужні цементи зазвичай складаються з цементного компонента та лужних активаторів [60, 145]. Лужні гідроксиди або солі лужних металів зазвичай використовуються як лужні активатори в таких цементах і бетонах. На думку В.Д. Глуховського та П.В. Кривенка [27, 58, 59], процес структуроутворення лужних цементів можна представити як комплекс деструктивно-конденсаційних перетворень. Цей комплекс можна розділити на три стадії структуроутворення: «деструкція-коагуляція», «коагуляція-конденсація», «конденсація-кристалізація». При цьому необхідною умовою

формування структури та властивостей цементного каменю є наявність лужного середовища. В той же час, однією із вагомих причин науково-технічного пробілу в процесах активації лугами слід відзначити недостатність систематичного та впорядкованого вивчення механізмів, що регулюють дію відомих лужних активаторів (гідроксиди натрію та калію, силікати, карбонати та сульфати) на алюмосилікатні матеріали. Слід відзначити, лужна активація алюмосилікатних матеріалів являє собою складний процес, який ще не досліджено в повній мірі. Реакція алюмосилікатних матеріалів у сильному лужному середовищі полягає насамперед у розриві зв'язків Si–O–Si; пізніше виникають нові фази, і механізм їх утворення представляється процесом, що включає гідратацію фаз (синтез через розчин) з впровадженням атомів Al^{3+} у вихідну структуру. При цьому необхідно дослідити взаємозв'язок між механізмами реакції, хімічною природою лужних активаторів та властивостями кінцевого продукту, а також визначальним впливом кальцію на такі процеси в системі $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.

Значні можливості в контексті розв'язання екологічних питань забезпечують використання змішаних портландцементів з підвищеною кількістю активних мінеральних добавок. Такі рішення можуть бути розвинуті як в композиційних портландцементних, так і в гібридних лужно-алюмосилікатних цементуючих системах [61, 105]. При цьому сумісність двох цементних гелів C–S–H (основний продукт реакції гідратації звичайного портландцементу) та N–A–S–H (основний продукт реакції лужної активації алюмосилікатних матеріалів) може мати важливе значення для технології отримання майбутніх цементуючих систем, що забезпечують осадження обох продуктів.

На даний час при випалюванні портландцементного клінкеру використовуються різні види кам'яного вугілля та альтернативного палива, при цьому до його складу додатково вноситься певна кількість лужних оксидів і сірки, що призводить до зміни хіміко-мінералогічного складу портландцементного клінкеру [71]. Вплив лугів на властивості цементів та

виробів на їх основі має складний характер, незважаючи на їх незначний вміст в загальній масі клінкеру (K_2O - 0,1 ... 1,5 мас.%, Na_2O - 0,1 ... 0,8 мас.%). При цьому в процесі випалу портландцементного клінкеру можливе утворення небажаних лужних силікатних та алюмінатних фаз типу $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$ та $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$, які зв'язують на себе частину SiO_2 та Al_2O_3 , що призводить до підвищеного вмісту вільного вапна. Згідно з даними Й. Штарка, В. Бернда [143], для ряду цементних заводів країн ЄС, які працюють на кам'яному вугіллі, вміст K_2O може досягати до 2,0 мас.%, зокрема середній вміст K_2O складає 1,32 мас.%, а SO_3 - 1,14 мас.%, при цьому співвідношення K_2O до Na_2O , як правило, змінюється від 4:1 до 10:1. Тому в цементах з підвищеним вмістом калію в ранній період структуроутворення може проявлятися явище «хибного тужавлення», так як водорозчинний K_2SO_4 з клінкеру при проходженні процесів гідратації портландцементу може бути причиною формування подвійної солі - мінералу сингеніту $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ [70, 85]. З іншої сторони, внаслідок реакції «луг – аморфний кремнезем» можлива лужна корозія, що призводить до зниження довговічності бетону та передчасного руйнування будівельних конструкцій. Такі проблеми вимагають для портландцементу СЕМ І суворого обмеження вмісту лугів в перерахунку на $Na_2O_e \leq 0,6$ мас.%.

В той же час, існує ряд способів [143], що запобігають або послаблюють реакцію між лугом та активним кремнеземом реакційноздатного заповнювача, до яких слід віднести використання матеріалів із прихованою гідравлічною активністю та пуцолан (гранульований, доменний шлак, мікрокремнезем, метакаолін). Саме такі мінеральні добавки входять до складу композиційних цементів, що створює можливість для ширшого використання клінкерів з підвищеним вмістом лугів. З іншої сторони, саме лужні компоненти виступають як ефективні активатори тверднення таких багатокомпонентних цементуючих систем. Тому поєднання лужних та активних мінеральних добавок створює нові можливості в технології цементів та бетонів.

У цьому контексті лужноактивовані композиційні цементи можуть бути розміщені в епіцентрі переходу від сучасного портландцементу до нових

цементів майбутнього. Лужноактивованим багатокомпонентним в'язучим слід приділити все більше уваги як альтернативі портландцементу через їх високу міцність та довговічність, а також низький вплив на навколишнє середовище [144, 145].

Теоретичні і експериментальні дослідження наукової школи КНУБА стали основою до створення нового класу в'язучих – лужних цементів [60, 61, 145, 220, 224]. Ці дослідження дозволили створити ефективні натрієво-калієво-кальцієві цементи, в яких поєднуються лужні алюмосилікатні і кальцієво-силікатні речовини. Раніше були відомі спроби використання лужних сполук як добавок-активаторів для традиційних портландцементів. Проте їх вміст був незначним, оскільки підвищена кількість активних лужних сполук, особливо при наявності реакційноздатних заповнювачів, є причиною розвитку внутрішньої корозії, що призводить до деструктивних процесів у затверділому бетоні.

За результатами досліджень вищевказаних робіт слід зазначити те, що склад новоутворень лужних в'язучих систем та їх вплив на фізико-механічні характеристики будівельних матеріалів на їх основі визначається складом реагуючих компонентів, видом та фізичним станом алюмосилікатної складової, її основністю, природою лужного компоненту та умовами тверднення [59, 144]. Алюмосилікатна складова в таких системах може бути представлена як скловидними, так і кристалічними речовинами природного та штучного походження. Особливості процесів структуроутворення модифікованих шлаколужних в'язучих систем, які отримують з використанням техногенної сировини скловидної та кристалічної структури свідчать про те, що використані мінеральні добавки по своїй суті представляють собою активні структуроутворюючі компоненти, які в присутності лугів дозволяють одержувати штучний камінь з високими фізико-механічними властивостями. Це забезпечується додатковим синтезом у складі продуктів гідратації цементної матриці новоутворень, які обумовлюють високий рівень самоорганізації структури у напрямку синтезу підвищених фізико-механічних властивостей

штучного каменю [137]. Вищезазначене дозволяє прогнозувати можливість одержання лужноактивованих композиційних цементів з підвищеним вмістом техногенних і природних алюмосилікатних компонентів без зниження фізико-механічних і експлуатаційних характеристик штучного каменю.

Бетони на основі шлаколужних в'язучих характеризуються високою водо- та сульфатостійкістю, водонепроникністю та довговічністю, проте такі в'язучі не отримали широкого застосування при монолітному будівництві. Розвиток існуючих і створення нових в'язучих лужної активації на основі мінеральних добавок природного і техногенного походження набуває сьогодні особливої актуальності. При цьому лужноактивовані цементи мають переваги як за рахунок застосування побічних продуктів промисловості, так і підвищеним механічним характеристикам і довговічністю [132, 144, 302].

В.Д. Глуховський [27] класифікував в'язучі лужної активації на дві групи, в залежності від складу вихідних матеріалів: лужні в'язучі системи $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ і лужноземельні в'язучі системи $\text{Me}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$. Спершу, більша частина досліджень була направлена на лужну активацію матеріалів другої групи, проте за останнє десятиліття значно зросла кількість досліджень матеріалів, віднесених В.Д. Глуховським до першої групи.

В'язучі лужної активації складаються з двох компонентів: цементуючого мінерального порошку і лужного активатора твердіння [60]. В якості лужного активатора можуть використовуватися водні розчини кальцинованої соди, сульфату натрію, гідроксиду натрію, рідкого скла. Залежно від складу цементуючого мінерального порошку є такі види в'язучих лужної активації: на основі шлаків, пуцолан, суміші вапно-пуцолана/шлак, а також на основі алюмінатів кальцію та портландцементів з мінеральною добавкою. Лужноактивовані пуцоланові в'язучі класифікують: на основі золи-винесення, природних пуцолан, метакаоліну. За характеристиками міцності такі в'язучі не поступаються традиційним портландцементом та бетонам на їх основі.

Особливий інтерес представляють лужноактивовані в'язучі на основі портландцементу з мінеральними добавками. Змішані цементи, що містять портландцемент, тонкомелений гранульований доменний шлак, золу-винесення, природні пуцолани використовуються в даний час досить широко [22, 29, 121, 166, 195]. Разом з тим, такий їх недолік, як сповільнена кінетика набирання міцності в ранні терміни, може бути нівельований при використанні лужного активатора тверднення. Зола-винесення, а також природні пуцолани (особливо цеоліти, які широко доступні в Європі) є двома важливими компонентами для вибору вихідних складників для лужно-активованих матеріалів.

Принципова відмінність лужноактивованих цементів від лужних полягає в принципах їх композиційної побудови: в перших - сполуки лужних металів у результаті протікання катіонообмінних реакцій з гідроксидом кальцію виконують роль активізаторів (прискорювачів) тверднення, а в других - структуроутворюючих елементів гідратних фаз [145].

Лужноактивовані цементи за складом новоутворень займають проміжне положення між клінкерними і лужними цementsами, але тяжіють до клінкерних цементів з пріоритетним формуванням новоутворень, характерних для клінкерних цементів, в т.ч. AF_t - і AF_m -фаз, високоосновних гідросилікатів кальцію, гідроксиду кальцію [129]. При цьому сполуки лужних металів на початкових стадіях структуроутворення композиційних цементів інтенсифікують процеси деструкції твердої фази з формуванням переважно гідросилікатів низької основності. На наступних стадіях вони можуть брати участь у формуванні гідратних новоутворень, подібних до природних цеолітів. Однак, ці новоутворення не можуть вважатися характерними для цього типу цементу. Тому вміст сполук лужних металів в лужноактивованих цementsах не перевищує 1-2 мас. % незалежно від вмісту мінеральних добавок.

В лужноактивованих цementsах, особливо композиційних, використовується як лужна, так і сульфатна активація мінеральних складників. Пріоритетність виду активації залежить від компонентного складу цементу і

природи сполук лужних металів. С. Й. Солодкий [112] використав сульфатно-лужну активацію для підвищення активності композиційних цементів типу КЦ V/A-400, 300, що дозволило отримати дорожні цементобетони з прискореним набором міцності. Дослідженнями [273, 293] показана ефективність використання сульфату натрію як лужного активатора змішаних цементів з високим вмістом золи-винесення.

У безгіпсових композиційних цементах основна увага приділяється вибору аніонної складової в сполуках лужних металів з метою спрямованого формування AF_m -фаз на ранніх стадіях гідратації [102]. На противагу цьому в лужних цементах тенденція до збільшення допустимої кількості лугів при збільшенні вмісту алюмосиликатного компонента базується на формуванні гідратних новоутворень, нехарактерних для цементів на основі портландцементного клінкеру і створенні більш ефективної мікроструктури цементного каменю. Для портландцементу характерним рядом пріоритетності гідратних новоутворень є: портландит < гідроалюмінати кальцію < гідросульфалюмінати кальцію (етрингіт) < високоосновні гідросилікати; в той же час для лужних цементів такий: низькоосновні гідросилікати кальцію < лужноземельні гідроалюмосилікати < лужні гідроалюмосилікати [145].

Особливості мікроструктури (склад продуктів гідратації, їх основність, тип хімічного зв'язку, морфологія кристалів, тип структури, ступінь конденсації тетраедрів оксиду кремнію в структурі, ступінь кристалізації гідратних новоутворень, їх розчинність) визначають ефективність лужного цементного каменю порівняно з портландцементним. Згідно композиційної побудови лужних цементів показано [144, 145], що зі зменшенням основності цементної системи (при зменшенні вмісту клінкеру) і відповідним збільшенням вмісту Al_2O_3 в її алюмосиликатному компоненті, необхідний вміст лугів (R_2O) підвищується в ряді: не більше 0,6% (портландцемент), < 1...5% (лужний портландцемент), < 2...5% (композиційний цемент), < 2...8% (шлаколужний цемент), < 5...10% (лужний пуцолановий цемент), < 10...20% (геоцемент). Вміст лугів у таких цементах визначається необхідністю забезпечення

стехіометричного складу лужних або лужноземельних гідроалюмосилікатів, аналогів природних цеолітів, які синтезуються в складі гідратних новоутворень.

На думку К. Скрівенер [288] лужноактивовані цементи можуть здійснити глобальний внесок у зменшення викидів CO_2 лише у випадку використання при їх виготовленні природних викопних ресурсів або відходів промислових виробництв, які ще не одержали широкого використання при заміні портландцементного клінкеру в змішаних цементах. Загалом, ефективність компонентів у лужноактивованих цементах приблизно корелює з їх реакційною здатністю в змішаних цементах. До них належать, перш за все, гранульовані доменні шлаки та зола-винесення. Також значний потенціал для створення лужноактивованих матеріалів мають термічно-активовані глини, проте для їх активації необхідна значна кількість силікату натрію (рідкого скла). В той же час, загальні викиди CO_2 від термічної активації глини та значна кількість силікату натрію можуть призвести до отримання лужних цементів, що характеризуються підвищеною емісією CO_2 . Слід відзначити, що світове виробництво силікату натрію становить менше 10 млн. тонн на рік, що є достатньо для отримання приблизно 40–50 млн. тонн лужноактивованих цементів, однак витрата енергії та викиди CO_2 у виробничому процесі є достатньо високими. Тому для виготовлення таких лужних в'язучих з пониженою емісією CO_2 в секторі цементів, необхідні значні інвестиції.

Аналіз вищенаведених робіт дозволяє зробити висновок про те, що перехід компонентного складу цементів від «класичних» на основі портландцементного клінкеру до лужноактивованих і в подальшому до лужних характеризується поступовою зміною впливу сполук лужних металів у цементах від негативного до активізуючого, а надалі і до структуроутворюючого подібно до природних процесів у земній корі. На підставі досліджень властивостей дисперсних систем П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, К.К. Пушкарьова, В.І. Гоц [132, 144, 145] визначили нові технологічні можливості бетонів на основі малоклінкерних цементів, зокрема пуцоланових, композиційних, лужноактивованих. Показано, що в цементах зі зменшеною кількістю

клінкерної складової за рахунок присутності активних мінеральних комплексів (ГДШ, пуцолана, зола-винесення) та лужних активаторів тверднення при гідратації утворюється більша кількість гідратів аморфної структури, які за своєю природою поступово переходять у кристалічний стан. Це визначає довговічність конструкційних бетонів на основі таких в'язучих систем і перспективи їх широкого використання.

1.4. Наномодифіковані бетони та особливості їх структуроутворення

Одним з найважливіших напрямків в будівельному матеріалознавстві є розроблення конструкційних матеріалів нового покоління, зокрема надщільних, високоміцних і особливо корозійностійких бетонів, які характеризуються покращеними будівельно-технічними властивостями та довговічністю. Створення таких високофункціональних будівельних композитів зумовлено екстремальними експлуатаційними впливами, а саме: постійно зростаючому навантаженні з різноманітною динамікою впливів; необхідністю експлуатації бетонних покриттів у широкому температурному діапазоні і при різноманітній дії хіміко-фізичних впливів. Бетони нового покоління - це високотехнологічні суміші, які зберігають необхідні властивості при твердненні в будь-яких умовах експлуатації. Відмінною особливістю таких високоефективних композитів є їх багатокомпонентність - використання різноманітних мінеральних дисперсних складників, дво-, трифракційного дрібного і крупного заповнювачів, комплексних хімічних модифікаторів нової генерації [3, 139, 253].

Проектний рівень міцності і експлуатаційних властивостей бетону нового покоління досягається якісним проектуванням складу, вибором технології виготовлення, доглядом, доведенням якості бетонних виробів до необхідного рівня технічного стану на стадії експлуатації. Разом з тим, для отримання високотехнологічного бетону необхідно забезпечити спрямоване формування його структури на різних масштабних рівнях. Поряд з

традиційними способами регулювання структури бетону нового покоління перспективним також є його модифікування нанорозмірними частинками [4, 51, 287, 295, 296], при введенні яких в мінеральну матрицю в'язучого відбувається її структурування. Це дозволяє одержати наномодифіковані будівельні матеріали з фундаментально новими властивостями і функціями. При цьому цементуюча матриця бетону розглядається як складний наноструктурований багатofазний композиційний матеріал, який складається з гелеподібної фази, кристалогідратів різного розмірного рівня та зв'язаної води.

Структуру бетону можна розділити на чотири рівні: від макроструктури (10^{-2} м), через мезоструктуру розчину та мікроструктуру цементного каменю – до рівня C-S-H твердої фази (10^{-10} нм), яка представляє наноструктурний рівень. Аморфна фаза гідросилікату кальцію (C-S-H) має властивості клеючої речовини, яка скріплює компоненти бетону і є наноматеріалом [213, 310].

Нанотехнології та нанонаука створюють нові можливості контролю та вдосконалення властивостей бетонів. На сучасному етапі нанотехнологія бетону пов'язується зі зменшенням частинок цементу до нанорозмірів або модифікування шляхом додавання нанотрубок та високореакційних частинок нанорозмірного кремнезему [120, 134, 250]. Нанотехнології охоплюють два основних підходи, такі як: «зверху-вниз», що полягає у зменшенні більших структур до нанорозмірів із збереженням їх початкових властивостей без управління на атомарному рівні або у перебудові більшої структури в її менші складові частини, а також «знизу-вверх», який визначає «формування молекулярного ансамблю». Так, при використанні підходу «знизу-вверх» в нанодіапазоні бетон розглядається як композит молекулярного складання з поверхнями молекул (наповнювачів, волокон) і хімічними зв'язками, які взаємодіють за рахунок локальних хімічних реакцій, міжмолекулярних сил і внутрішньофазної дифузії. Характерними властивостями цього нанодіапазону є молекулярна структура, поверхневі функціональні групи, а також довжина зв'язку, енергія та густина. При цьому структура аморфної та кристалічної фаз, а також міжфазних поверхонь виходить за межі цього діапазону. Слід

відзначити, що процеси, які проходять на нанорівні формування структур визначають взаємодії між частинками і фазами в мікромасштабі, а також між експлуатаційними навантаженнями і навколишнім середовищем - в макромасштабі. Процеси, що відбуваються в наномасштабі, в кінцевому результаті впливають на технічні властивості і характеристики матеріалу в цілому [47, 51, 134, 264, 301].

Згідно Ф. Санчес, К. Соболев [281], нанонаука і наноінженерія бетону є термінами загального користування, їх також називають наномодифікуванням. Наноінженерія дозволяє керувати методами маніпулювання структурою на наномасштабному рівні для розроблення багатофункціональних в'яжучих нового покоління, оптимальних складів бетонів з високими механічними характеристиками, зносостійкістю та ін. Введення нанорозмірних об'єктів (наночастинок і нанотрубок) дозволяє керувати процесами раннього структуроутворення шляхом приєднання молекул на цементних частках для забезпечення функціональності поверхні, яка може сприяти поліпшенню граничних взаємодій з одержанням нових властивостей матеріалів [46, 128, 276].

Для прогнозування властивостей бетонів на мікро- та наноструктурних рівнях, з врахуванням фундаментальних положень фізико-хімії, широко застосовується напрямок комп'ютерного матеріалознавства. Моделювання на атомарному рівні, молекулярна динаміка і метод мінімізації енергії створюють нові можливості і дозволяють виявляти нанорозмірні процеси, необхідні для розуміння властивостей матеріалів на різних структурних рівнях з можливістю формування стратегії поліпшення характеристик цементів і бетонів на їх основі. Це дозволяє керувати окремими атомами і молекулами на макрорівні та створює можливість встановлення взаємозв'язку на нано-, мікро- і макромасштабному рівнях структури для забезпечення нових функціональних властивостей матеріалу. Так, при моделюванні взаємодії на поверхні розділу рідкої фази та цементуючих матеріалів виявлено, що поверхні гідратних фаз (портландит, гібсит, тоберморит, дженніт) мають складну структуру і є функцією складу рідкої фази, поверхневого заряду твердої фази та здатністю

поверхні формувати сітки водневих зв'язків. Знання про нанорозмірні взаємодії між групами, розчиненими у водній фазі, і цементуючими фазами є основними в розумінні довговічності бетону [45, 158, 204, 257].

Швидкий розвиток напрямків наномодифікування дозволяє синтезувати на наномасштабному рівні нові матеріали - суперпластифікатори нової генерації, наночастинки або нановолокна, які за рахунок методів гібридизації та щеплення молекул забезпечують пряме маніпулювання фундаментальною структурою цементуючих фаз. Дана методика може ефективно застосовуватися в підході «знизу - вверху» для управління властивостями і деструкційними процесами високофункціональних бетонів, а також для надання матеріалам нових функцій та інтелектуальних властивостей, яких ще не існує на даний час [10, 74, 183, 250, 295] .

Створення цементуючої матриці бетонів на нанорівні відбувається в твердій, рідкій фазах, а також на границях розділу фаз. Автори [135, 158, 184, 204, 296, 305, 310] зазначають, що введення нанорозмірних та наноструктурних матеріалів, що мають значну площу поверхні відносно об'єму, забезпечує потенціал величезної хімічної активності. Так, незначна кількість (0,25%) добавки нано-SiO₂ дозволяє збільшити ранню міцність на стиск та згин на 10-25%, при цьому отримані результати залежали від технологічного процесу та умов отримання нано-SiO₂ (молярних співвідношень реагентів, типу реакційного середовища і тривалості та реакцій за методом золь-гель), що впливає на ефективність дії дисперсії нано-SiO₂ в цементному тісті. Нано-SiO₂ є також активатором для ранньої реакції пуцоланізації в цементуючій матриці, що забезпечує наступні властивості бетону: зростання міцності в 2,5 рази; зниження усадки і водопоглинання в 1,5-2,0 рази; підвищення марки за морозостійкістю в 2-2,5 рази; зниження витрати цементу на 25-30% без втрати міцності, енергоємності - на 15-20%, при цьому також створюється можливість прискорення введення конструкцій в експлуатацію.

Основною проблемою створення наномодифікованих бетонів є рівномірний розподіл нанодобавок у об'ємі цементуючої матриці. Для

вирішення цієї проблеми необхідне додаткове рідке дисперсійне середовище, що дозволяє досягнути безперервності фаз і контролювати реструктуризацію речовини нанометричного порядку (≤ 100 нм). До наномодифікаторів нового покоління також можна віднести унікальний багатофункціональний прискорювач набору міцності для цементних матеріалів X-SEED® 100, що представляє суспензію активних C-S-H-наночастинок, яка призначена для прискорення процесу особливо ранньої гідратації (3-6 год). У цьому випадку гідросилікати кальцію утворюють додаткові центри кристалізації, перш за все у міжзерновому просторі, що призводить до швидкого розвитку структури цементуючої матриці бетону. Концепція Crystal Speed Hardening™ передбачає застосування нанопосівів у технології енергоємного виробництва залізобетонних виробів та при монолітному житловому будівництві, що дозволяє значно прискорити процес виконання робіт. Комплексне введення активних наночастинок C-S-H та полікарбоксилатного суперпластифікатора дозволяє отримати наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементні композиції та високофункціональні бетони на їх основі [75, 190, 215, 249, 276].

Л. Чарнецькі, В. Курдовські [133] відмічають, що процес наномодифікування цементуючої матриці відкриває значні перспективи в розвитку технології бетону, а саме: виробництво цементних композитів стане більш економічним порівняно з органічними полімерами, а вироби на їх основі - вогнестійкими; при цьому створюються нові можливості щодо розроблення розумного нанобетону з підвищеною довговічністю.

Таким чином, наноматеріали отримують все ширше використання в будівельному секторі, створюючи нові можливості підвищення властивостей бетонів з точки зору розумних та збалансованих функцій. Протягом останнього десятиліття серед наноматеріалів найбільш широке застосування отримав нанокремнезем, застосування якої в цементуючих системах пов'язане головним чином з концепцією, що бетон залишається найскладнішим матеріалом, а механізм його гідратації та тверднення ще не повністю вивчений. Основні напрямки дослідження в бетонознавстві роблять акцент на встановлення

особливостей структуроутворення цього матеріалу на нано/атомарному рівні, що викликає необхідність глибше дослідити вплив наномодифікаторів на кінетику гідратації, формування мікроструктури, властивості свіжого та затверділого бетону, а також його довговічність.

1.5. Проблеми підвищення ефективності композиційних цементуючих систем та довговічності бетонів

Проблема підвищення ефективності композиційних цементів та довговічності бетонів на їх основі може базуватись на реалізації ідеї створення конструкційного матеріалу як єдиної керованої системи. При цьому виникає необхідність розроблення нових та залучення вже встановлених закономірностей формування структури малоклінкерної цементуючої матриці бетону, які базуються на явищах конденсації в мінеральних речовинах з врахуванням їх енергетичного стану, генезису продуктів гідратації та поверхневих явищах, а також на можливості керування напружено-деформованим станом матеріалу за рахунок високотехнологічних способів його виробництва [52, 100, 132, 137, 210, 231].

Підвищення ефективності мінеральних в'язучих у значній мірі досягається використанням таких методів та прийомів активації, які безпосередньо впливають на міжфазні поверхні розділу. Роботами В.М. Вирового, І.В. Барабаша та ін. [5, 77] показано, що одним з найбільш ефективних способів впливу на поверхні розділу є механоактивація полімінеральних систем. З позицій фізико-хімічної механіки авторами [19, 137] обґрунтовані структурні зміни в даних системах з мінімізацією поверхневої енергії внаслідок процесів самоорганізації на різних рівнях, що дозволило запропонувати методи управління цими процесами для покращення якісних характеристик цементного каменю.

Як показано [105, 131, 193], в цементуючій матриці, що містить такі компоненти, як ГДШ, зола-винесення та інші пуцоланові матеріали (композиційні та пуцоланові цементи), мікроструктура є більш складною порівняно з чистоклінкерним портландцементом. В результаті гідролізу алітової фази утворюються продукти, які в значній мірі сприяють кольматації пор та визначають можливість отримання високої ранньої та проектної міцності цементуючої матриці бетону. З іншої сторони, для покращення експлуатаційних властивостей цементного каменю необхідно зменшувати в його мікроструктурі кількість і розміри сильнозакристалізованих гідратних новоутворень при одночасному збільшенні вмісту аморфізованих гідратних фаз. Саме в такому напрямку проходить розвиток процесів структуроутворення при залученні пуцоланових мінеральних добавок. Позитивний результат досягається за рахунок взаємодії продукту гідролізу алітової фази з активними мінеральними добавками різних типів та генезису, які приймають участь у реакціях зв'язування гідроксиду кальцію в гідратні фази [288, 289]. Процеси активізуються за рахунок луговмісних компонентів з утворенням продуктів гідратації в неклінкерній частині цементного каменю, що сприяє синтезу його міцності.

Ефективність цементуючої матриці на основі композиційних цементів, зокрема у формуванні ранньої міцності, суттєво зростає при залученні хімічних активаторів тверднення. Покращення властивостей таких цементуючих багатокомпонентних систем пояснюється додатковим утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію як резерву міцності цементного каменю і його довговічності. В складі композиційних цементів вміст такого потенційно активного гідравлічного компоненту, як доменний гранульований шлак, може бути вищим порівняно з пуцолановим складником, що сприяє модифікуванню продуктів гідратації мінералів портландцементного клінкеру. На основі експериментальних досліджень розроблено системний підхід [109, 110] для оцінки процесів взаємодії мінеральних добавок різної природи з продуктами гідратації клінкерних мінералів, що полягає у встановленні ролі кожного з них

окремо та їх синергетичному поєднанні. Разом з тим, з врахуванням нових досягнень в напрямку фізико-хімії клінкер-ефективних цементів та бетонів виникає необхідність подальшого вироблення концептуальних основ отримання композиційних цементів з високою ранньою міцністю.

Практичний інтерес представляє розроблення модифікованих багатокомпонентних композиційних цементів з використанням комплексних поліфункціональних модифікаторів пластифікуюче-прискорюючої дії [41, 75, 94, 105]. При цьому важливе значення має оптимізація речовинного складу такої цементуючої системи і виявлення синергетичного характеру взаємодії компонентів. Одночасне введення до складу композиційних цементів різних за природою та властивостями мінеральних добавок створює можливість регулювати процеси структуроутворення таких в'язучих систем. Багатокомпонентні модифіковані цементні системи зі зменшенням клінкерної складової характеризуються достатньо високою стандартною міцністю і покращеними будівельно-технічними властивостями у порівнянні з бездобавочними цementsами. Разом з тим, залишаються не вирішені проблеми забезпечення ранньої міцності таких композиційних цементів, а також довговічності бетонів на їх основі.

Перспективною є концепція П.-К. Айчина [1, 157], згідно якої для подолання такого суттєвого недоліку композиційних портландцементів, як зниження їх ранньої міцності, можна використовувати хімічний та фізичний підходи. Перший підхід, що полягає в у використанні тонкомелених цементів з підвищеним вмістом у клінкері високореакційних мінералів C_3S та C_3A , вже практично себе вичерпав, так при цьому суттєво зростають енергетичні затрати на їх виготовлення, крім цього реологічні властивості сумішей погіршуються, а міцність в пізніші терміни тверднення суттєво не зростає. З точки зору довговічності бетону такий підхід призводить до зростання кількості еtringіту в гідратованому цементному тісті, а відповідно до пониження сульфатостійкості. Тому більш перспективним є фізичний підхід, який полягає в тому, щоб не змінювати хімічний склад портландцементного клінкеру, а

зменшити водо-в'язуче відношення (В/В) і збільшити щільність упаковки частин в'язучого в цементному тісті за допомогою високоефективних суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу. При цьому забезпечується збільшення міцності таких композиційних цементів як у ранньому, так і в пізнішому термінах тверднення. В той же час, для таких бетонів вимагається якісний вологісний режим догляду з метою зменшення аутогенної усадки [84, 97, 84, 122, 191].

З позицій низьковуглецевої економіки при отриманні конструкційних бетонів необхідно якнайшвидше подолати традицію використання в світовій практиці бездобавочних високомарочних портландцементів. З цієї точки зору більш ефективним є впровадження багатокomпонентних цементів з пониженим клінкер-фактором за рахунок комплексної, синергетичної дії в процесах структуроутворення мінеральних добавок різного генезису в поєднанні з хімічними модифікуючими комплексами різного функціонального призначення [5, 29, 48, 76, 164]. Промислова реалізація таких цементів та високофункціональних бетонів на їх основі відповідає світовій стратегії сталого розвитку з створення прогресивних моделей використання природної сировини і втілення в життя практики “чистих виробництв”. При цьому технологія будівельного виробництва вимагає нового підходу до створення цементуючої матриці з пониженим клінкер-фактором, основою якого є якнайповніше використання в'язучих властивостей портландцементного клінкеру, наномодифікування, лужно-сульфатної активації мінеральних складників з метою забезпечення прискореного тверднення бетону та покращення експлуатаційних характеристик і довговічності будівельних конструкцій.

Для забезпечення тривалої експлуатації будівель і споруд все більше використовуються високофункціональні бетони з покращеними характеристиками, які отримуються шляхом модифікування цементуючої матриці клінкер-ефективних бетонів на мікро- і нанорівнях. В той же час, на фізико-механічні характеристики та довговічність бетону можуть істотно впливати дефекти його структури, які викликають значну концентрацію

напружень, що провокують утворення мікротріщин на ранніх стадіях навантаження бетону. При цьому значно погіршується структура цементуючої матриці, від якої залежать всі найважливіші фізико-механічні характеристики бетону в конструкціях. Тому важливим напрямком у бетонознавстві є дослідження впливу дефектів структури на напружено-деформований стан бетону [3, 17, 111, 191]. М. І. Нетеса показано [80, 81], що застосування методу скінченних елементів для вивчення впливу дефектів структури на напружено-деформований стан бетонів на їх моделях може забезпечити ефективне рішення вищевказаної задачі; при цьому автором встановлено, що величина максимальних розтягуючих напружень, що виникають на границі з порою, не залежить від її розміру, проте область їх поширення тим вища, чим більший розмір пори.

Важливе значення у будівництві має вирішення проблеми підвищення довговічності тонкостінних гідротехнічних споруд, зокрема залізобетонних плавучих доків. У цьому напрямку А. В. Мішутіним [76] запропоновано способи підвищення довговічності суднобудівних бетонів за рахунок створення необхідної структури шляхом використання раціональних модифікаторів та об'ємного дисперсного армування. Для підвищення довговічності легких бетонів тонкостінних гідротехнічних споруд С. О. Кровяковим [62, 63] розвинуто теоретичні основи та створено практичні методи отримання легких бетонів на пористих заповнювачах із заданими експлуатаційними властивостями, підвищення фізико-механічних характеристик яких досягається за рахунок управління структурою, спрямованою на зниження капілярної пористості цементно-піщаної матриці, зокрема у контактній зоні заповнювача. Разом з тим, у технології суднобудівних бетонів та в гідротехнічному будівництві в цілому виникає проблема забезпечення їх довговічності, зокрема морозо- та корозійної стійкості, так як виникає необхідність заміни спеціального сульфатостійкого портландцементу ССПЦ 400-Д0 на портландцементи загальнобудівельного призначення.

Проблема підвищення довговічності бетонів при реконструкції і підсиленні будівель і споруд, які експлуатуються в агресивному середовищі теплових електростанцій, розглянута З. Я. Бліхарським [12]. Наукові основи підвищення тріщиностійкості та довговічності дорожнього бетону розроблено С. Й. Солодким [112], при цьому досліджено процеси деформування і руйнування будівельних композитів на основі різних за речовинним складом композиційних цементів у дорожньому будівництві. Концепція забезпечення довговічності бетону для масивних споруд шляхом формування порової структури та забезпечення тріщиностійкості бетону за результатами комплексної оцінки його довговічності в умовах зовнішніх корозійних впливів запропонована В. В. Трояном [123]. При цьому основні технологічні засади формування структури бетону для масивних споруд підвищеної морозостійкості передбачають мінімізацію «ефективних» пор з гідравлічним радіусом понад 5 нм, що визначає необхідність забезпечення наноструктурного рівня цементуючої матриці бетону.

На сучасному етапі одним з найбільш перспективних напрямків для отримання високоефективних і довговічних бетонів є використання суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу, нанокомпозитів та включення наночастинок у цементуючу матрицю. Особлива молекулярна конфігурація полікарбоксилатних суперпластифікаторів сприяє прискоренню гідратації цементу, а швидка адсорбція молекул на наночастинках у поєднанні з ефективним дисперсійним ефектом забезпечує зростання поверхні цементних композицій для реакції з водою [197, 265, 275, 311]. Підвищення щільності упаковки цементних матеріалів за рахунок змішування з надтонкими активними мінеральними добавками відіграє головну роль у покращенні властивостей бетонів і розчинів. Ультрадисперсні частинки мінеральних добавок, які характеризуються високими значеннями питомої міжфазної поверхні у поєднанні з полікарбоксилатами, забезпечують більш повний синергетичний ефект взаємодії інших компонентів, що також враховує збільшення пластичності цементного тіста. Внаслідок утворення

високореологічної суміші при мінімальному вмісті води забезпечується формування щільної мікроструктури цементуючої матриці в клінкер-ефективному бетоні [76, 107]. При цьому також відкриваються нові шляхи для створення «наноінженерних ультрависокофункціональних матеріалів», які представляють сучасне покоління нанокомпозитів і відносяться до «матеріалів без тріщин» [4, 133, 157, 212, 299].

Таким чином, для забезпечення потреб ринку у будівництві виникає гостра необхідність підвищення якості та довговічності бетонів, а також розширення областей їх функціонального призначення, що досягається тільки в разі проектування їх складу як композиційних матеріалів, які відрізняються складністю структури, кількістю та характером компонентів, особливостями міжфазової поверхні, формування якої визначається проявленням адитивних або синергетичних ефектів і має безпосередній вплив на експлуатаційні властивості матеріалу.

1.6. Постановка проблеми, обґрунтування напрямків досліджень та наукова гіпотеза

Вирішення основних завдань низькоемісійної господарки шляхом зниження «вуглецевого сліду» у будівельній галузі вимагає підвищення ефективності будівельного виробництва та відповідності світовому рівню технології виготовлення цементів та бетонів. При цьому на сучасному етапі розвитку цементної промисловості повинно бути закладене використання принципово нових прогресивних технологій виготовлення цементів із застосуванням сучасного обладнання, яке забезпечує випуск високотехнологічної продукції з урахуванням як зменшення їх енергоємності, так і зниження ступеня забруднення навколишнього середовища із впровадженням найкращих доступних технологій.

Проблема підвищення ефективності цементів у значній мірі вирішується пошуком структурно-логічних та екологічних шляхів заміни частини портландцементного клінкеру вторинними компонентами в складі цементів, що визначає необхідність створення композиційних цементів з пониженим клінкер-фактором, які характеризуються високою ранньою міцністю.

Аналіз головних чинників переходу будівельного виробництва до низьковуглецевої економіки свідчить, що найбільшою рушійною силою для розвитку цементної технології вже протягом тривалого часу є вимога зменшити питоме навантаження CO₂, що досягається шляхом зниження клінкер-фактору та створення нових в'язучих матеріалів. Головні напрямки вдосконалення технології бетонів включають концепцію клінкер-ефективності та зростання ролі нанотехнологій. При цьому бетон розглядається як високонаукоємний композиційний матеріал, для якого за останні 20 років спостерігається перехід головних показників - від міцності, високої функціональності до довговічності, яка на даний час є визначальною в аналізі життєвого циклу конструкцій (L. Czarniecki, W. Kurdowski).

На підставі детального та всебічного аналізу літературних і патентних матеріалів, наукових праць, присвячених клінкер-ефективним композиційним цementsам та бетонам (Л. Й. Дворкін, М. І. Нетеса, М. А. Саницький, Х. С. Соболев, С. Й. Солодкий, О. В. Ущеров-Маршак, Г. І. Овчаренко, A. Garbacik, Z. Giergiczny, M. Zajac, W. Kurdowski, H. Ludwig, J. Malolepszy, K. Scrivener, H. Taylor, S. Chladzynski, M. Schneider, J. Stark), обґрунтовано новий напрям у хімії та технології цементів і бетонів, що встановлює прямий зв'язок між технічними та екологічними характеристиками цементу і бетону та передбачає проектування композиційних цементів за рахунок оптимального комбінування речовинного та гранулометричного складів для одержання в кінцевому результаті в'язучих з високою ранньою міцністю та необхідними фізико-механічними показниками. Інноваційним новим напрямком в технології цементів є мультимодальні мультикомполімерні цementsи «М³К» з оптимізованим

заповненням пустот (A. Wolter, S. Palm), що базуються на реальній градації гранулометричного складу головних компонентів.

Суттєвий потенціал для розвитку перспективних технологій забезпечують гібридні лужні цементи (П. В. Кривенко, Р. Ф. Рунова, К. К. Пушкарьова, В. І. Гоц, О. Г. Ковальчук, A. Palomo, J. Provis та ін.). Разом з тим, такі цементи вимагають підвищеного вмісту лужних активаторів. З іншої сторони, в технології будівельного виробництва значний практичний інтерес представляють змішані цементи типів II, IV, V, проте такі цементи характеризуються сповільненими темпами наростання ранньої міцності, що не відповідає вимогам сучасного будівництва. Тому значний практичний інтерес представляє розроблення нового класу швидкотверднучих лужноактивованих клінкер-ефективних цементуючих матеріалів, який може забезпечити технічні, економічні та екологічні переваги в будівництві.

Згідно концепції Р. Aitcina підвищення міцності змішаних цементів досягається за рахунок хімічного та фізичного підходів. Хімічний підхід полягає у необхідності підвищення вмісту алітової фази та ступеня подрібнення, проте він себе вже вичерпав. Тому більш ефективним є фізичний підхід, що базується на оптимізації щільності упаковки частинок в'язучого за рахунок використання тонкодисперсних мінеральних наповнювачів та високоредакуючих суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу. За рахунок використання клінкер-ефективної композиційної системи створюється можливість отримання високофункціональних та самоущільнювальних бетонів, а із зменшенням розміру частинок до нанорівня створюється можливість переходу від звичайних бетонів до наномодифікованих композитів (Ю. М. Баженов, В. Калашніков, K. Sobolev, L. Czarneski, J. Jasiczak).

Основні принципи наномодифікування полягають у формуванні будівельних конгломератів багаторівневої (макро-, мезо-, мікро-, нано-) структури за принципами технологій «знизу-вверх» та «зверху-вниз», які базуються на введенні нанодобавок та нанокластерів (нанокремнезем, нанотрубки, спеціально синтезовані C-S-H зародки), а також їх поєднанні –

принцип синергія (М. Я. Бікбау, В. П. Кузьміна, О. А. Кучеренко, У. Д. Марущак, D. Stephan, E. Horszczaruk, P. Sikora). Особливе значення на даний час виділяється також золь-гель технології в напрямку синтезу нанокомпозитів C-S-H-PCE (J. Plank, V. Kanchanason).

Комплексне поєднання механо-хімічної активації, суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу з врахуванням електроповерхневих та контактноконденсаційних явищ створює нові можливості для вирішення проблеми підвищення ефективності композиційних цементуючих систем та довговічності бетонів на їх основі (В. Г. Батраков, І. В. Барабаш, В. М. Вировой, В. М. Дерев'янка, С. О. Кровяков, А. В. Мішутін, А. М. Плугін, А. А. Плугін, В. П. Сопов, С. М. Толмачев, В. В. Троян, Л. О. Шейніч, A. Neville). Концепція створення та застосування екозбалансованих наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів і наноінженерних композитів базується на багатомасштабному підході до оцінки властивостей матеріалів, процесів їх виробництва, складників, мікроструктури та ін. В той же час, властивості матеріалу разом з елементами споруд та їх габаритами закладають основи створення конструкційних систем з заданими властивостями в різних умовах експлуатації.

Аналіз відомих закономірностей синтезу міцності низькоемісійних цементуючих систем із заданими будівельно-технічними властивостями та узагальнення сучасного розвитку технології будівельного виробництва дають змогу висунути наукову гіпотезу про доцільність синергетичного поєднання тонкодисперсних мінеральних добавок різного речовинного та гранулометричного складів для створення технологічно-оптимізованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, які за рахунок лужної активації та наномодифікаторів дозволяють одержати низькоенергоємні клінкер-ефективні та наномодифіковані високофункціональні бетони, що забезпечують запроектований клас міцності та характеризуються покращеними показниками якості та довговічністю.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПРИНЦИПІВ КОМПОЗИЦІЙНОЇ ПОБУДОВИ ЕКО-ЕФЕКТИВНИХ ЦЕМЕНТІВ РІЗНОГО РЕЧОВИННОГО СКЛАДУ

2.1. Загальна структурно-логічна схема досліджень

Структура досліджень, пов'язаних з створенням наукових основ технології низькоенергоємних бетонів із заданими структурою та якостями, в тому числі з підвищеною довговічністю в різних умовах експлуатації, на основі композиційних цементів з високою ранньою міцністю охоплює міждисциплінарну область, яка включає будівельну галузь, економіку та охорону навколишнього середовища. Особливості складових проведення досліджень полягають у визначенні напрямків керування процесами структуроутворення композиційних цементів від нанорівня до мікро-, мезо- та макроструктури, а також кінетикою і механізмами всього спектру хімічних взаємодій в процесі їх лужної та сульфатної активації.

Наступним етапом в структурі досліджень є отримання комплексу експериментально-статистичних моделей технологічних та фізико-технічних показників лужно-сульфатноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та низькоенергоємних бетонів на їх основі, що кількісно характеризують комплексну синергетичну дію високодисперсних алюмосилікатних складників з бімодальною реакційно-хімічною поверхневою активністю та органічних модифікаторів у механізмі зростання їх ранньої та стандартної міцностей.

Важливою складовою досліджень є визначення критеріїв оцінки конкурентоспроможності розробок, широкомасштабного випуску композиційних цементів з високою ранньою міцністю, оцінювання витрат на виготовлення та застосування низькоенергоємних бетонів протягом всього життєвого циклу конструкцій, а також їх економічної ефективності.

Для досягнення мети та вирішення завдань розроблено структурно-логічну схему досліджень. Блок-схема досліджень (рис. 2.1) розкриває теоретичний аналіз властивостей цементуючих систем з лужною активацією та наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів для різних умов експлуатації з врахуванням структурних характеристик цементуючої матриці. На першому етапі для обґрунтування актуальності проблеми, пов'язаної з концепцією низьковуглецевого розвитку сектору цементу та бетону, проведено аналіз властивостей цементуючих систем з лужною активацією та наномодифікованих бетонів різного функціонального призначення.

Другий етап підпорядкований теоретичному та експериментальному обґрунтуванню принципів побудови еко-ефективних композиційних цементів різного речовинного складу шляхом визначення особливостей структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях та розроблення методологічних основ оцінювання їх поверхневої активності. На основі комплексного аналізу хімічних і фізичних властивостей основних мінеральних складників обґрунтовано принципи побудови еко-ефективних мікроструктурно-спроєктованих композиційних цементів. Основними факторами впливу в даній групі є гранулометричний склад, поверхнева активність складників композиційних цементів та їх пуцоланові властивості.

Третій етап розкриває особливості фізико-хімічних основ лужної та лужно-сульфатної активації композиційних портландцементних систем. На основі теоретичного аналізу закономірностей процесів структуроутворення в лужних цементуючих системах обґрунтовано механізм лужно-сульфатної активації композиційних портландцементів та встановлено фізико-хімічні основи регулювання процесів формування структури цементного каменю. Проведено дослідження комплексного впливу лужно-сульфатних активаторів та суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу на структуроутворення та міцність лужноактивованих композиційних цементуючих систем.

Четвертий етап передбачає розроблення лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю різного

функціонального призначення. Для підвищення швидкості тверднення клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих композиційних портландцементів в особливо ранньому віці (8-16 год) застосовано принципи модифікування цементного каменю на мікро- та наномасштабному рівнях і за методом «золь-гель» технології синтезовано нові прискорювачі на основі лужних нанокompatитів N-C-S-H-PCe. На основі цього розроблено лужноактивовані наномодифіковані пуцоланові сульфатостійкі цементи для різних умов експлуатації.

На п'ятому етапі роботи, з використанням сучасного підходу щодо методів проектування ефективних складів високофункціональних бетонів з врахуванням особливостей заповнювачів та органічних модифікаторів із застосуванням нанотехнологічного підходу розроблено клінкер-ефективні швидкотверднучі бетони, самоущільнювальні низькоенергоємні бетони та наноінженерні композити. Проведено дослідження показників технологічності, конструктивності та призначення наномодифікованих бетонів різного функціонального призначення.

Шостий етап дисертаційної роботи включає промислово-дослідний випуск лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та впровадження наномодифікованих бетонів на їх основі при монолітному будівництві масивних конструкцій, гідротехнічних і меліоративних об'єктів, що піддаються впливам різних агресивних середовищ, будівельних конструкцій з особливими вимогами; показана ефективність використання наноінженерного композиту для ремонту футеровки верхніх ступенів циклонних теплообмінників після дії екстремального абразивного середовища в умовах високих температур до 400°C; розроблені лужноактивовані багатокомпонентні цементи для високофункціональних штукатурних розчинів, що використовуються при відновлювальних і реставраційних роботах.

Проведено розрахунок економічного та екологічного ефектів, а також вартості лужноактивованих композиційних цементів та бетонів на їх основі.

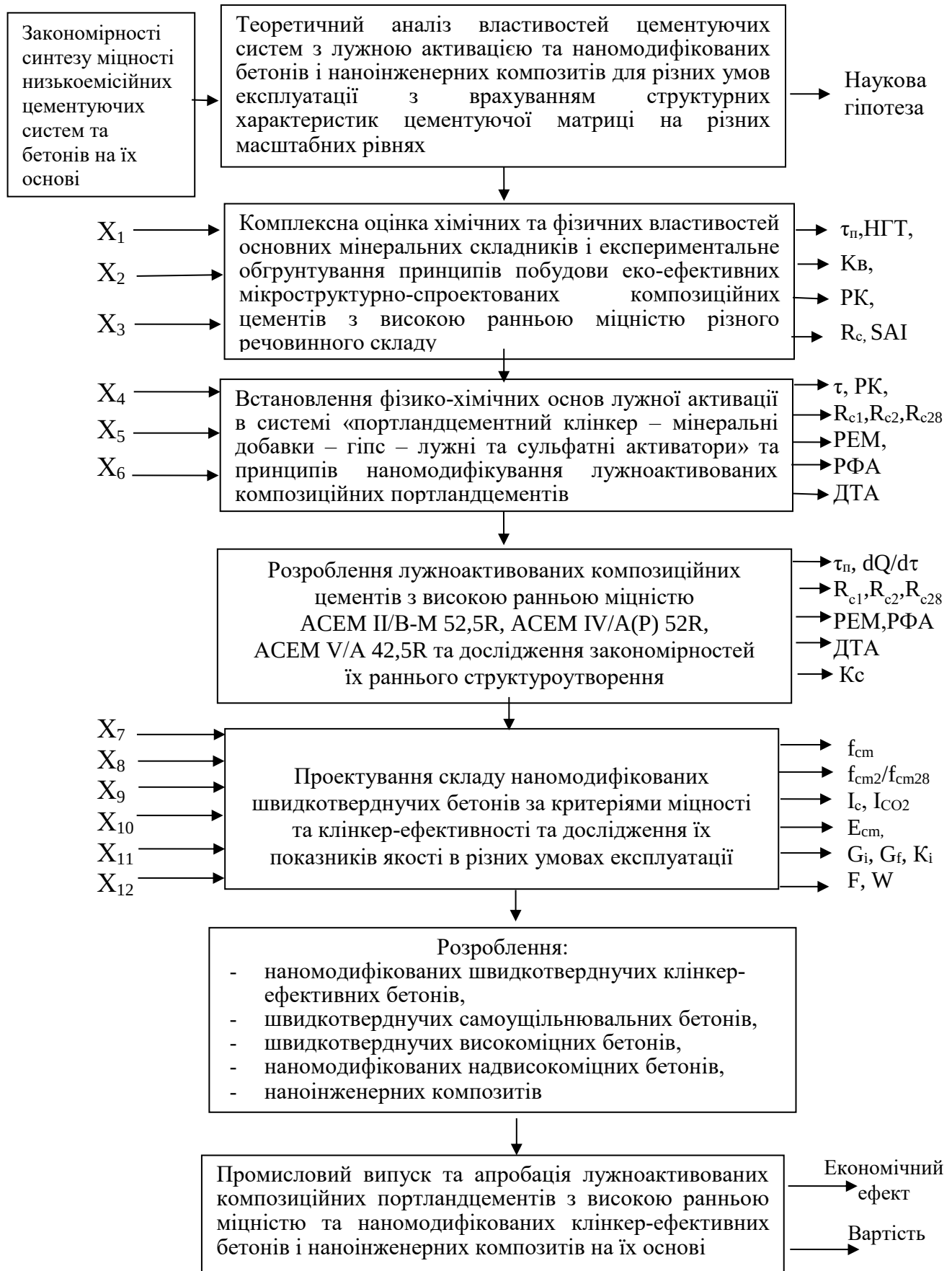


Рисунок 2.1 – Загальна блок-схема досліджень

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

X_1	– хімічний і мінералогічний склад основних складників цементів;
X_2	– дисперсність основних складників;
X_3	– пуцоланова активність мінеральних добавок;
$X_4, X_5,$	– кількість суперпластифікатора (PCE), лужно-сульфатного
X_6	активатора, нанодобавки;
X_7	– водо-цементне відношення, В/Ц;
X_8	– агресивне навколишнє середовище (сульфатне, магнезіальне);
X_9	– гранулометричний склад заповнювачів;
X_{10}	– тип та витрата цементу;
X_{11}	– клінкер-фактор;
X_{12}	– високі температури (до 400 ⁰ C);
τ_p, τ_k	– терміни початку та кінця тужавіння цементів, хв;
НГТ	– нормальна густота тіста;
K_v	– коефіцієнт водовідділення;
РК	– розплив конуса, мм;
$R_c, R_{зг}$	– границя міцності при стиску та згині цементу і цементуючих систем, МПа;
$dQ/d\tau$	– термодинамічні залежності швидкості гідратації цементу;
K_c	– коефіцієнт корозійної стійкості;
$f_{cm},$	– середня міцність бетону, МПа;
f_{cm2}/f_{cm28}	– показник питомої міцності;
E_{cm}	– модуль пружності бетону в проектному віці, ГПа;
G_i, G_f, K_i	– питомі енерговитрати, Дж/м ² та в'язкість руйнування МПа·м ^{1/2} ;
I_{CO2}	– CO ₂ – інтенсивність, кгCO ₂ /(м ³ ·МПа);
$I_{кл}$	– ефективність клінкеру в бетоні, кг клінкеру/(м ³ ·МПа);
F, W	– морозостійкість, водонепроникність;
РФА, ДТА	– рентгенофазовий аналіз, термогравіметрія,
РЕМ	растрова електронна мікроскопія.

2.2. Розроблення методологічних основ дослідження поверхневої активності цементуючих матеріалів

На сучасному етапі конструкційні матеріали нового покоління розглядаються як єдина керована система, вдосконалення якої вимагає подальшого розвитку теоретичних основ цілого ряду явищ при утворенні цементного каменю, особливо таких, що базуються на розкритті закономірностей конденсації мінеральних речовин з врахуванням їх енергетичного стану, генезису продуктів гідратації та поверхневих явищ в композиційній цементуючій системі, а також процесів самоорганізації структури будівельних композитів [18, 52, 132, 137, 145]. З цих позицій системи мінеральних в'язучих речовин розглядаються як такі, що мають за рахунок нестабільного стану надлишкову енергію, яка виявляється при конденсації та твердненні. В. Д. Глуховський, Р. Ф. Рунова [26, 98] виділяють контактно-конденсаційні явища при твердненні мінеральних систем, які визначаються ефектом впорядкування структури, що залежить від надлишкової вільної енергії речовини та її структури (аморфна, субмікрокристалічна, нестабільна, кристалічна). Виявлені закономірності даного явища послужили основою для розробки силікатних та композиційних матеріалів контактного тверднення.

На основі теорії електрогетерогенного тверднення А. М. Плутіним, А. А. Плутіним зі співавторами [49, 92] розглянуті контакти між протилежно зарядженими поверхнями кристалогідратів. При описі таких елементарних процесів особлива увага приділяється утворенню початкового реакційного шару на поверхні мінералів, а також поверхневого диспергування цементних частинок у воді замішування з подальшим зародкоутворенням та латеральним електроповерхневим відштовхуванням.

Це свідчить, що в дисперсних системах саме поверхневі явища визначають механізми процесів раннього структуроутворення цементуючих матеріалів, які базуються на дослідженні їх структурно-фазового стану на різних функціональних рівнях та є основою будівельного матеріалознавства,

фізичної хімії силікатів. Особливістю цих досліджень є виявлення структуроутворюючих закономірностей та хімічного модифікування цементуючих систем, які можуть послужили теоретичною основою для розкриття більш широких можливостей багатокomпонентних цементуючих систем (композиційних та пуцоланових) при розробленні високофункціональних бетонів нового покоління. У зв'язку з цим, слід провести комплексну оцінку впливу дисперсності на поверхневу та пуцоланову активність цементуючих матеріалів, а також на фізичні властивості цементів загальнобудівельного призначення.

Основною характеристикою порошкоподібних мінеральних добавок та цементів є дисперсність, яка визначається ситовим аналізом, питомою поверхнею ($S_{\text{пит}}$) та зерновим (гранулометричним) складом. Ступінь дисперсності в значній мірі визначає фізико-хімічні властивості порошкоподібних матеріалів, особливо цементів, та оцінюється за величиною поверхні, що виражається в $\text{см}^2/\text{см}^3$ або $\text{см}^2/\text{г}$. Показник питомої поверхні характеризує дисперсність мінеральних добавок та цементів і залежить від розміру і форми частинок, морфології їх поверхні. При збільшенні розміру частинок та зменшенні ступеня розвитку їх поверхні величина зменшується. Більша частина поверхні цементів зумовлена найдрібнішими частинками, тому їх кількісне співвідношення визначає реакційну здатність у ранній період гідратації.

Питому поверхню дисперсних мінеральних добавок та цементів, як правило, визначають методом повітропроникності (метод Блейна) згідно ДСТУ Б EN 196-6:2019. Така характеристика зручна в цементній практиці та виробничій технології тим, що ступінь дисперсності (подрібнення) може бути виражена однією величиною. Якщо умовно припустити, що всі частинки мають однаковий розмір і кулясту форму, то можна визначити величину питомої поверхні $S_{\text{пит}}$:

$$S_{\text{пит}} = \frac{n \cdot S_b}{n \cdot V} = \frac{n \cdot \pi \cdot \delta_{cp}^2}{n \cdot \pi \cdot \delta_{cp}^3 / 6} = \frac{6}{\delta_{cp}}, \text{ см}^2 / \text{см}^3 \quad (2.1)$$

де n – число частинок, а S_b і V відповідно зовнішня поверхня та об'єм частинок, що мають діаметр d_{cp} .

Звідси можна обчислити середній діаметр частинок порошку d_{cp} :

$$d_{cp} = \frac{6}{S}, \text{ де } S \text{ в } \text{см}^2 / \text{см}^3 \quad (2.2)$$

При оцінюванні технологічних властивостей порошкоподібних цементуючих складників величина питомої поверхні складових їх частинок має в ряді випадків вирішальне значення. Доведено, що міцність цементів у перші терміни твердіння тим більша, чим більша їх питома поверхня. Тому в ряді випадків ступінь дисперсності порошків цементів характеризується величиною питомої поверхні. Цей показник також визначає взаємодію цих матеріалів з зовнішнім середовищем при різних хемосорбційних процесах. Ця величина в свою чергу є головним показником, що характеризує енергетичну витрату на подрібнення [241].

Основним параметром для опису тонкості цементу (особливо з погляду на те, яка буде його реакційність у ранній період) є питома площа поверхні, величина якої за Блейном для звичайного портландцементу коливається в межах 300–500 м²/кг [119]. В той же час, питома поверхня цементного порошку недостатньо свідчить про розмір найбільших частинок або ширину розподілу розміру частинок, хоча такі параметри впливають на реологію цементу при заданому водо-цементному відношенні та визначають ступінь гідратації і розвиток міцності протягом тривалого періоду твердіння.

Дисперсність (ступінь дисперсності) речовини є обернено пропорційна до розміру частинок (d) і описується як відношення поверхні розділу фаз (A) до об'єму (V) або до маси (m), тобто $S=A/V$ або $S=A/m$, при цьому дані характеристики взаємозв'язані між собою, а для частинок сферичної форми з діаметром d ступінь дисперсності $A/V = 6/d$. Як видно з рис. 2.2, а, дисперсність матеріалу різко зростає в нанодіапазоні, зокрема при зменшенні розмірів частинок від 1 мкм до 100 та 10 нм співвідношення A/V зростає відповідно в 10 та 100 раз. Поверхня питома ($S_{пит}$) може бути розрахована з досліджень

розподілу за розмірами частинок з врахуванням того, що частинки є сферичними та не пористими, згідно наступного рівняння [167]:

$$S_{\text{пит}} = \frac{6 \sum \frac{V_i}{d_i}}{\rho \sum V_i} = \frac{6}{\rho D[3,2]} \quad (2.3)$$

де V_i - об'єм відносно i -того розміру з середнім діаметром d_i ,

ρ – густина, г/см³,

$D[3;2]$ - відповідає середньому діаметру частинок за питомою поверхнею (мкм).

На основі даної формули створюється можливість для розрахунку залежності $S_{\text{пит}}$ від розміру частинок цементу (рис. 2.2, б). Гетерогенність дисперсних систем, наявність в них декількох фаз, пов'язана з існуванням розділу границі між фазами та особливими властивостями речовини на цій границі. Поверхневі явища на такій границі призводять до появи якісно нових властивостей дисперсної системи, при цьому чим більші поверхні розділу фаз, тим більший вклад поверхневих явищ у властивості цементуючих систем.

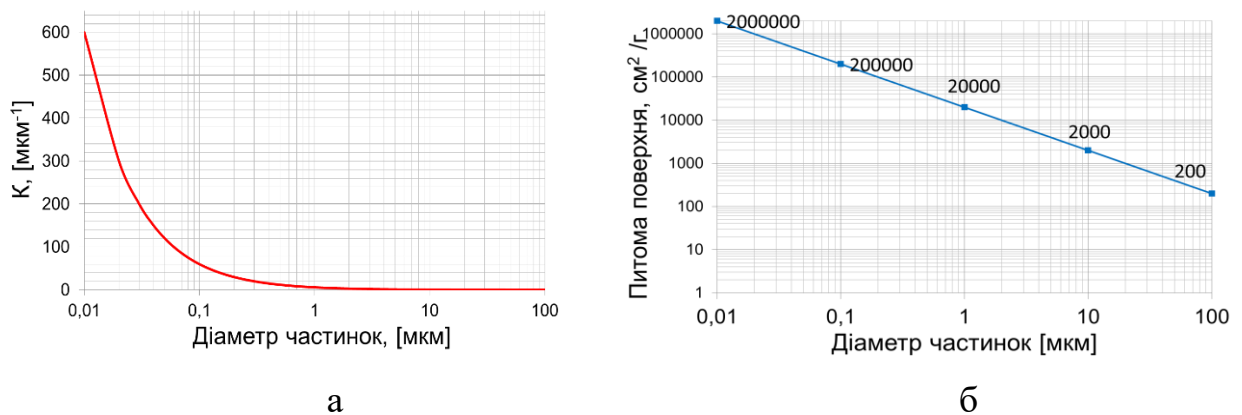


Рисунок 2.2 – Залежність дисперсності A/V (а) та питомої поверхні (б) від розміру частинок порошкоподібного матеріалу

Роль поверхневих явищ, що пов'язана з відмінностями в стані атомів, іонів та молекул на поверхні, переважає та сильно зростає, якщо розміри частинок матеріалу знаходяться в нанодіпазоні 100...1 нм. Об'ємну частку меж розділення можна оцінити за формулою [51]:

$$\Delta V_{\text{гр}} = 1 - \left[\frac{d-s}{d} \right]^3 \quad (2.4)$$

де s – товщина меж розділення (близько 1 нм),

d – діаметр частинки.

Звідси витікає, що зі зменшенням діаметра частинок від 1,0 мкм до 100 та 10 нм об'ємна частка міжзернової компоненти (границь розділу) зростає від 0,29 до 2,97 та 27,1%, тобто збільшується відповідно в 10,24 та 93,45 разів. У нанорозмірних частинках поверхневі атоми мають властивості, відмінні від об'ємних, оскільки вони координовані з сусідніми атомами інакше, ніж в об'ємі. Тому на поверхні може відбуватись створення іншого порядку в розташуванні атомів. У наносистемах проявляється зміна термодинамічного стану і поява одночасно квантово-розмірних ефектів, що створюють можливість тунелювання через потенційні бар'єри. В той же час, значна надлишкова поверхнева енергія, яка пов'язана з високорозвинutoю поверхнею розділу фаз, може призвести до системної нестабільності, протіканню в них самодовільних процесів зменшення дисперсності з об'єднанням частинок у агрегати [19, 51].

На даний час для характеристики порошків цементу також застосовується методика вимірювання розподілу частинок за розмірами (Particle Size Distribution - PSD), яка широко використовується цементним співтовариством для поточного визначення дисперсності цементуючих матеріалів. Тому важливими є виявлення та вивчення факторів, що суттєво впливають на визначення PSD в порошку цементу за допомогою лазерної гранулометрії [259]. Композиційні портландцементи складаються з тонкоподрібнених частинок клінкеру, мінеральних добавок та гіпсу. Визначення окремого PSD цих складників є надзвичайно важливим для прогнозування властивостей цементів.

Для точного визначення гранулометричного складу дрібнодисперсних мінеральних добавок та цементів, а саме розподілу розмірів частинок за об'ємом використовується метод динамічного розсіювання світла - лазерна дифракція. Згідно цього методу за теорією світлорозсіювання Мі з використанням моделі сфери еквівалентного об'єму проводиться розрахунок розподілу частинок за об'ємом. В даній роботі для визначення розміру

частинок дрібнодисперсних матеріалів методом лазерної дифракції використовувався прилад останнього покоління Mastersizer 3000 (виробник Malvern, Великобританія) - сучасний високотехнологічний аналізатор розміру частинок, що дозволяє вимірювати частинки розміром від 100 нм до 3,5 мм.

Гранулометричний склад порошків включає інтегральний та диференційний розподіли розмірів частинок за об'ємом, слід також виділити такі важливі параметри як середній розмір частинок за об'ємом $D[4;3]$ та за питомою поверхнею $D[3;2]$. Так, гранулометричний склад портландцементу СЕМ І 42,5R (рис. 2.3, а) характеризується вмістом фракцій за об'ємом $D_v(10)$, $D_v(50)$ та $D_v(90)$ відповідно при 2,76, 18,1 та 56,5 мкм, середніми діаметрами за об'ємом $D[4;3]=24,8$ мкм і питомою поверхнею $D[3;2]=5,21$ мкм. Звідси видно, що розподіли частинок за об'ємом та питомою поверхнею значно відрізняються; при цьому розподіл розмірів частинок за об'ємом не дає істинної картини відносно розподілу частинок за питомою поверхнею, яка в більшій мірі характеризує їх поверхневу енергію. Тому з метою оцінювання розподілу розмірів частинок цементуючих матеріалів за питомою поверхнею на основі даних лазерної дифракційної гранулометрії цементних матеріалів згідно методики [113, 173, 189, 284, 308], розробленої під керівництвом М.А. Саницького, проведено розрахунки коефіцієнту диференційного розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею K_{isa} (coefficient of incremental surface area). Даний коефіцієнт визначається як добуток відношення A/V (площа поверхні частинок до їх об'єму, мкм^{-1}) на вміст фракцій матеріалу за об'ємом на основі даних лазерної гранулометрії:

$$K_{isa} = \frac{A}{V} \cdot \omega_i [\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}] \quad (2.5)$$

де ω_i - вміст i -тої фракції, об. %.

На рис. 2.3, б наведено гранулометричний склад за питомою поверхнею для портландцементу СЕМ І. Звідси видно, що на диференційній кривій СЕМ І проявляються два максимуми коефіцієнту поверхневої активності ($K_{isa}=4,50 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$ та $K_{isa}=3,05 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$) з розмірами частинок відповідно 0,32 та 2,8 мкм. Згідно кривої інтегрального розподілу за питомою поверхнею СЕМ І вклад

частинок розміром менше 1,0 мкм у сумарну поверхню складає 50%, хоча їх вміст за об'ємом рівний всього 5,85%.

В процесах раннього структуроутворення розмір цементних частинок має визначальний вплив на швидкість гідратації в'язучих, так як реакційна здатність тонкодисперсних частинок значно більша порівняно з грубодисперсними, крупнішими зернами. Згідно [167], частинки діаметром 1,0 мкм повністю реагуватимуть приблизно за 1 добу, тоді як частинки діаметром 10 мкм повністю реагуватимуть приблизно за 1 місяць, а частинки розміром більше 50 мкм, ймовірно, ніколи не реагуватимуть повністю, навіть якщо є достатня кількість води.

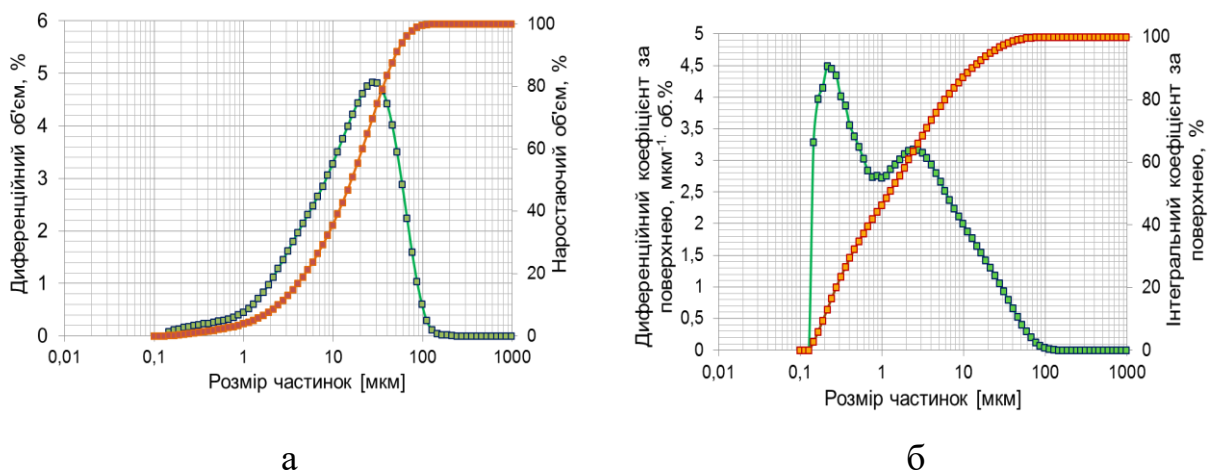


Рисунок 2.3 – Гранулометричний склад портландцементу СЕМ І 42,5R за об'ємом (а) та питомою поверхнею (б)

Аналіз дисперсності цементуючих матеріалів та їх поверхневої активності залежно від розподілу розмірів частинок за об'ємом та питомою поверхнею свідчить, що реакційно-хімічна активність мінеральних складників відповідає рівню їх надлишкової поверхневої енергії, зокрема фракції із вищою поверхневою активністю більшою мірою сприятимуть прискоренню процесів раннього структуроутворення порівняно з фракціями нижчої активності.

Відомо [118, 232], що дисперсність за питомою поверхнею гідратованих цементних частинок значно збільшується порівняно з вихідним цементним порошком, оскільки основним продуктом гідратації цементу є частинки колоїдного ступеня дисперсності С-S-H-фаз. Характеристики

гранулометричного складу портландцементу СЕМ І та продуктів його гідратації після диспергації ультразвуком наведені в табл. 2.1. Звідси видно, що геометрична поверхня продуктів гідратації збільшується в 4 рази порівняно з вихідним цементом.

Таблиця 2.1

Характеристика фракційного складу портландцементу СЕМ І та продуктів його гідратації

Показник	Геометрична поверхня, м ² /кг	<10 мкм, %	<20 мкм, %	<60 мкм, %	D ₅₀ , мкм	D ₉₀ , мкм	D ₉₇ , мкм
Портланд-цемент	708,7	41,93	55,44	95,78	12,68	45,90	64,11
Продукти гідратації	2926,8	97,27	99,97	100,00	3,27	9,30	12,06

З іншої сторони, після витримування портландцементу СЕМ І в суспензії цемент:вода = 1:10 через 1 добу з подальшою диспергацією ультразвуком середні діаметри за об'ємом та питомою поверхнею збільшуються відповідно до $D[4;3]=39,5$ мкм та $D[3;2]=16,0$ мкм, тобто в суспензії за рахунок коагуляції ультрадисперсних частинок колоїдного ступеню дисперсності відбуваються процеси їх об'єднання у агрегати. Характерно, що в присутності добавки 1,0 мас.% РСЕ середні діаметри знижуються відповідно до $D[4;3]=28,5$ мкм та $D[3;2]=12,9$ мкм, тобто процеси коагуляції частинок на ранній стадії структуроутворення зменшуються, що може сприяти формуванню більш щільної мікроструктури модифікованого цементного каменю.

Згідно [52, 98], для утворення каменеподібного тіла на основі продуктів гідратації необхідно створити водостійкі плівкові контакти, які внаслідок електроповерхневих явищ спонтанно формують контактну-конденсаційні структури. Тому для синтезу міцності багатокомпонентного цементного каменю необхідно забезпечити стиснуті умови тверднення, а також дослідити вплив В/Ц на реологічні властивості, раннє структуроутворення системи «цемент – вода».

У зв'язку з цим, проведено розрахунок товщини плівки води на поверхні

частинок цементуючої системи в залежності від її питомої поверхні та водопотреби. Згідно ряду моделей приймається, що на поверхні зерен цементу створюється неперервна плівка води. Для визначення товщини такої плівки в першому наближенні запропонована формула [232]:

$$d = 2 \cdot 10^3 \frac{B/C - 0,12}{S_{\text{пит}}} \quad (2.6)$$

де d – відстань між частинками (зернами), мкм

B/C – водоцементне відношення,

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня, $\text{м}^2/\text{кг}$

0,12 – умовна кількість води у вільному (міжзерновому) просторі тіста.

З використанням методу математичного моделювання на основі даної формули проведено розрахунок відстаней між частинками. Змінними факторами оптимізації вибрано питому поверхню (діапазони зміни 300...500 $\text{м}^2/\text{кг}$ та 600...1200 $\text{м}^2/\text{кг}$) та водоцементне відношення (діапазони 0,2...0,3 та 0,3...0,5). Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту представлені в табл. 2.2.

Функціями відгуку прийнято відстань між частинками (Y_d , мкм), яка змінюється залежно від дисперсності та B/C .

$Y(d_{11})$ - відстань між частинками (мкм) при зміні діапазону питомої поверхні - 300...500 $\text{м}^2/\text{кг}$ та B/C - 0,20...0,30;

$Y(d_{12})$ - відстань між частинками (мкм) при зміні діапазону питомої поверхні - 300...500 $\text{м}^2/\text{кг}$ та B/C - 0,30...0,50;

$Y(d_{21})$ - відстань між частинками (мкм) при зміні діапазону питомої поверхні - 600...1200 $\text{м}^2/\text{кг}$ та B/C - 0,20...0,30;

$Y(d_{22})$ - відстань між частинками (мкм) при зміні діапазону питомої поверхні - 600...1200 $\text{м}^2/\text{кг}$ та B/C - 0,30...0,50.

У результаті отримана математична модель у вигляді рівнянь регресії:

$$Y(d_{11}) = 0,64 - 0,17_1X_1 + 0,26X_2 + 0,04X_1^2 + X_2^2 - 0,06X_{12}^2 \quad (2.7)$$

$$Y(d_{12}) = 0,27 - 0,11_1X_1 + 0,12X_2 + 0,03X_1^2 + X_2^2 - 0,04X_{12}^2 \quad (2.8)$$

$$Y(d_{21}) = 1,2 - 0,37_1X_1 + 0,51X_2 + 0,21X_1^2 + 0,12X_2^2 - 0,12X_{12}^2 \quad (2.9)$$

$$Y(d_{22}) = 0,61 - 0,23_1X_1 + 0,24X_2 + 0,07X_1^2 + X_2^2 - 0,08X_{12}^2 \quad (2.10)$$

Таблиця 2.2

Матриця планування і результати розрахунку відстаней між частинками цементуючої системи

№ з/п	Матриця планування		Матриця планування в натуральних значеннях				Відстань між частинками, мкм			
	X ₁	X ₂	S _{пит} , м ² /кг в межах		В/Ц в межах		d ₁₁	d ₁₂	d ₂₁	d ₂₂
			S _{пит1}	S _{пит2}	В/Ц ₁	В/Ц ₂				
1	-1	-1	300	600	0,20	0,30	0,53	1,2	0,26	0,60
2	-1	0	400	900	0,20	0,30	0,40	0,9	0,17	0,40
3	-1	+1	500	1200	0,20	0,30	0,32	0,72	0,13	0,30
4	0	-1	300	600	0,25	0,40	0,86	1,86	0,43	0,93
5	0	0	400	900	0,25	0,40	0,65	1,40	0,28	0,62
6	0	+1	500	1200	0,25	0,40	0,52	1,12	0,21	0,46
7	+1	-1	300	600	0,30	0,50	1,20	2,53	0,60	1,26
8	+1	0	400	900	0,30	0,50	0,90	1,90	0,40	0,84
9	+1	+1	500	1200	0,30	0,50	0,72	1,52	0,30	0,63

Аналізом вказаних моделей встановлено, що для цементуючої системи з питомою поверхнею, яка збільшується від 300 до 500 м²/кг, при В/Ц=0,30 відстань між частинками зменшується від 1,20 до 0,72 мкм. В той же час, при збільшенні В/Ц до 0,50 досягається найбільша товщина плівки води (d₁₂=2,53 мкм) на цементних зернах, що призводить до водовідділення та седиментації цементуючої системи. Висока щільність упаковки зерен (d₁₂=0,53 мкм) в даній системі досягається при В/Ц=0,20. При збільшенні дисперсності системи до S_{пит}= 600 м²/кг та В/Ц від 0,30 до 0,50 відстань між частинками зростає від 0,60 до 1,26 мкм, а при підвищенні дисперсності частинок до 1200 м²/кг відстань між ними змінюється в межах 0,30...0,63 мкм.

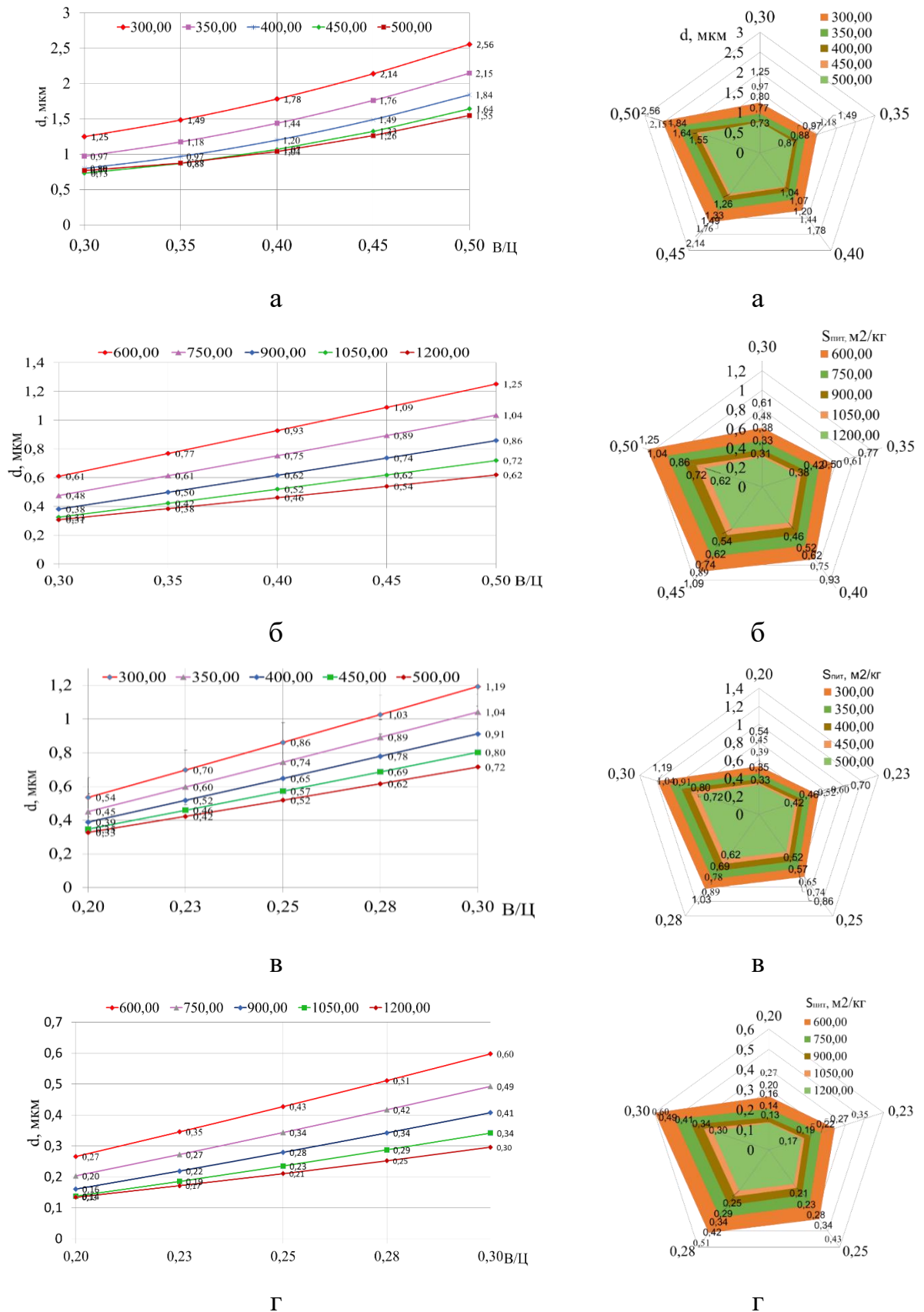


Рисунок 2.4 – Ізолінії зміни відстані між частинками в цементуючій системі при: а – $V/C=0,3-0,5$, $S_{\text{пнт}}=300-500 \text{ м}^2/\text{кг}$; б – $V/C=0,3-0,5$, $S_{\text{пнт}}=600-1200 \text{ м}^2/\text{кг}$; в – $V/C=0,2-0,3$, $S_{\text{пнт}}=300-500 \text{ м}^2/\text{кг}$; г – $V/C=0,2-0,3$, $S_{\text{пнт}}=600-1200 \text{ м}^2/\text{кг}$

Найщільніша упаковка зерен ($d_2=0,12$ мкм) цементуючої системи досягається при найбільшій дисперсності ($S_{\text{пит}}=1200$ м²/кг) та низькому вмісті води ($V/\text{Ц}=0,20$). Разом з тим, при цьому молекули води знаходяться в квазітвердому стані і така система не забезпечує необхідну пластичність цементного тіста, що визначає необхідність введення суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу (PCE). Так, для цементуючої системи №9 ($S_{\text{пит}}=500$ м²/кг, $V/\text{Ц}=0,50$; $d_{22}=1,52$ мкм) розплив конуса Віка складає 130 мм. В той же час при введенні 1,0 мас.% PCE для систем з меншою водопотребою до цементуючої системи №3 ($S_{\text{пит}}=500$ м²/кг, $V/\text{Ц}=0,20$; $d_{22}=0,72$ мкм) та №9 ($S_{\text{пит}}=500$ м²/кг, $V/\text{Ц}=0,30$; $d_{22}=0,72$ мкм) розплив конуса Віка зростає відповідно до 170 та 270 мм. Звідси витікає, що за рахунок застосування високоредакуючих суперпластифікаторів нового покоління при гранично низькому значенні $V/\text{Ц} \leq 0,20$ за рахунок щільної упаковки зерен ($d \leq 0,72$ мкм) забезпечуються стиснуті умови тверднення і створюється можливість отримання високопластичних низькопористих цементуючих систем.

Отже, розподіл частинок за розміром є критично важливим для контролю швидкості гідратаційної взаємодії в цементуючих системах, а також має визначальне значення в процесі структуроутворення та набирання міцності цементу. При цьому для забезпечення необхідної міцності цементів різних видів у стандартні терміни тверднення необхідно керувати вмістом тонкодисперсної фракції цементного порошку, так як це може призвести до підвищеної водопотреби та нерегульованого швидкого тужавіння гідравлічного в'язучого. У цьому плані розроблена методологія оцінювання поверхневих явищ у композиційних цементах на основі їх гранулометричного складу сприяє формуванню направленого різномасштабного підходу для вибору основних складників, які визначають структурно-фазовий стан цементуючої системи при створенні високоефективних будівельних композитів.

2.3. Вплив хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів на фізичні властивості основних складників композиційних цементів

Для встановлення загальних закономірностей впливу складу, структурних і морфологічних особливостей складових композиційних цементів на формування фазового складу цементного каменю та його властивості досліджено вплив цих факторів в межах багатокomпонентних цементуючих систем. Вибір об'єктів досліджень обумовлений наведеними вище даними про взаємозв'язок гідратаційної активності мінеральних в'язучих речовин та кристалохімічних особливостей їх структури, а також необхідністю вивчення процесів формування структури цементного каменю в широкому діапазоні компонентного складу, що зумовлено відомими закономірностями композиційної побудови портландцементних в'язучих. При цьому комплексна оцінка хімічного та гранулометричного складів базується на фундаментальних дослідженнях в системі $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, які розкривають природу гідратаційної активності мінеральних складників, їх структурних елементів, а також принципів, що визначають ефекти їх поверхневої активності, хімічної взаємодії та ефект наповнювача [103, 118, 119].

Композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю розробляли з використанням портландцементного клінкеру ПрАТ «Івано-Франківськцемент», хімічний і мінералогічний склади якого наведені в табл. 2.3. Портландцементний клінкер характеризується високою активністю (52-54 МПа), яка в значній мірі визначається сировинною базою для його виробництва (мергель-натурал), легким спіканням суміші з утворенням алітової фази у вигляді переважної кількості дрібних кристалів розміром 15-20 мкм з тонкорозподіленої матриці клінкерних фаз C_3A і C_4AF , що створює можливість одержання композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Для розроблення композиційних портландцементів та дослідження

багатокомпонентних цементуючих систем використовували мінеральні добавки різного речовинного складу.

Таблиця 2.3

Хімічний і мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Хімічний склад	мас.%	Мінералогічний склад	мас.%
CaO	66,69	C ₃ S	60,91
SiO ₂	20,84	C ₂ S	13,62
Al ₂ O ₃	5,12	C ₃ A	6,39
Fe ₂ O ₃	3,99	C ₄ AF	12,57
MgO	0,78	CaO _в	2,14
SO ₃	0,87	Рідка фаза	26,29
R ₂ O	0,78	-	-

В якості основного мінерального складника гідравлічної дії застосовано гранульовані доменні шлаки (ГДШ) підприємств: ВАТ “Арселор Мітал”, “ММК ім. Ілліча”, “Екран-Сервіс”, “Восток-Ресурс”, хімічний склад яких наведений у табл. 2.4. За даним хімічним складом ГДШ відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-302:2014 і відноситься до основних. ГДШ ПАТ “Арселор Мітал” Криворізького гірничо-металургійного комбінату характеризується найменшим вмістом CaO і близький до нейтральних. За коефіцієнтом якості ($K=1,33 \dots 1,45$) досліджувані ГДШ відносяться до малоактивних. Проведеними випробуваннями згідно з ДСТУ Б EN 196-1:2015 встановлено, що найвищою активністю ($R_{c28}=18,2$ МПа) характеризується ГДШ ПАТ “Арселор Мітал” ($A_{008}=19,4$ %). В той же час, міцність ГДШ інших підприємств є нижчою в 1,4-2,0 рази. Для стандартного цементно-піщаного розчину (50% ПЦ І-500+50% ГДШ) границя міцності на стиск через 7 та 28 діб складає відповідно 18,0 та 36,7 МПа. За показником активності згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 (EN 15167-1:2006) ГДШ “Арселор Мітал” належить до третього класу (72 %).

Хімічний склад гранульованого доменного шлаку

Вміст оксидів, %	“Арселор Мітал” (1)	“ММК ім. Ілліча” (2)	“Екран- Сервіс” (3)	“Восток- Ресурс” (4)
SiO ₂	41,30	40,69	38,64	40,46
Al ₂ O ₃	6,25	6,64	5,39	5,97
Fe ₂ O ₃	0,81	0,54	1,30	0,50
CaO	44,11	44,76	46,39	46,28
MgO	4,65	4,75	4,31	4,59
SO ₃	1,43	1,26	2,21	1,07
K ₂ O	0,31	0,33	0,29	0,30
Na ₂ O	0,50	0,42	0,64	0,36
M _{осн.}	1,02	1,04	1,15	1,09
M _{акт.}	0,15	0,16	0,14	0,14
K _{якості}	1,33	1,38	1,45	1,40

Як мінеральний складник пуцоланічної дії використано цеолітовий туф Сокирницького родовища, основним мінералом якого є клиноптилоліт (Na, K)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂·24H₂O. Дослідженнями хімічного складу встановлено, що загальний вміст лугів становить 4,41 мас. % (Na₂O=1,62; K₂O=2,89) та відповідає вимогам (< 5,0 мас. %). Показник катіонообмінної здатності складає близько 483,2 мекв/100 г. Висока питома поверхня пор і об'єм мікропор по відношенню до їх загального об'єму свідчать про тонку капілярну структуру пор (радіус понад 1 мкм). Для цеолітового туфу характерна дрібна структура із значною кількістю мікропор, про що свідчить висока загальна пористість - 24,78%; це також підтверджується підвищеною питомою поверхнею за ВЕТ - 7,38 м²/г. Найбільший об'єм (0,0137-0,0140 см³/г) займають пори діаметром 80...100 нм; в той же час, для нанопор розміром 2...10 нм об'єм становить 0,0017-0,0018 см³/г; об'єм - 0,0015-0,0037 см³/г відповідає крупним порам (200...400 мкм).

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 2.5), мінеральними фазами цеолітового туфу є клиноптилоліт (CP) (d/n=0,424; 0,334; 0,245; 0,228 нм), кварц (Q), гідрослюда (d/n=0,98; 0,492; 0,297; 0,288; 0,257 нм), польові шпати типу плагіоклазів (d/n=0,402; 0,320; 0,290; 0,257 нм), кальцит (Cc) (d/n=0,303; 0,208; 0,191 нм).

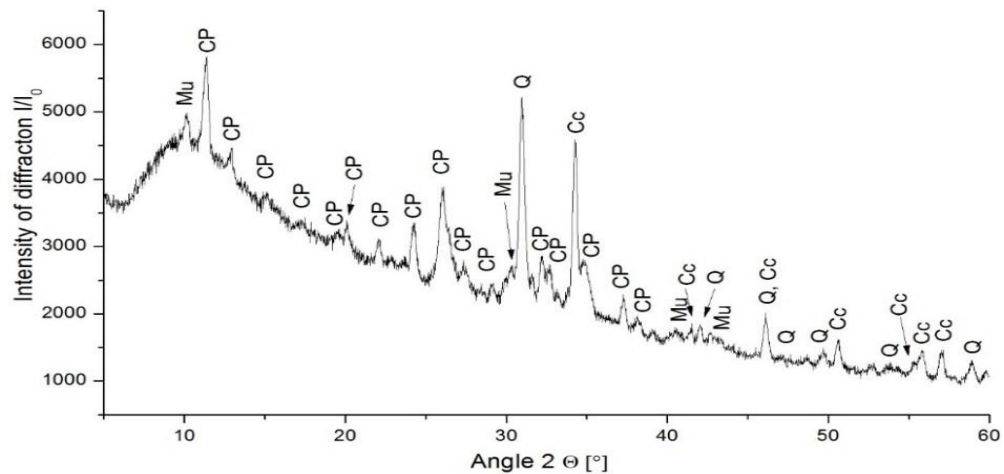


Рисунок 2.5 – Мінералогічний склад цеоліту (якісний аналіз):

CP – клиноптилоліт, Q – кварц, Сс – кальцит і Mu – мусковіт

Природний цеоліт Сокирницького родовища характеризуються вмістом клиноптилоліту 62 мас.%, що дозволяє його застосування в якості мінеральної добавки до складу композиційних портландцементів. В той же час, в цеолітовому туфі присутні інші мінерали (польовий шпат, кальцит та кварц). Згідно з даними термогравіметричного аналізу, дегідратація клиноптилоліту відбувається в температурному інтервалі 600-800 °С, в.п.п.=12%, вміст кальциту складає 11,3 %. Для клиноптилоліту характерні дрібнокристалічні агрегати, які складаються з лускоподібних кристалів розміром 0,5...1 мкм.

На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» з використанням сучасної технології помелу в замкненому циклі в кульових млинах з сепараторами останнього покоління проведено помел з одночасним підсушуванням цеолітового туфу з одержанням тонкодисперсного ($S_{\text{пит}}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$) та високодисперсного ($S_{\text{пит}}=1200 \text{ м}^2/\text{кг}$) цеолітів. Технологічно одержаний високодисперсний цеоліт віднесено до класу суперцеоліту (СЦ), який застосовано для досліджень полімінеральних композиційних цементуючих систем та розроблення мультимодальних композиційних цементів різних видів. В якості штучної високоактивної мінеральної добавки пуцоланічної дії застосовано також активний мікрокремнезем Elkem Microsilica Grade 940-U (вміст SiO_2 – 92,3 мас.%, $S_{\text{пит}}=1500 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Для розроблення декоративних цементів, а також досліджень полімінеральних систем застосовано метакаолін $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ТЗОВ "НЕОБА").

Високоактивний метакаолін характеризується підвищеним вмістом оксидів кремнію і алюмінію та володіє підвищеною здатністю до зв'язування кальцію гідроксиду з одночасним утворенням гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію.

Для дослідження полімінеральних цементуючих систем та виготовлення портландцементів різних типів використано карбонатну мінеральну добавку - високоякісний вапняк Дубівецького родовища (вміст CaCO_3 – 95 мас.%). Встановлено, що вапняк за вмістом загального органічного вуглецю (ТОС), при визначенні згідно EN 13639, відповідає критерію LL (не більше 0,20 мас. % згідно ДСТУ EN 197-1). Хімічний склад добавок пуцоланічної дії та карбонатного мікронаповнювача показано на рис. 2.6.

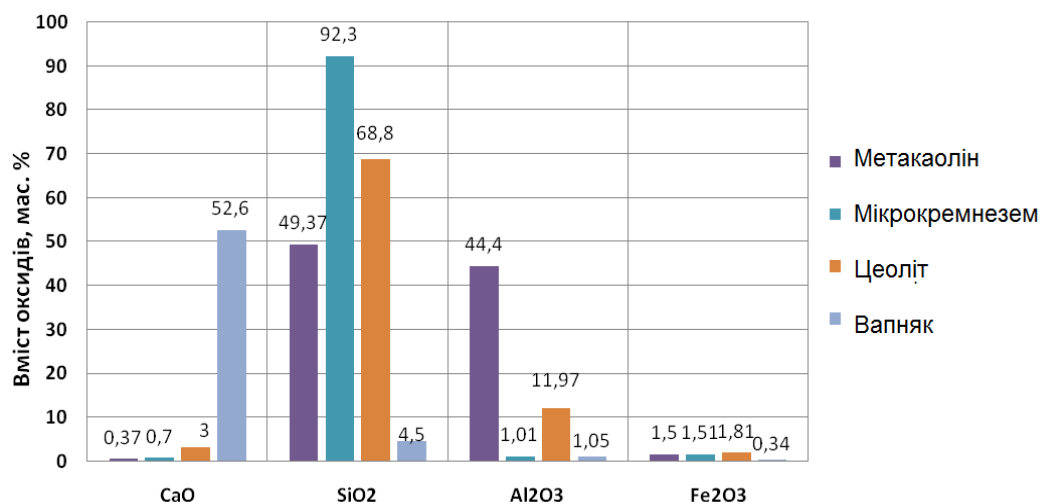


Рисунок 2.6 – Хімічний склад добавок пуцоланічної дії та карбонатного мікронаповнювача

В якості активного мінерального складника і мікронаповнювача, застосовано золу-винесення Бурштинської ТЕС різного гранулометричного складу (ЗВ-1 та ЗВ-2). Вміст основних оксидів (мас.% SiO_2 – 53,18, Al_2O_3 – 24,08, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 3,18, SO_3 – 1,02) за хімічним складом визначає активність золи-винесення.

Для розроблення композиційних цементів з високою ранньою міцністю проведено комплексну оцінку дисперсності основних складників, яка базується на дослідженні їх питомої поверхні, гранулометричного складу та поверхневої активності. Як видно з табл. 2.5, для портландцементу СЕМ І 42,5R ($S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$) частинки розміром менше 1,0 і 5,0 мкм становлять 3,90 і 18,92%

відповідно. В той же час, для ГДШ ($S_{\text{пит}}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$), золи-винесення (ЗВ-2) ($S_{\text{пит}}=420 \text{ м}^2/\text{кг}$) та тонкодисперсного вапняку ($S_{\text{пит}}=900 \text{ м}^2/\text{кг}$) кількість тонкої фракції (менше 1,0 мкм) досягає 1,55, 2,21 та 2,61 %. При цьому суперцеоліт характеризується найбільшим вмістом (6,65%) тонкодисперсних частинок порівняно з мінеральними добавками. Високий вміст високодисперсних частинок характерний для мікрокремнезему (59,31 %), що визначає підвищену площу його поверхні ($S_{\text{пит}}=1500 \text{ м}^2/\text{кг}$) та поверхневу енергію.

Таблиця 2.5

**Гранулометричний склад основних складників композиційних
портландцементів**

Матеріал	$S_{\text{пит}},$ $\text{м}^2/\text{кг}$	$\varnothing < 1$ мкм, %	$\varnothing < 5$ мкм, %	$\varnothing < 10$ мкм, %	$\varnothing < 20$ мкм, %	$\varnothing < 30$ мкм, %	$\varnothing < 60$ мкм, %
СЕМ І 42,5R	340	3,90	18,92	35,56	55,46	69,67	87,61
ГДШ	400	1,55	10,98	21,94	34,55	43,77	66,99
Зола-винесення ЗВ-1	330	0	3,16	15,88	36,77	49,85	65,0
Зола-винесення ЗВ-2	420	2,21	13,11	28,87	46,88	58,14	71,30
Цеоліт	600	0	22,93	40,91	55,58	65,77	90,82
Суперцеоліт	1200	6,65	37,93	54,15	69,42	79,05	94,39
Метакаолін	640	0	34,71	66,44	82,41	87,36	94,33
Вапняк	900	2,61	41,83	51,53	60,45	65,72	77,75
Мікрокремнезем	1500	59,31	65,04	75,43	86,85	91,78	96,34

Встановлено, що при однаковому середньому розмірі частинок складників, проте при різному їх розподілі спостерігається різна швидкість гідратації, а саме широкі «поле» гістограми свідчить про підвищену кількість дрібних частинок, що і забезпечує пришвидшену ранню гідратацію. Так, суперцеоліт, вапняк, а також мікрокремнезем характеризуються бімодальним розподілом частинок за об'ємом. При цьому кількість дрібної фракції (0,3 ... 10,0 мкм) суперцеоліту становить 54,15 об.%, а дрібної фракції (0,7 ... 10,0 мкм) вапняку – 51,53 об.%. Для ГДШ спостерігається мономодальний розподіл часток з максимумом $D_{\text{max}} = 70$ мкм і з вмістом високодисперсної фракції 0,4 ... 1,0 мкм в кількості 1,55 об. %. Як видно з таблиці 2.6, середній діаметр за

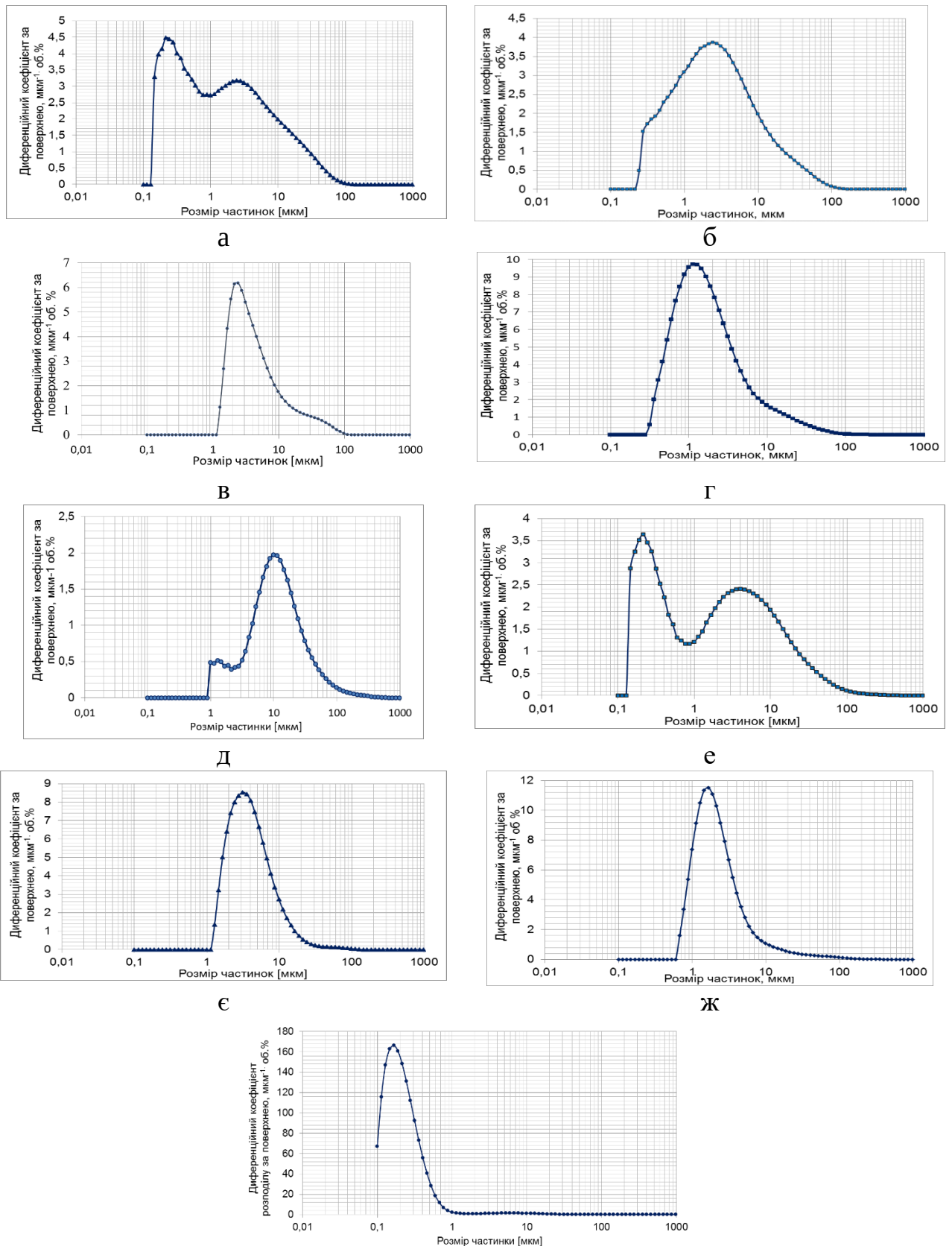
об'ємом $D[4; 3]$ для СЕМ І 42,5R відповідає 24,8 мкм, а для мінеральних добавок змінюється від 28,6 до 46,4 мкм. У той же час, середній діаметр по поверхні $D[3; 2]$ для СЕМ І 42,5R становить 5,21 мкм, а для мінеральних добавок знаходиться в межах від 3,81 до 11,0 мкм. Для мікрокремнезему середній діаметр за об'ємом зменшується до 10 мкм, а діаметр за поверхнею - до 0,407 мкм, що менше в 9,3-27,0 раз порівняно з мінеральними добавками.

За результатами лазерної дифракції, згідно розробленої методології представлено показники дисперсності основних складників композиційних портландцементів (табл. 2.6), а також криві диференційного та інтегрального розподілів частинок за питомою поверхнею (рис. 2.7). Звідси видно, що в порівнянні з СЕМ І 42,5R, для якого вміст дрібної фракції розміром до 1,0 мкм становить 4,26%, $K_{isa} = 4,52 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ відповідає – 0,22 мкм, для ГДШ вміст дрібної фракції ($\varnothing \leq 1,5 \text{ мкм}$) становить лише 3,2%, при цьому максимальне значення $K_{isa} = 3,86 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ відповідає частинкам розміром 2,5 мкм. Для суперцеоліту та вапняку характерним є максимальне значення K_{isa} , яке відповідає 1,35 і 1,68 мкм і становить відповідно 9,71 та 11,52 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$. При цьому для частинок розміром 5...10 мкм, диференційний коефіцієнт K_{isa} зменшується в 3-4 рази, а з подальшим збільшенням розміру частинок зменшується ще суттєвіше, однак об'ємний середній діаметр $D[4;3]$ для суперцеоліту та вапняку становить 19,6 і 46,4 мкм відповідно. Це вказує на те, що в процесі раннього формування структури основний внесок у розвиток питомої поверхні цементуючої системи вносять тонкі фракції менше 5,0 мкм, вміст яких становить 20...40 об.%, а також визначають кінетику набору ранньої міцності цементів. Як видно з рис. 2.8, середнє значення інтегрального розподілу частинок за питомою поверхнею $D_s(50)$ для СЕМ І та основних складників знаходиться в діапазоні розмірів 1,0...3,0 мкм, тоді як $D_v(50)$ зміщене в область 8,0...20 мкм; виняток становить грубодисперсна зола-винесення ЗВ-1 з $D_s(50)=10 \text{ мкм}$, яка в більшій мірі виступає як наповнювач.

Таблиця 2.6

Показники дисперсності основних складників композиційних портландцементів

Матеріал	$S_{\text{пит}},$ м ² /кг	$\emptyset < 1$ мкм, %	$D_{V10},$ мкм	$D_{V50},$ мкм	$D[3;2]$ мкм	$D[4;3]$ мкм	$A/V,$ мкм ⁻¹	$K_{\text{isa}},$ мкм ⁻¹ · об. %	$D_{K\text{isa}},$ мкм
	Портландцемент								
СЕМ І 42,5R	340	4,26	2,76	18,1	5,21	24,8	28,06	4,52	0,22
	АМД гідравлічної дії								
ГДШ	400	1,55	4,30	37,5	10,5	55,6	2,47	3,86	2,5
	АМД пуцоланічної дії (штучні)								
Зола-винесення ЗВ-1	330	0	7,69	27,5	16,7	61,1	0,60	1,97	10,05
Зола-винесення ЗВ-2	450	2,21	4,15	23,6	7,16	53,7	28,03	3,64	0,21
Метакаолін	740	0	2,72	7,33	5,83	15,9	1,92	8,53	3,12
Мікрокремнезем	1500	59,31	0,164	0,485	0,407	10,0	36,14	168,7	0,17
	АМД пуцоланічної дії (природні)								
Цеоліт	600	0	3,86	32,7	11,0	47,3	2,47	6,17	2,41
Суперцеоліт	1200	6,65	1,40	9,31	3,81	19,6	5,30	9,71	1,35
	Карбонатний мікронаповнювач								
Вапняк	900	2,61	3,92	23,3	8,29	46,4	3,63	11,52	1,68



3

Рисунок 2.7 – Диференційний розподіл частинок за питомою поверхнею основних складників: а – СЕМ І 42,5R, б – ГДШ, в – цеоліт, г – суперцеоліт, д – зола-винесення ЗВ-1, е - зола-винесення ЗВ-2, є – метакаолін, ж – вапняк, з – мікрокремнезем

Аналіз показників дисперсності мікрокремнезему ($S_{\text{пит}}=1500 \text{ м}^2/\text{кг}$) свідчить про його надзвичайно високу поверхневу активність. За даними лазерної гранулометрії, для мікрокремнезему вміст ультратонкої фракції розміром менше 1,0 мкм за об'ємом складає всього 59,31 мас.%. Проте розрахункове значення інтегрального розподілу за питомою поверхнею $D_s(50)$ (рис. 2.8) відповідає 0,2 мкм, а максимальне значення диференційного коефіцієнту $K_{\text{isa}} = 168,7 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ проявляється при 0,17 мкм. При цьому максимальне значення коефіцієнту поверхневої активності мікрокремнезему перевищує значення для основних складників у 15...46 разів, що переконливо свідчить про суттєвий вплив саме ультрадисперсної фракції мікрокремнезему на інтенсифікацію та прискорення структуроутворюючих процесів у композиційній цементуючій системі.

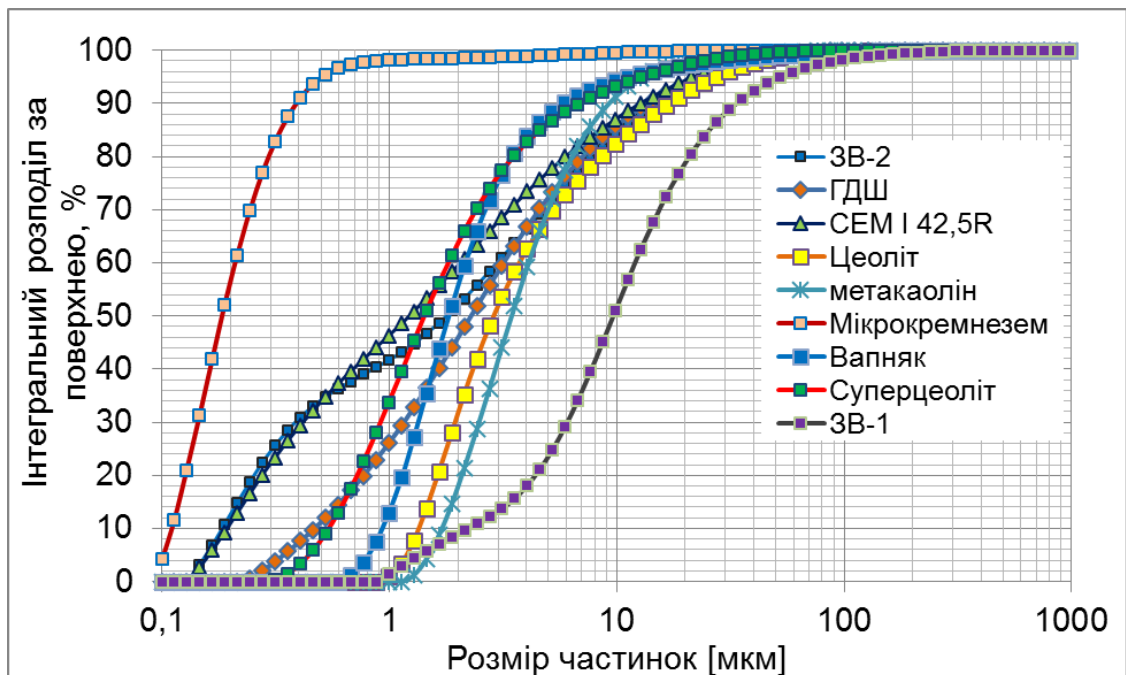


Рисунок 2.8 – Інтегральний розподіл частинок за питомою поверхнею основних складників

Ширину варіації розподілу частинок також підтверджує показник тонкості помелу n (кутовий коефіцієнт рівномірності гранулометричного складу, число Розина Раммлера) [318]. Розподіл даних в сітці Розина-Раммлера-Шперлінга-Беннета розраховують:

$$R = 100e^{-\left[\frac{d}{d_0}\right]^n} \quad (2.11)$$

де d – розмір частинки, мкм,

R – залишок на d , %

d_0 – розмір частинки при якому $R=100/$ e приблизно становить 36,8%,

n – число Розина Раммлера (кутовий коефіцієнт)

Як видно з рис. 2.9, найвищим кутовим коефіцієнтом характеризуються грубодисперсні мінеральні добавки - зола-винесення ЗВ-1 ($n=1,2$), ГДШ ($n=1,08$), ЗВ-2 ($n=1,02$), що свідчить про вузький розподіл частинок ($n > 1,0$). В той же час, із зростанням дисперсності основних складників рівномірність гранулометричного складу підвищується, про що свідчить зменшення кутового коефіцієнту ($n < 1,0$). Так, для вапняку, суперцеоліту та мікрокремнезему кутовий коефіцієнт зменшується до 0,8; 0,65 та 0,37 відповідно, що вказує на широкий гранулометричний розподіл частинок основних складників.

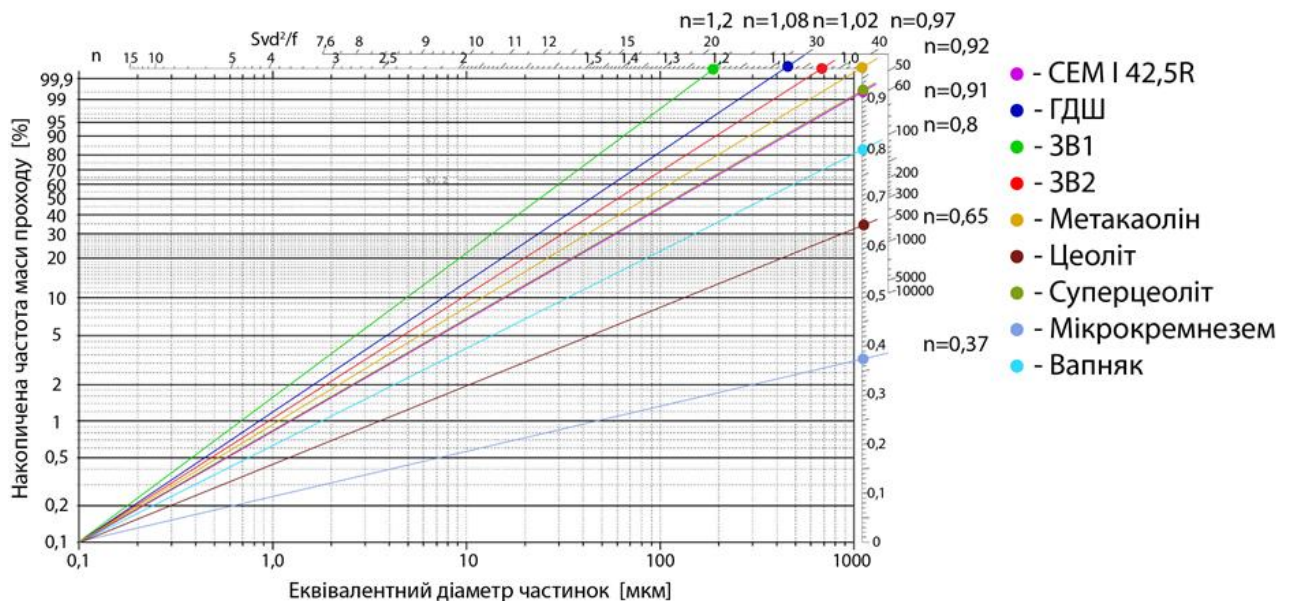


Рисунок 2.9 – Кутовий коефіцієнт рівномірності гранулометричного складу основних складників композиційного портландцементу

Дисперсність мінеральних добавок визначає такі основні фізичні їх характеристики як водопотребу та водовідділення. Ефекти впливу окремих мінеральних добавок на вказані властивості композиційних цементів можуть значно відрізнятися, при цьому водопотреба і водовідділення портландцементів у значній мірі визначаються типом і кількістю добавок. Дрібнодисперсні

мінеральні добавки характеризуються високорозвиненою поверхнею, що викликає підвищення водопотреби при одержанні цементного тіста нормальної густоти. Особливо значна водопотреба виникає у портландцементів з мінеральними добавками осадового походження (цеоліти). З рис. 2.10, а, видно, що для забезпечення нормальної густоти тіста на основі ГДШ ($S_{\text{пит}}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$) та золи-винесення ($S_{\text{пит}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$) водопотреба складає відповідно 22 та 27%; найвищою водопотребою 55% характеризується суперцеоліт ($S_{\text{пит}} = 1200 \text{ м}^2/\text{кг}$). Для вапняку ($S_{\text{пит}}=900 \text{ м}^2/\text{кг}$) водопотреба складає 24%.

З іншого боку, зола винесення, ГДШ характеризуються високим водовідділенням – через 120 хв коефіцієнт водовідділення (K_v) становить 27,1 і 39,7 % відповідно (рис. 2.10, б). У той же час, для високодисперсного цеоліту та суперцеоліту характерний найнижчий коефіцієнт водовідділення ($K_v = 2,0$ – $3,3$ %). Для вапнякового порошку через 120 хв коефіцієнт водовідділення становить 24,1 %, 9,4 %. Суспензія з додаванням суперцеоліту є найбільш стійкою – через 2 год рівень водовідділення не змінюється. Комплексне використання таких мінеральних складників, як ГДШ, суперцеоліт, зола-винесення та вапняк з різним генезисом та властивостями, забезпечує стабілізацію сумішей без водовідділення (прийнятний рівень менше 18%).

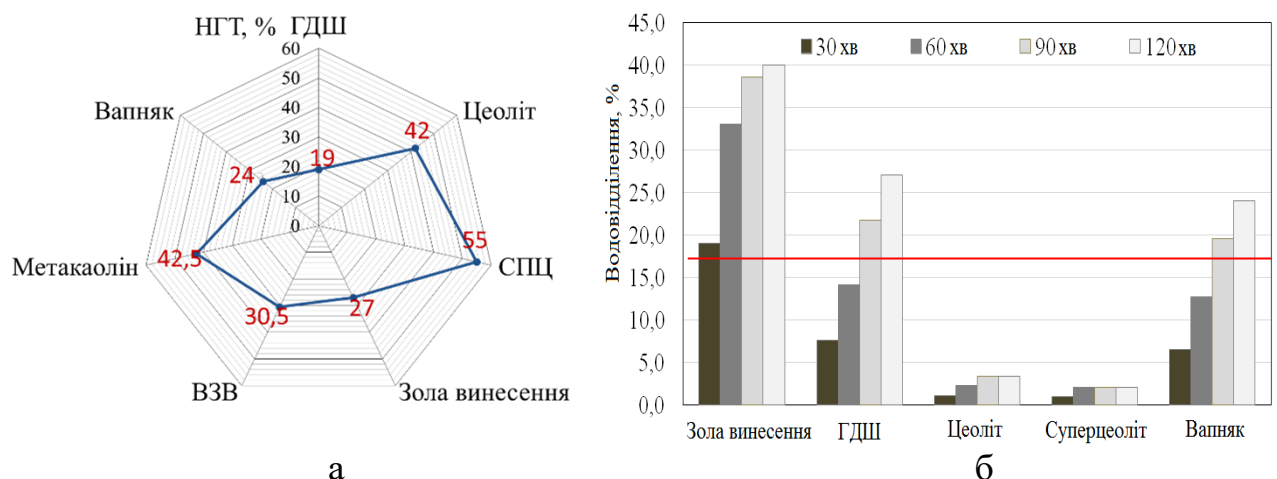


Рисунок 2.10 – Водопотреба при НГТ (а) та водовідділення (б) мінеральних складників композиційних портландцементів

З іншого боку, зола винесення, ГДШ і вапняковий порошок мають підвищені показники водовідділення (відповідно 40,0 і 36,5 %). Найнижчим

водовідділенням ($K_v=2,0\%$) характеризується суперцеоліт. При цьому суспензія з добавкою цеоліту є найбільш стабільною - протягом 2 год показник водовідділення не змінюється. Тому дисперсні системи з добавкою суперцеоліту є стійкими до розшарування.

Для забезпечення необхідної водопотреби та стабілізації композиційної системи до водовідділення та розшарування проведено оптимізацію складу багатокомпонентної мінеральної суміші добавок із застосуванням методу активного планування експерименту для дослідження систем «склад-властивість» [30]. Теоретичний принцип підбору суміші частинок різної крупності та генезису мінеральних складників полягає у створенні композиції, що володіє найбільш щільною упаковкою зерен та оптимальним речовинним складом. Властивості складу досліджуються в наперед заданих точках симплекса, які утворюють так звану симплексну решітку. Для оптимізації трикомпонентної суміші мінеральних складників різного гранулометричного та речовинного складу «ГДШ - суперцеоліт - вапняк» за критеріями водопотреби та водовідділення, а також для аналізу плану експерименту застосовано концентраційний трикутник Гіббса. З урахуванням значущості коефіцієнтів рівняння регресії має наступний вигляд:

$$P_{\text{НГТ}} = 20,5468 \cdot X_1 + 46,7286 \cdot X_2 + 24,0922 \cdot X_3 - 17,4492 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,72193 \cdot X_1 \cdot X_3 - 10,3583 \cdot X_2 \cdot X_3 - 1,05908 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3; \quad (2.12)$$

$$P_{\text{Кв}} = 26,5642 \cdot X_1 + 2,29144 \cdot X_2 + 24,2914 \cdot X_3 + 1,71122 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,71122 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1,16577 \cdot X_2 \cdot X_3 - 21,1764 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (2.13)$$

Як видно з рис. 2.11, а, б, оптимальна водопотреба ($\text{НГТ}=24\text{-}28\%$) та водовідділення ($K_v=12\text{-}16\%$) складників досягається при наступному їх співвідношенні: X_1 (ГДШ) – $40\text{-}45\%$; X_2 (суперцеоліт) – $30\text{-}35\%$; X_3 (вапняк) – $30\text{-}20\%$ [303].

Таким чином, комбінація мінеральних добавок гідравлічної та пуцоланічної дії, а також карбонатного мікронаповнювача може забезпечити оптимізовану водопотребу і стабілізацію композиції до розшарування. У

результаті створюється можливість управління процесами структуроутворення та отримання необхідних властивостей композиційних цементуючих систем.

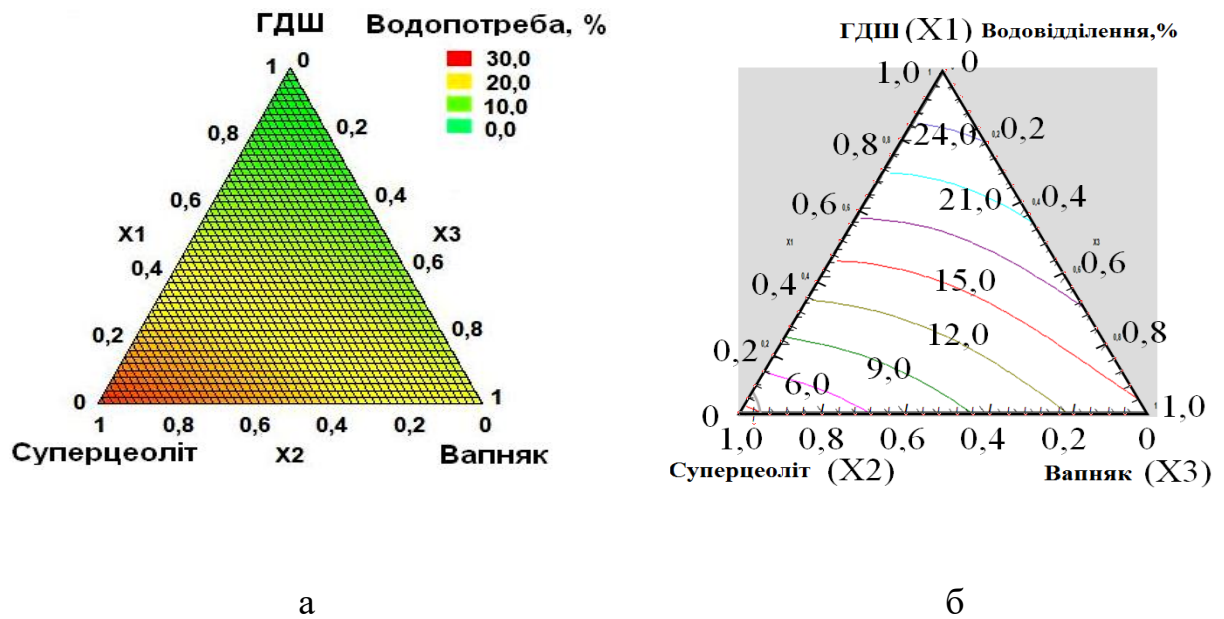


Рисунок 2.11 – Поверхні відгуку водопотреби (а) та водовідділення (б) суміші мінеральних складників «ГДШ - суперцеоліт - вапняк»

Ефективне застосування мінеральних добавок у низькоклінкерних композиційних цементах оцінюється їх пуцолановою активністю, що також залежить від дисперсності. Результати досліджень пуцоланової активності активних мінеральних добавок (ГДШ, ЗВ, цеоліт) за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ свідчать, що через 28 діб для суперцеоліту ($S_{\text{пит}}=1200 \text{ м}^2/\text{кг}$) проявляється найвища активність (207 мг $\text{CaO}/\text{г}$), що перевищує показник для дрібнодисперсного цеоліту ВДЦ ($S_{\text{пит}}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$) в 1,5 рази, відповідно для ГДШ ($S_{\text{пит}}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$) та ЗВ-1 ($S_{\text{пит}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$) поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується в 2,7 та 7,0 разів (рис. 2.12). Через 2 доби поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для суперцеоліту і ГДШ складає 28 і 8 мг $\text{CaO}/\text{г}$ відповідно. Характерно, що для ГДШ з фракцією до 50 мкм активність за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на рівні 28 мг $\text{CaO}/\text{г}$ досягається лише через 7...8 діб, а ЗВ в ранній період тверднення в більшій мірі виступає як мікронаповнювач. Встановлено, що порівняно з суперцеолітом для мікрокремнезему ($S_{\text{пит}}=1500 \text{ м}^2/\text{кг}$) кількість поглинутого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 2 та 28

діб більше на 26 та 8 %, тобто суперцеоліт за пуцолановою активністю в більшій мірі наближається до мікрокремнезему.

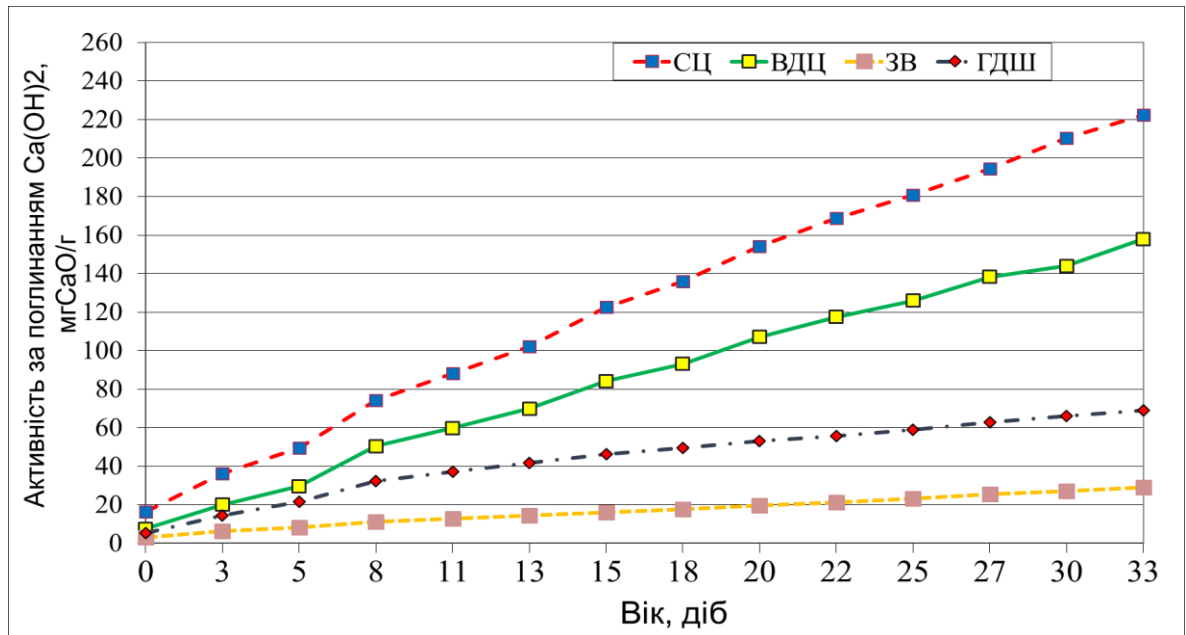


Рисунок 2.12 – Кінетика поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ активними мінеральними добавками

Визначення пуцоланічних властивостей суперцеоліту та портландцементу проводили також згідно з EN 196-5 шляхом порівняння концентрації іона кальцію, вираженого як оксид кальцію, присутнього у водному розчині в контакті з гідратованим цементом, після визначеного періоду часу, із кількістю іона кальцію, що може наситити певний розчин такої ж самої лужності. Концентрація гідроксил іону $[\text{OH}^-]$, в мілімолях на літр, розраховується за формулою:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1000 \cdot 0,1 \cdot V_3 \cdot f_2}{50} = 2V_3 f_2 \quad (2.14)$$

де: V_3 – об'єм 0,1 моль/л розчину соляної кислоти, використаного на титрування, в мл; f_2 – коефіцієнт 0,1 моль/л розчину соляної кислоти.

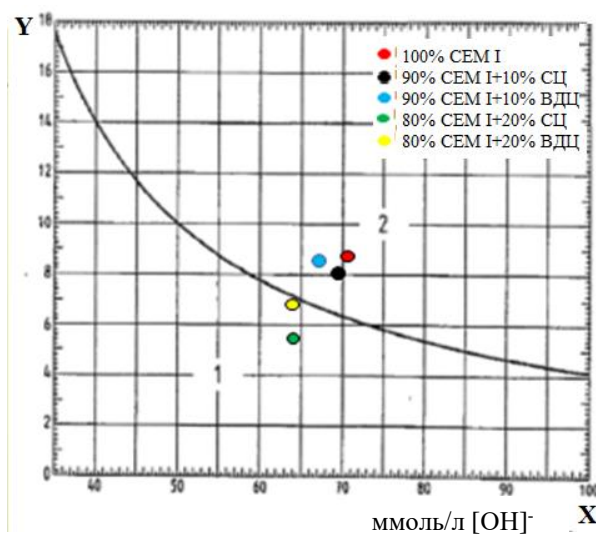
Концентрацію $[\text{CaO}]$ вираховуємо за формулою:

$$[\text{CaO}] = \frac{1000 \cdot 0,03 \cdot V_4 \cdot f_1}{50} = 0,6 \cdot V_4 \cdot f_1 \quad (2.15)$$

де: V_4 – об'єм розчину ЕДТА, використаного на титрування, в мл
 f_1 – коефіцієнт розчину ЕДТА.

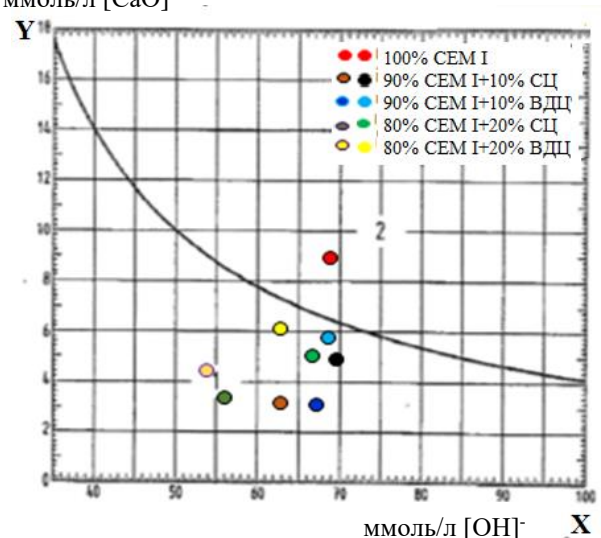
Оцінювання пуцоланічності портландцементів з добавкою дрібнодисперсного цеоліту та суперцеоліту проводилось через 8 та 15 діб тверднення при 40°C. Як видно з рис. 2.13, а, портландцементи з вмістом 10 мас.% цеоліту та 10 мас.% СЦ через 8 діб не відповідають випробуванню на пуцоланічність, про що свідчать показники концентрації насичення іону кальцію як певної функції концентрації гідроксил іону при 40 °С (точки знаходяться вище кривої концентрації насиченості кальцій-іону). При цьому для досліджуваних портландцементів під час тверднення при $T=40^{\circ}\text{C}$ протягом 15 діб забезпечується їх відповідність на пуцоланічність (точки знаходяться нижче кривої концентрації насиченості кальцій-іону) (рис. 2.13, б). Слід відзначити, що збільшення кількості пуцоланових добавок до 20 мас.% забезпечують їх випробування на пуцоланічність. Для суперцеоліту коефіцієнт пуцоланової активності ($K_{\text{п90}}$) згідно EN 450-1:2009 складає 1,67, а границя міцності на стиск розчину згідно ASTM C 593-06 становить 7,6 МПа, що перевищує нормативне значення ($R_c \geq 2,5$ МПа) в 3 рази. Це свідчить, що саме високодисперсна фракція визначає підвищену пуцоланову активність суперцеоліту та відіграє визначальну роль у процесах раннього структуроутворення багатокomпонентних цементів.

ммоль/л [CaO]



а

ммоль/л [CaO]



б

Рисунок 2.13 – Оцінка пуцоланічності портландцементів згідно із ДСТУ Б EN 196-5: а – через 8 діб, б – через 15 діб

У результаті проведення експериментальних досліджень впливу хіміко-мінералогічного складу портландцементного клінкеру, головних складників гідравлічної та пуцоланічної дії, а також карбонатних мікронаповнювачів на формування властивостей змішаних цементів витікає системний підхід до оцінки процесів взаємодії мінеральних добавок різної природи з продуктами гідратації клінкерних мінералів за рахунок встановлення ролі кожного з них окремо з врахуванням основності, внутрішньої та поверхневої енергії та можливості їх синергетичного поєднання (рис. 2.14), що визначає концептуальні засади отримання композиційних цементів.



Рисунок 2.14 – Структурна схема впливу хіміко-мінералогічного складу та фізичних факторів на формування властивостей композиційних портландцементів

При цьому для активних мінеральних добавок гідравлічної та пуцоланічної дії головним чинником їх реакційної активності є здатність у процесі гідратації до хімічної взаємодії з гідроксидом кальцію. В той же час, важливим фактором є вплив наповнювачів, що забезпечує розсунення цементних зерен із створенням додаткового простору та поверхні як місця зародження гідратів. Тому виникає необхідність дослідження впливу речовинного складу цементуючих матеріалів на синтез міцності та направлене

формування мікроструктури цементного каменю на основі багатокомпонентних систем.

2.4. Вплив речовинного складу на міцність та структуроутворення змішаних цементів

В умовах зростаючих вимог до охорони навколишнього середовища виробництво цементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок щороку зростає. Протягом багатьох років побічний продукт промисловості - гранульований доменний шлак широко застосовувався у будівництві. В такий спосіб з використанням ГДШ виробляються різні типи цементів СЕМ II і СЕМ III. Проте доступність цього матеріалу за останні роки практично вичерпалась. Іншим важливим складником змішаних цементів є побічний продукт теплових електростанцій – зола-винесення. Тим не менш, щорічна доступність золи-винесення також обмежена в деяких частинах України та Європи. Тому останнім часом все більше рекомендується вводити природні пуцолани до складу так званих «зелених» цементів разом з ГДШ та золою-винесення. Такі комбінації дозволяють значно понизити викиди CO_2 та підвищити рівень енергозбереження в цементному виробництві в поєднанні з більш високою довговічністю бетонів на основі таких цементів [2, 93, 164, 272].

На даний час ЄС з екологічних та економічних причин відбуваються зміни в номенклатурі вироблених і спожитих цементів [178, 242], зокрема протягом останніх років збільшився випуск портландцементів типу СЕМ II класу міцності 42,5. Так, у 2000 р. найвищий відсоток цементу (60,1%) виготовлявся класу міцності 32,5, тоді як кількість цементів класу міцності 42,5 складала 33,4%. Станом на 2017 р. спостерігалось значне збільшення випуску високомарочних цементів: клас міцності 42,5 досягнув до 60,7%, клас міцності 52,5 збільшився від 6,5 до 17%, при цьому домінуючу роль відіграють цементи з мінеральними добавками типу СЕМ II. В той же час, у зв'язку з дефіцитом

якісних ГДШ у ряді країн ЄС ставиться завдання повної або часткової його заміни. Тому в країнах ЄС, починаючи з 2010 р., спостерігається збільшення продажу портландцементів з добавкою вапняку СЕМ II/L,LL, а рівень застосування портландцементу без добавок СЕМ I зменшився в 1,8-2,0 рази.

Підвищення активності портландцементів СЕМ II/B в значній мірі досягається за рахунок оптимізації гранулометричного складу портландцементного клінкеру та цементозаміщуючих матеріалів різного генезису: гранульованого доменного шлаку, природньої пуцолани (суперцеоліт), золи-винесення та карбонатних добавок. В той же час, як показано вищенаведеними експериментальними дослідженнями, гранульований доменний шлак в Україні не завжди відповідає показникам високої якості із-за пониженого вмісту скловидної фази, а також низької розмелоздатності, що призводить до його пониженої гідравлічної активності, особливо в ранній період тверднення. Слід відзначити, що зола-винесення промислового ступеню дисперсності також характеризується низькою пуцолановою активністю. Тому практичний інтерес представляє дослідження впливу таких високодисперсних складників як цеолітовий туф та вапняк на властивості змішаних цементів [20, 21, 64, 261, 303].

У виробничих умовах ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено практичну реалізацію сучасної технології помелу в замкненому циклі, що дозволило одержати широкий асортимент цементів шляхом як сумісного, так і роздільного помелу клінкеру та мінеральних добавок в кульових млинах з сепараторами останнього покоління [16, 106]. Слід відзначити, що такі мінеральні складники як цеоліт та вапняк характеризуються високою розмелоздатністю, проте вимагають повного підсушування, що досить успішно реалізовано за рахунок використання тепла відхідних газів обортових печей. Це дозволило налагодити примисловий випуск таких високодисперсних складників як суперцеоліт та вапняковий мікронаповнювач.

Фізико-механічні випробування двокомпонентних портландцементів типу СЕМ II/B, одержаних шляхом змішування 35 мас.% мінеральних добавок

з 65 мас.% СЕМ І 42,5 R ($S_{\text{пнт}}=340 \text{ м}^2/\text{кг}$), проводили згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 при В/Ц=0,50, що в більшій мірі відповідає вимогам для сучасних бетонів. Так, при введенні 35 мас.% ГДШ до портландцементу розплив конуса складає 189 мм, при цьому границя міцності на стиск через 2 доби, 28 і 90 діб становить відповідно 13,9, 27,8 та 39,2 МПа. Для змішаного портландцементу з 35 мас.% СЦ питома поверхня зростає до $410 \text{ м}^2/\text{кг}$, границя міцності на стиск збільшується у всі терміни тверднення порівняно з портландцементом (65 мас.% СЕМ І+35 мас.% ГДШ). При введенні 35 мас.% вапняку до портландцементу СЕМ І питома поверхня в'язучого складає $390 \text{ м}^2/\text{кг}$, рання міцність збільшується до 16,9 МПа, проте границя міцності на стиск через 28 і 90 діб зменшується відповідно до 26,8 та 35,4 МПа. Слід відмітити, що двокомпонентні змішані портландцементи (клінкер-фактор – 0,65) не відповідають вимогам ДСТУ Б EN 197-1:2015 щодо стандартної міцності. При розрахунку індексу активності (strength activity index SAI) показано (рис. 2.15), що при введенні добавки вапняку через 2 доби досягається найвищий коефіцієнт ($\text{SAI}=0,52$), в той же час з віком тверднення величина SAI для такого цементу знижується. Найвищий індекс активності двокомпонентних портландцементів досягається для цеолітвмісного цементу: через 28 і 90 діб SAI досягає 0,61 і 0,79 відповідно.

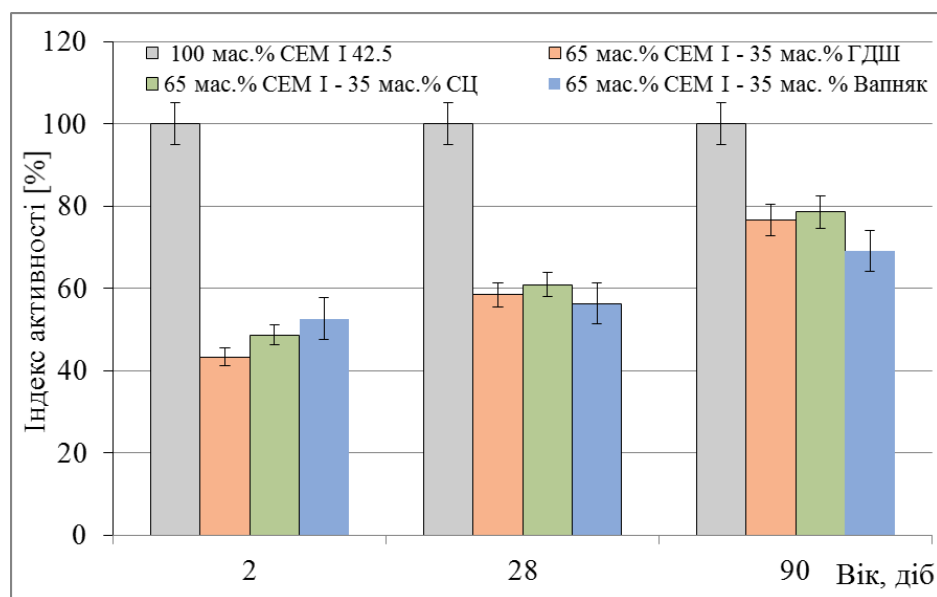


Рисунок 2.15 – Індекс активності двокомпонентних портландцементів
(клінкер-фактор – 0,65)

Вплив мінеральних складників на кінетику гідратації промислових портландцементів типу СЕМ II/A (клас міцності 42,5) показують результати термокінетичного аналізу (рис. 2.16). Дані про перший екзоефект при гідратації портландцементів свідчать, що вапняк сприяє зростанню показника раннього тепловиділення на 25 % порівняно з контрольним цементом. Добавка ГДШ знижує значення $Q / Q/d\tau = f(\tau)$ незначно (до 12 %). В той же час, добавка цеоліту показує більш значний вплив, зменшуючи показник раннього тепловиділення більше, ніж в 2 рази, при цьому інтенсивність другого екзоефекту знижується на 26 %. Введення ГДШ до складу портландцементів істотно не зменшило тривалість індукційного періоду, момент досягнення основного (другого) екзоефекту, а також показники швидкості та повноти тепловиділення. Для портландцементу з добавкою цеоліту характер ранньої гідратації суттєво відрізняється: зафіксовано зниження інтенсивності і теплоти гідратації. Це може бути викликано зростанням рН-середовища за рахунок обмінної здатності цеолітового мінералу – клиноптилоліту, що призводить до збільшення тривалості індукційного періоду і зменшення тепловиділення.

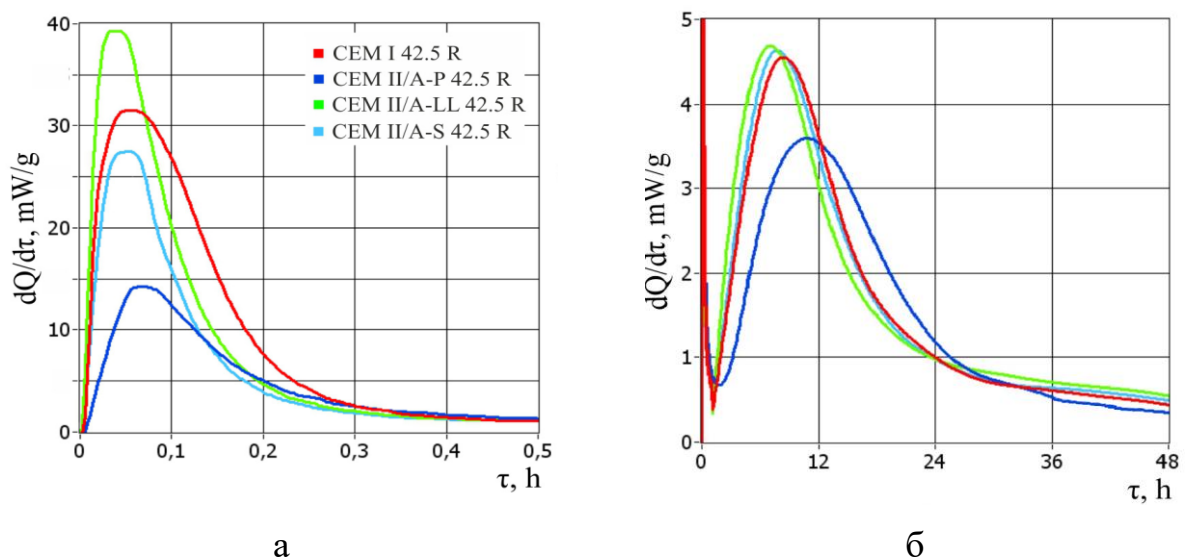


Рисунок 2.16 – Термокінетика гідратації портландцементів: перший (а) та другий (б) екзоефекти

Використання в якості природної пуцолани цеолітів представляє особливий практичний інтерес в технології цементів. Введення в процесі

помелу цеоліту дозволяє покращити розмелоздатність змішаних цементів, сприяє економічним вигодам та довговічності [108]. З іншої сторони, використання добавок пуцоланічної дії є також одним із напрямів підвищення сульфатостійкості будівельних конструкцій. Разом з тим, виникає потреба дослідження впливу кількості добавки природнього цеоліту на реологічні та механічні властивості цементів. Як видно з табл. 2.7, застосування суперцеоліту призводить до збільшення водопотреби всіх складів цементів, при цьому процеси тужавіння прискорюються. В той же час, введення 5-15 мас.% суперцеоліту дозволяє підвищити ранню міцність на 14-36% порівняно з СЕМ І, при цьому активність портландцементу через 28 діб тверднення також зростає до 41-47,8 МПа. Проте збільшення кількості суперцеоліту в діапазоні 25...40 мас.% призводить до зменшення показників міцності у всі терміни тверднення.

Таблиця 2.7

Фізико-механічні властивості бінарних змішаних цементів з добавкою суперцеоліту (Ц:П* = 1:3)

Склад	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на згин/стиск, МПа у віці, діб		
			2	7	28
100% СЕМ І	0,39	110	1,8/20,5	2,07/29,5	2,1/ 38,0
95% СЕМ І + 5% СЦ	0,41	110	1,8/23,3	2,36/30,5	2,45/ 41,0
90% СЕМ І + 10% СЦ	0,42	111	2,2/25,0	2,5/38,9	2,34/48,5
85% СЕМ І + 15% СЦ	0,43	113	2,1/28,0	2,6/39,4	2,65/ 47,8
80% СЕМ І + 20% СЦ	0,44	113	1,8/22,5	2,6/36,1	2,8/42,6
75% СЕМ І + 25% СЦ	0,44	111	1,7/20,3	2,8/32,4	3,09/38,0
70% СЕМ І + 30% СЦ	0,45	113	1,7/19,4	2,6/29,6	3,14/ 37,4
65% СЕМ І + 35% СЦ	0,45	113	1,8/17,2	2,7/28,3	2,84/ 35,5
60% СЕМ І + 40% СЦ	0,46	113	1,6/16,7	2,4/28,2	3,5/34,7

* - пісок Жовківського родовища

На основі проведених досліджень розроблено цементи з природньою пуцоланою (цеоліт) типу СЕМ II/A-P 32,5 R, СЕМ II/A-P 42,5 R та сульфатостійкий цемент СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR. Випробуваннями портландцементу СЕМ II/A-P 42,5 R згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено (табл. 2.8), що при В/Ц=0,39 досягається РК=108 мм. За ранньою і стандартною міцностями портландцемент з цеолітом відповідає класу 42,5R; через 1 і 2 роки тверднення досягається міцність 71,4 і 89,4 МПа відповідно. Портландцемент з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5 R характеризується незначними деформаціями усадки (0,5 мм/м) та підвищеною водоутримувальною здатністю (99,2 %). Згідно даних калориметричного аналізу встановлено, що індукційний період становить 2,3 год, теплота гідратації через 48 і 96 год складає 260 і 292 Дж/г.

Таблиця 2.8

Основні властивості цеолітвмісного портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ II/A-P 42,5 R

Показник		Вимоги EN 197-1 (ДСТУ Б В.2.7-46)	Значення
Вміст цеоліту, %		6-20	12,0
Нормальна густота тіста, %		—	30,5
Терміни тужавлення, хв	початок	≥60	120
	кінець	—	210
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм		≤ 10,0	0
Міцність на стиск, МПа	Рання, 2 доби	≥ 20,0 (20,0)	28,0 (32,0)
	Стандартна, 28 діб	≥ 42,5 ≤ 62,5 (50)	47,6 (55,4)
Активність при пропарюванні, МПа згідно ДСТУ Б В.2.7-112		≥ 32,0	42,0
Група ефективності		-	I
Ознаки хибного тужавіння		немає	немає

Фізико-хімічними методами дослідження показано (рис. 2.17, а), що для цементного каменю з добавкою природнього цеоліту (В/Ц=0,40) вміст кальцію

гідроксиду становить 6,8%. З мікрофотографії видно (рис. 2.17, б), що у замкнутій порі (діаметр - 200 мкм) цеолітвмісного каменю спостерігаються гексагональні кристали портландиту з чіткою формою і характерним правильним габітусом (розмір - 40-60 мкм).

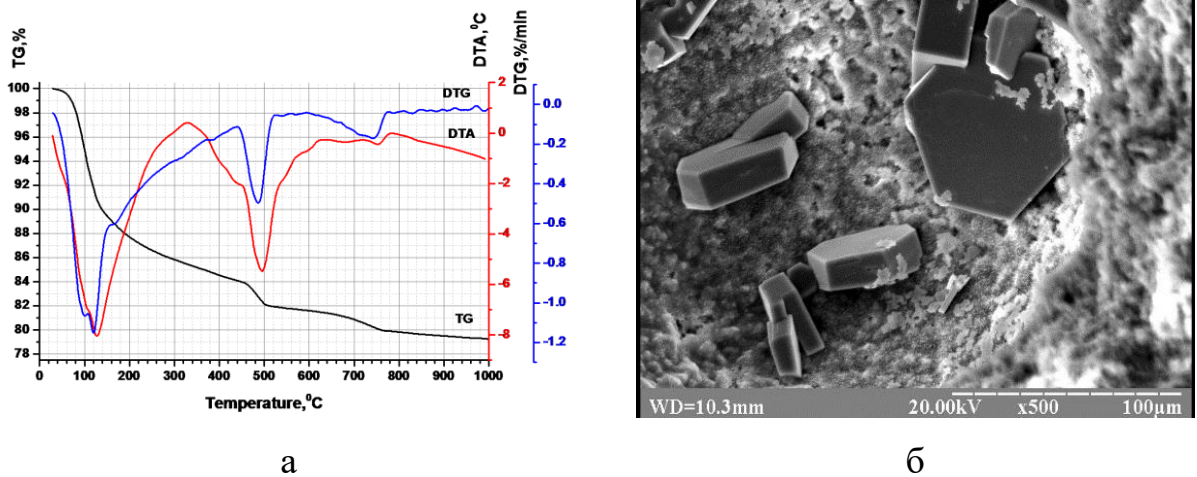


Рисунок 2.17 – Дериватограма (а) та мікроструктура (б) портландцементного каменю з добавкою цеоліту у віці 28 діб тверднення

Таким чином, введення природної пуцолани у виді суперцеоліту до складу змішаних цементів дає змогу зменшити їх водовідділення, седиментацію, підвищити водоутримувальну здатність. Використання портландцементів з добавкою цеоліту відкриває також нові можливості у напрямку підвищення корозійної стійкості залізобетонних конструкцій.

Враховуючи значне зростання в країнах ЄС виробництва портландцементів з добавкою вапняку СЕМ II/L,LL, проведено дослідження впливу вапняку на властивості змішаних цементів. Вапняк, порівняно з клінкером або ГДШ, представляє собою м'який матеріал з підвищеною розмелоздатністю. Після сумісного помелу з портландцементним клінкером, вапняк забезпечує тонку фракцію (<5 мкм) в цементі, яка сприяє підвищенню активності портландцементу за рахунок оптимізації гранулометричного складу із забезпеченням більш широкого діапазону розподілу зерен за фракціями і тим самим зменшення об'єму пустот між зернами клінкеру.

Комплексною оцінкою дисперсності портландцементу з вапняком встановлено, що питома поверхня становить $S_{\text{пит}} = 430 \text{ м}^2/\text{кг}$, залишок на ситі

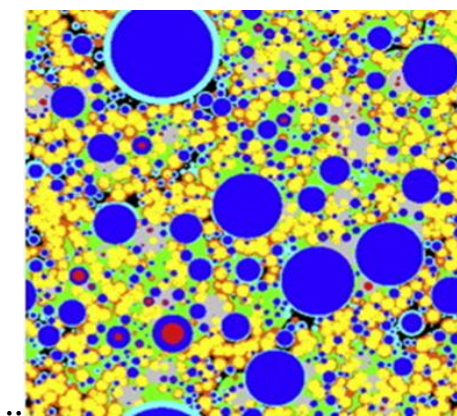
$A_{0045} = 5,5\%$. Згідно даних лазерної гранулометрії (табл. 2.9), портландцемент з вапняком характеризується високим вмістом (9,01%) тонкодисперсної фракції менше 1,0 мкм; для фракцій менше 5,0 мкм вміст частинок складає 31,92%. При цьому ефективні діаметри $D_v(10)$, $D_v(50)$ і $D_v(90)$ складають відповідно 1,26, 11,8 і 45,6 мкм. Об'ємний середній діаметр $D [4;3]$ відповідає 18,4 мкм, а максимум середнього діаметра $D[3;2]$ за розподілом питомої поверхні становить 2,92 мкм.

Таблиця 2.9

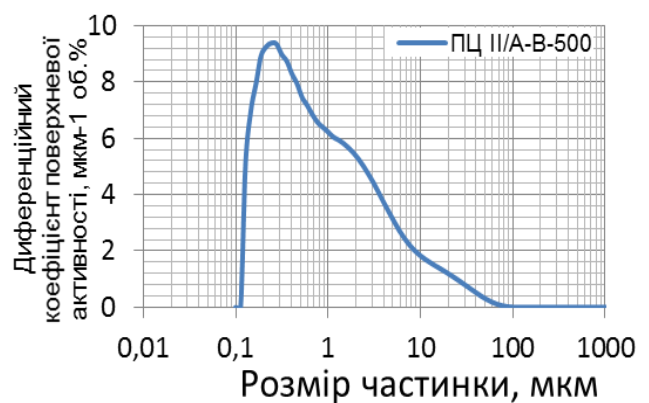
Гранулометричний склад портландцементу з вапняком

$\varnothing < 1$ мкм, %	$\varnothing < 5$ мкм, %	$\varnothing < 10$ мкм, %	$\varnothing < 20$ мкм, %	$\varnothing < 45$ мкм, %	$D[3;2]$ мкм	$D[4;3]$ мкм	$D_v(10)$ мкм	$D_v(50)$ мкм	$D_v(90)$ мкм
9,01	31,92	48,72	66,51	94,50	2,92	18,4	1,26	11,8	45,6

Тонка фракція вапняку сприяє підвищенню пластичності цементного тіста, а решта фракцій – виконує функцію мікронаповнювача, збільшуючи щільність цементуючої матриці (рис. 2.18, а). Слід зазначити, що питома поверхня портландцементу СЕМ II/A-LL 42,5 R визначається переважно тонкою фракцією вапняку, що підтверджується збільшеним значенням коефіцієнта за питоною поверхнею ($K_{isa} = 9,43 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$).



а



б

Рисунок 2.18 – Модель розподілення частинок клінкеру та вапняку (а) і диференційний розподіл частинок за питоною поверхнею (б) портландцементу з вапняком СЕМ II/A-LL 42,5 R

Для портландцементу з вапняком СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R нормальна густота цементного тіста складає 27,5%, об'ємний коефіцієнт водовідділення – 21,5%. Як видно з рис. 2.19, при випробуванні СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R згідно з ДСТУ Б В.2.7-187 та ДСТУ Б EN 196-1 розплив стандартного конуса цементно-піщаної суміші становить відповідно 113 та 235 мм. Це показує, що в більшій мірі вимогам до товарного бетону відповідає метод випробувань згідно ДСТУ Б EN 196-1 при В/Ц=0,50 на поліфракційному піску. Таким чином, даний портландцемент забезпечує покращену легковкладальність бетонних сумішей [64].

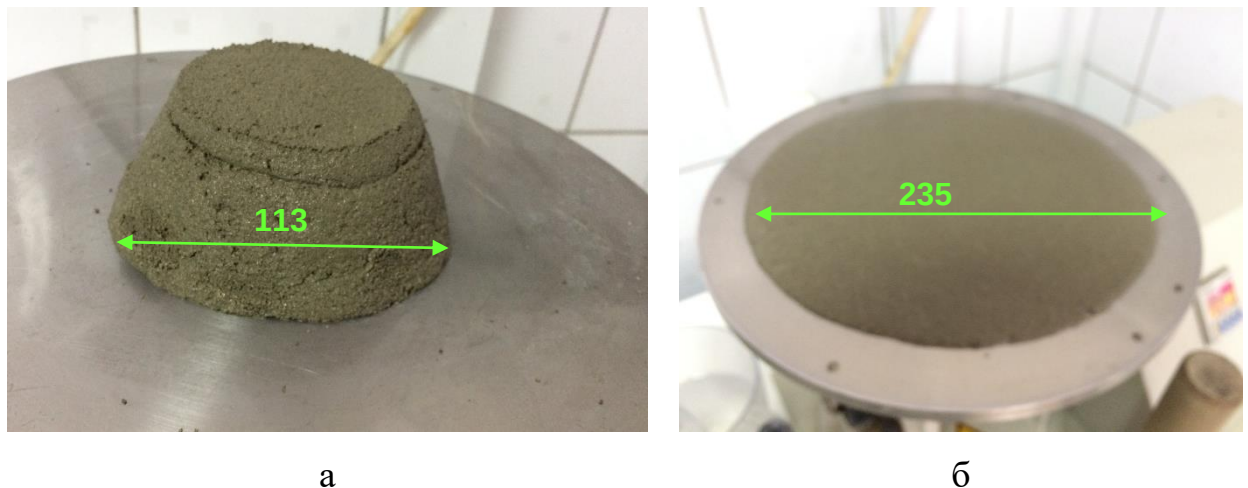


Рисунок 2.19 – Розплив стандартної цементно-піщаної суміші на основі портландцементу з вапняком, виготовленої з використанням:

а – монофракційного піску згідно ДСТУ Б В.2.7-187 при В/Ц=0,39;

б – поліфракційного піску згідно ДСТУ Б EN 196-1 при В/Ц=0,50

Основні показники портландцементу СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R, виготовленого на основі клінкеру нормованого мінералогічного складу EN 197-1:2011 (ДСТУ Б В.2.7-46:2010), наведені в табл. 2.10. Звідси видно, що границя міцності на стиск через 2 та 28 діб складає $R_{c2}=30,0$ (34,0) МПа та $R_{c28}=45,6$ (52,0) МПа. Слід зазначити, що рання міцність даного цементу відповідає міцності портландцементу без добавок СЕМ І 42,5R.

Методом диференційної калориметрії встановлено, що для СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R перший екзоефект становить 39,5МВт/г; індукційний період складає 1,4

год. Другий екзоефект спостерігається через 7,0 год і відповідає 4,67 мВт/г. Теплота гідратації через 24 і 96 год складає відповідно 234 і 328 Дж/г і знаходиться на рівні портландцементу СЕМ І 42,5R (табл. 2.11).

Таблиця 2.10

Основні властивості портландцементу вапняком з високою ранньою міцністю СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R

Показник		Вимоги EN 197-1 (ДСТУ Б В.2.7-46)	Значення
Вміст вапняку, %		6-20	12,0
Нормальна густота тіста, %		—	29,0
Терміни тужавіння, хв	початок	≥ 60	140
	кінець	—	220
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм		$\leq 10,0$	0
Міцність на стиск, МПа	2 доби	$\geq 20,0$ (20,0)	30,0 (34,0)
	28 діб	$\geq 42,5 \leq 62,5$ (50)	45,6 (52,0)
Активність при пропарюванні, МПа згідно ДСТУ Б В.2.7-112		$\geq 32,0$	40,0
Група ефективності		-	I
Ознаки хибного тужавіння		немає	немає
Вміст C_3A в клінкері, %		$< 8,0$	6,5-7,5

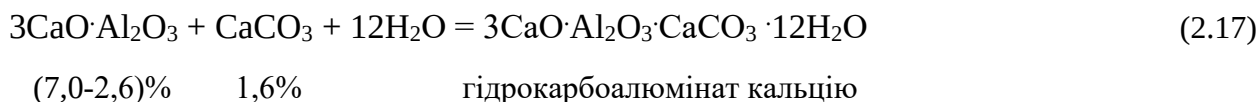
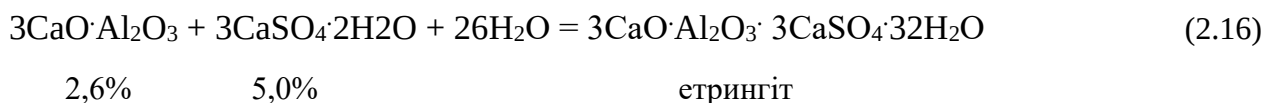
Таблиця 2.11

Термокінетичні показники портландцементів

Цемент	Перший екзоефект, мВт/г	Індукційний період, год	Другий (основний) екзоефект		Теплота гідратації, Дж/г, год			
			момент досягнення, год	величина, мВт/г	24	48	72	96
СЕМ І	31,5	1,6	8,4	4,55	234	289	314	327
СЕМ ІІ/А-LL	39,3	1,4	7,0	4,67	232	295	321	328

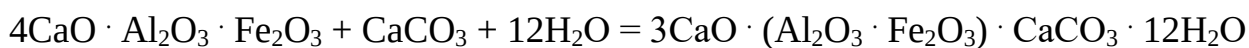
Для змішаного портландцементу СЕМ ІІ/А-LL на ранній стадії гідратації клінкерний мінерал C_3A (7,0 мас.%) вступає у реакцію перш за все з двоводним

гіпсом (5,0 мас.%) з утворенням еtringіту, а пізніше з кальцію карбонатом. Реакції їх взаємодії мають наступний вигляд [105, 106]:



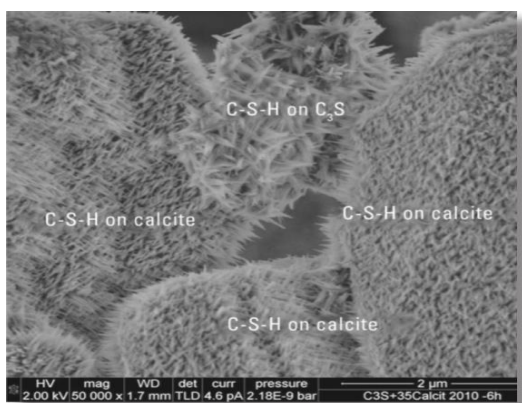
Двоводний гіпс відноситься до малорозчинних сполук (розчинність 2,05 г/л), тоді як вапняк практично нерозчинний, тому в ранній період структуроутворення в основному проходить реакція (2.16). При гідратації СЕМ І добавка 5,0 мас.% двоводного гіпсу зв'язує в еtringіт всього 2,6 мас.% C_3A , а решта C_3A гідратується з утворенням метастабільних гідроалюмінітів кальцію $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$, які з часом переходять у кубічний гідроалюмінат C_3AH_6 , що супроводжується зростанням пористості цементного каменю на 20-30%. В той же час, при гідратації СЕМ ІІ/А-LL, що містить 10 мас.% тонкодисперсного CaCO_3 , гексагональні гідроалюмінати кальцію заміщаються на більш стабільні моногідрокарбоалюмінати $\text{C}_4\text{A} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (AF_m -фази), структуроутворююча роль яких з часом зростає. Групи $[\text{CO}_3]^{2-}$ в структурі $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ упаковані паралельно до шарів $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ і стабілізують їх. При цьому після взаємодії з двоводним гіпсом залишається ще певна кількість (4,4 мас.%) клінкерного мінералу C_3A , що зв'язує в гексагональні гідрокарбоалюмінати кальцію лише 1,6 мас.% CaCO_3 .

Реакції взаємодії алюмоферитної фази C_4AF (12,3 мас.%) з CaCO_3 відбуваються аналогічно C_3A з утворенням гідрокарбоалюмоферитів кальцію, при цьому додатково зв'язується ще 2,5 мас.% CaCO_3 :

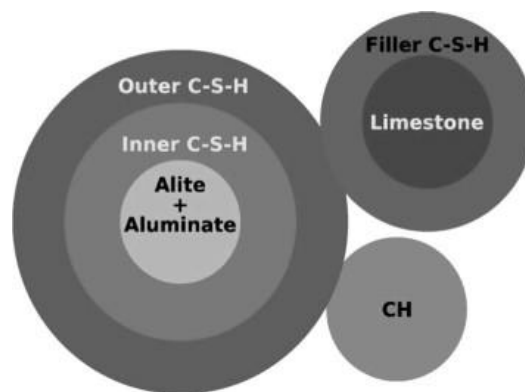


Отже, що при вмісті 19,3 мас.% мінералів-плавнів згідно стехіометрії вказаних реакцій з утворенням гексагональних AF_m -фаз може бути задіяно всього 4,1 мас.% тонкодисперсного карбонату кальцію, а решта виступає як мікронаповнювач, що забезпечує «ефект дрібних порошків» [68].

Дослідженнями мікроструктури цементного каменю з добавкою дрібнодисперсного вапняку в ранній період структуроутворення (рис. 2.20, а) встановлено [270], що на зернах кальциту формується фаза С-S-H. При цьому ультрадрібні частинки вапняку можуть виконувати роль затравок для формування первинних продуктів гідратації (рис. 2.20, б), що сприяє збільшенню міцності на ранній стадії. Звідси витікає, що лише незначна кількість карбонату кальцію (4-5 мас.%) відіграє активну структуроутворюючу роль за рахунок входження в структуру гексагональних AF_m -фаз [11].



а



б

Рисунок 2.20 – Мікрофотографія каменю СЕМ ІІ/А-LL (а) та модель утворення С-S-H-фаз на частинках цементу та вапняку (б) [270]

Отже, наявність саме тонкодисперсної фракції вапняку стабілізує продукти гідратації трикальцієвого алюмінату з утворенням структурно-активних гексагональних гідрокарбоалюмінатів $C_4A \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$, які внаслідок епітаксіальних зрощень забезпечують добре внутрішнє зчеплення між складовими цементного каменю. З іншої сторони, крупніша фракція частинок $CaCO_3$ в результаті ефекту «дрібних порошоків» виступає як мікронаповнювач: частинки $CaCO_3$ розсувають зерна тверднучої системи, що при відведенні продуктів гідратації сприяє прискоренню процесів гідратації, ущільненню цементного каменю та зростанню його міцності.

Портландцемент СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R із вмістом вапняку (10÷15 мас.%) має світлий колір, а ефективність його використання проявляється передусім у збільшенні ранньої міцності, а також у зниженні водопотреби, підвищенні рухливості сумішей і зменшенні їх водовідділення.

Для обґрунтування можливості більш широкого використання вапняку в складі змішаних цементів проведено дослідження його впливу на фізико-механічні властивості шлаковмісних цементів II типу. Як видно з табл. 2.12, введення 10...20 мас.% вапняку до портландцементів СЕМ II/A-S 42,5 R, СЕМ II/A-S 32,5 R, СЕМ II/B-S 32,5 дозволяє знизити водопотребу в'язучого. При змішуванні портландцементів СЕМ II/A-S 42,5 і СЕМ II/A-S 32,5 з 10 мас.% вапняку через 2 доби спостерігається приріст ранньої міцності відповідно до 27,7 та 13,9 МПа. При введенні 10...20 мас. % вапняку до портландцементу СЕМ II/B-S 32,5 границя міцності на стиск зменшується у всі терміни тверднення.

Таблиця 2.12

Фізико-механічні властивості потрійних змішаних цементів з добавкою вапняку (Ц:П=1:3*)

Вапняк мас.%	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
			2	7	28
СЕМ II/A-S 42,5					
-	0,39	116	26,3	35,1	49,3
10	0,37	116	27,7	35,4	48,3
20	0,36	115	15,8	32,7	41,3
СЕМ II/A-S 32,5					
-	0,39	113	12,5	29,5	40,3
10	0,37	115	13,9	30,0	38,5
20	0,36	112	8,0	21,8	32,0
СЕМ II/B-S 32,5					
-	0,39	121	13	20,5	35,5
10	0,37	116	10,5	21,6	30,8
20	0,37	113	13,0	19,5	35,8

* - пісок Жовківського родовища

Отже, добавка вапняку в кількості 10 мас.% позитивно впливає на властивості портландцементів СЕМ II/A,B, зокрема покращується їх легковкаладальність, а внаслідок прискорення процесів структуроутворення зростає міцність у ранньому віці.

2.5. Принципи композиційної побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю

Важливою проблемою в процесі виробництва композиційних цементів є створення сприятливих комбінацій клінкеру з мінеральними добавками, характеристики яких підвищують ефективність клінкерної складової. В той же час, рівні заміщення складників в змішаних цементних системах обмежені через повільний розвиток міцності таких цементів внаслідок більш низької реакційної здатності мінеральних добавок у порівнянні з клінкерними фазами. На основі вивчення впливу неклінкерних компонентів в змішаних цементах на їх властивості створюється можливість оптимізувати гранулометричний склад композиційного портландцементу з урахуванням розподілу частинок за об'ємом і питомою поверхнею [189].

Значний потенціал для оптимізації забезпечує переривчаста гранулометрія зерен, яка проектується відповідно до вимог щодо мультимодальних композитних цементів М³К [258, 319]. З огляду на нестабільність якісних характеристик золи-винесення в складі багатокomпонентних цементів, більш практичний інтерес представляють четвертинні цемента на основі системи портландцементний клінкер - ГДШ - суперцеоліт – вапняк [173, 174].

Важливим напрямком в хімії цементів є мікроструктурно-спроєктовані в'язучі, для створення яких слід кількісно охарактеризувати вплив частинок основних компонентів на міцність цементного каменю, а також класифікувати ефекти впливу подрібнення частинок за розмірами на процес гідратації [236]. При цьому детальне вивчення гранулометричного складу складників сприяє розробленню напрямків підвищення їх реакційної здатності, що визначає можливість створення системного підходу до вибору мінеральних добавок для виготовлення клінкер-ефективних цементів.

Для розроблення складів композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ ІІ/В (клінкер-фактор - 0,65) необхідно встановити оптимальне співвідношення між мінеральними складниками різного генезису. У зв'язку з тим, для одержання необхідної ранньої та стандартної міцностей композиційних портландцементів на основі системи ГДШ-суперцеоліт-вапняк проведено математичне планування експерименту методом ортогонального центрально-композиційного планування [30]. Факторами оптимізації вибрано кількість суперцеоліту ($X_1=0; 10; 20$ мас.%) та вапняку ($X_2=0; 7,5; 15$ мас.%, відповідно вміст ГДШ складав 35...0 мас.%) у складі багатокомпонентного в'язучого (табл. 2.13).

Таблиця 2.13

Матриця планування та результати повного двофакторного експерименту

№ з/п	Матриця планування				РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
	Нормалізовані фактори		Натуральні фактори, кількість складників, мас.%			2	28
	X ₁	X ₂	суперцеоліт	вапняк			
1	-1	-1	0	0	210	17,0	32,2
2	0	-1	10	0	215	17,5	30,4
3	+1	-1	20	0	175	15,6	29,1
4	-1	0	0	7,5	218	18,2	36,2
5	0	0	10	7,5	195	19,1	36,4
6	+1	0	20	7,5	170	15,7	25,6
7	-1	+1	0	15	223	17,2	30,2
8	0	+1	10	15	181	18,5	31,2
9	+1	+1	20	15	190	14,4	24,8

Аналіз отриманих математичних залежностей, а також їх графічна інтерпретація дозволяють визначити оптимальне співвідношення між

неклінкерними складниками (17,5 мас.% ГДШ; 10 мас.% ЦЦ; 6,5 мас.% вапняк) композиційного четвертинного портландцементу СЕМ II/B-M(S-P-L) 32,5 R ДСТУ Б EN 197-1, що забезпечує рухливість більше 190 мм і підвищені значення ранньої ($R_{ct2}=19,1$ МПа) та стандартної ($R_{ct28}=36,4$ МПа) міцностей (рис. 2.21, а, б).

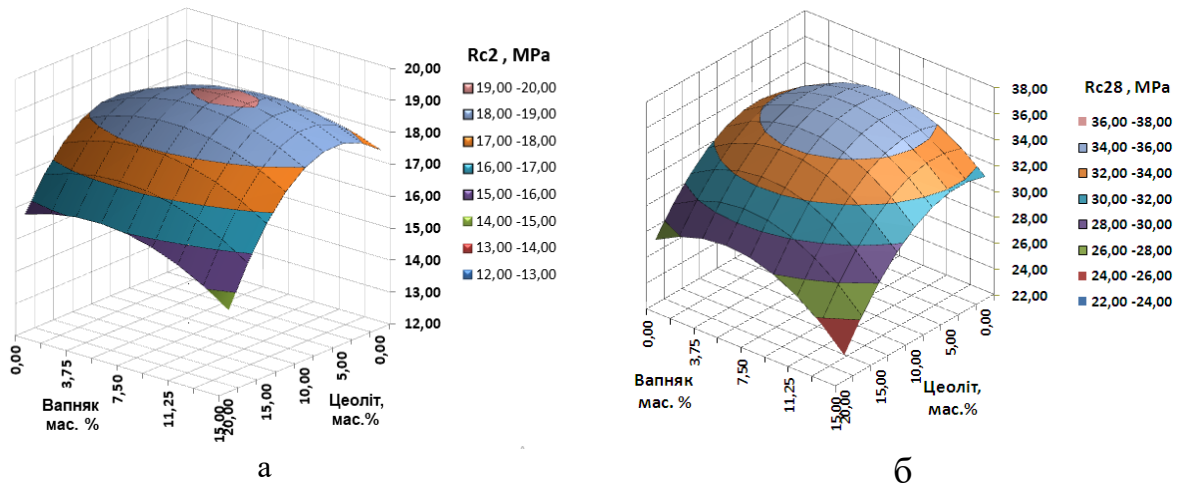


Рисунок 2.21 – Ізопараметричні діаграми зміни міцності на стиск згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 композиційних портландцементів: а – через 2 доби, б – через 28 діб

Слід відзначити, що на властивості композиційних портландцементів також має суттєвий вплив розмелюватність основних складників. Так, для ГДШ та клінкеру коефіцієнт розмелюватності, що виражає приріст питомої поверхні при розмелюванні, складає відповідно 10...12 та 15...20 $\text{см}^2/(\text{г}\cdot\text{с})$, тоді як для цеоліту та вапняку – відповідно 55...65 та 95...110 $\text{см}^2/(\text{г}\cdot\text{с})$. Тому при сумісному помелі м'які матеріали концентруються у дрібній фракції, а клінкер та ГДШ – у грубішій фракції. Найдрібніші частинки вапняку діють як центри кристалізації для формування первинних продуктів гідратації і таким чином викликають приріст міцності на ранніх стадіях тверднення [124, 241]. Разом з тим, у дрібній фракції вміст клінкеру та ГДШ є низьким, що може сповільнити наростання ранньої міцності. Тому для досягнення найбільш ефективних показників стандартної та ранньої міцностей для виробництва композиційного портландцементу необхідно використовувати роздільний помел цементу, що дозволяє доводити кожен компонент до оптимальної питомої поверхні та

гранулометрії. Змішування високодисперсних складників (суперцеоліт та вапняк) з складниками більш грубої дисперсності (портландцементний клінкер та ГДШ) сприяє зниженню на 12 % енерговитрат на помел в'язучого.

Для одержання мікроструктурно-спроєктованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проведено дослідження диференційного та інтегрального розподілу частинок основних складників за об'ємом і питомою поверхнею (рис. 2.22, а-г).

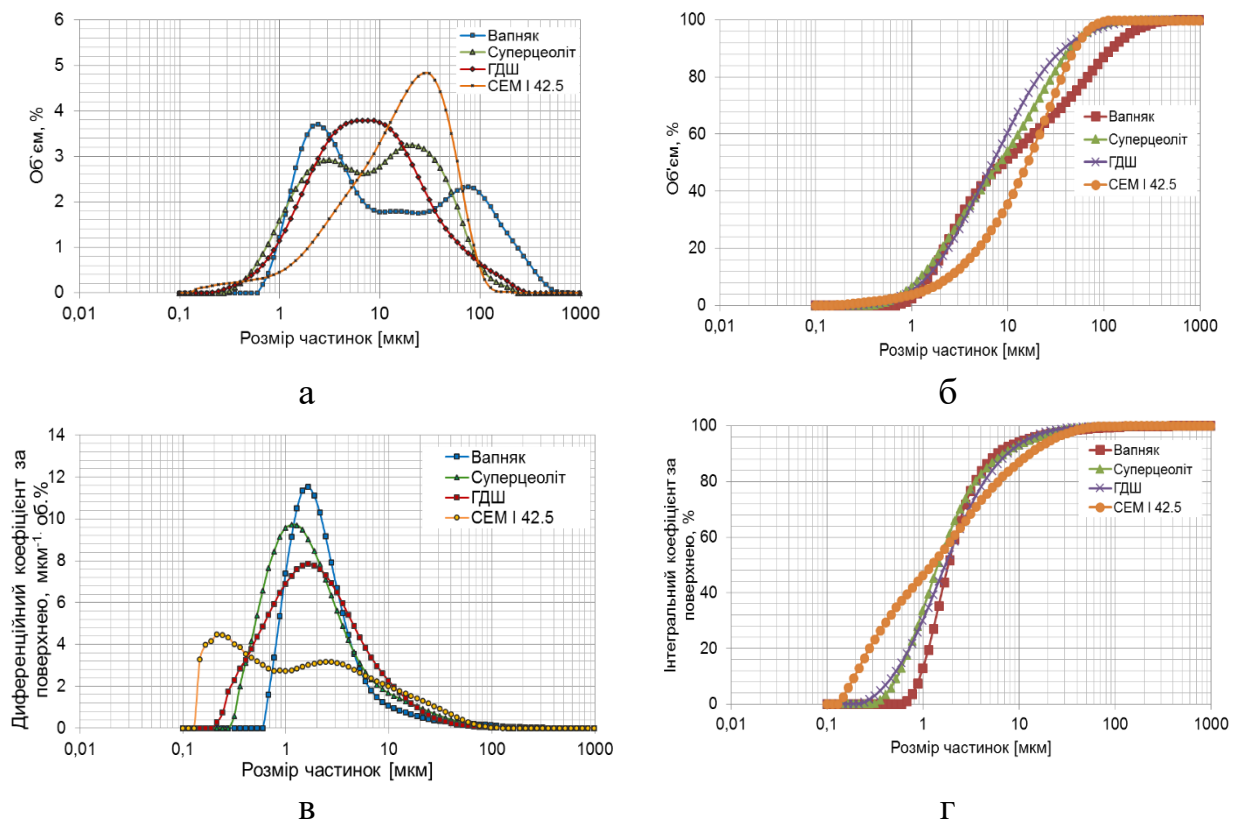


Рисунок 2.22 – Гранулометричний розподіл частинок за об'ємом (а, б) та питомою поверхнею (в, г) основних складників для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 42,5 R: а, в – диференційний, б, г – інтегральний

Гранулометричний розподіл частинок з різною поверхневою енергією мінеральних складників СЕМ І 42,5 ($K_{isa}=4,50 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$), ГДШ ($K_{isa}=7,85 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$), суперцеоліту ($K_{isa}=9,71 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) та вапняку ($K_{isa}=11,52 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) із сумарним вмістом реакційно-активної ультрадисперсної фракції ($\leq 1,0 \text{ мкм}$) на рівні 16,47 мас.% забезпечує їх високу реакційну здатність в ранній період структуроутворення. Ущільнення упаковки зерен цементуючої системи на

різних структурних рівнях сприяє одержанню високої ранньої міцності та створює можливість мікроструктурно спроектувати склади мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Для композиційних портландцементів СЕМ II/В-М (S-P-L) (клінкер фактор – 0,65), одержаних за технологією сумісного і роздільного помелу показники ранньої та стандартної міцностей відрізняються (табл. 2.14).

Таблиця 2.14

Основні показники композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5 R (сумісний помел) і СЕМ II/В-М (S-P-L) 42,5 R (роздільний помел)

Показник		Нормативні значення згідно з EN 197-1		Значення	
		клас міцності 32,5 R	клас міцності 42,5 R	клас міцності 32,5 R	клас міцності 42,5 R
Вміст добавок, %		21–35		35	30
Питома поверхня (за Блейном), м ² /кг		-	-	360	430
НГТ, %		–	–	29,0	29,5
Початок тужавіння, хв		≥75	≥60	170	160
Розплив конуса, мм		–	–	175	170
Міцність на стиск, МПа, у віці діб	2	≥ 10,0	≥ 20,0	19,3	23,8
	28	≥ 32,5 ≤ 52,5	≥ 42,5 ≤ 62,5	38,2	44,9
	90	–	–	47,2	58,7
	360	–	–	60,4	65,2

Для композиційного портландцементу, одержаного за технологією сумісного помелу ($S_{\text{пит}}=360$ м²/кг), при випробуванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-187 границя міцності на стиск через 2 та 28 діб складає 22,4 та 45,2 МПа. При цьому НГТ=29,5%, об'ємний коефіцієнт водовідділення складає 16%,

водоутримувальна здатність - 99,2%. Характерно, що стандартна міцність СЕМ ІІ/В-М перевищує марочну міцність СЕМ ІІ/В-С та не поступається марочній міцності СЕМ ІІ/А-С. Через 1 рік тверднення для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5R спостерігається приріст міцності до 65,2 МПа. Для мультимодального композиційного портландцементу, одержаного за технологією роздільного помелу ($S_{\text{пит}}=430 \text{ м}^2/\text{кг}$), рання міцність збільшується до 23,8 МПа, а стандартна – до 44,9 МПа і даний цемент відповідає СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R [87].

Для портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 R показник ранньої міцності збільшується на 15% порівняно з портландцементом СЕМ ІІ/В-С 32,5R і складає 19,3 МПа. Разом з тим, композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 R характеризується меншою швидкістю наростання ранньої міцності порівняно з портландцементом СЕМ І 42,5 R, хоча через 1 рік тверднення міцність досягає значень ($R_{c360}=55,0 \text{ МПа}$) як для чистоклінкерного портландцементу, а через 2 роки – збільшується ще на 8,3% (рис. 2.23).

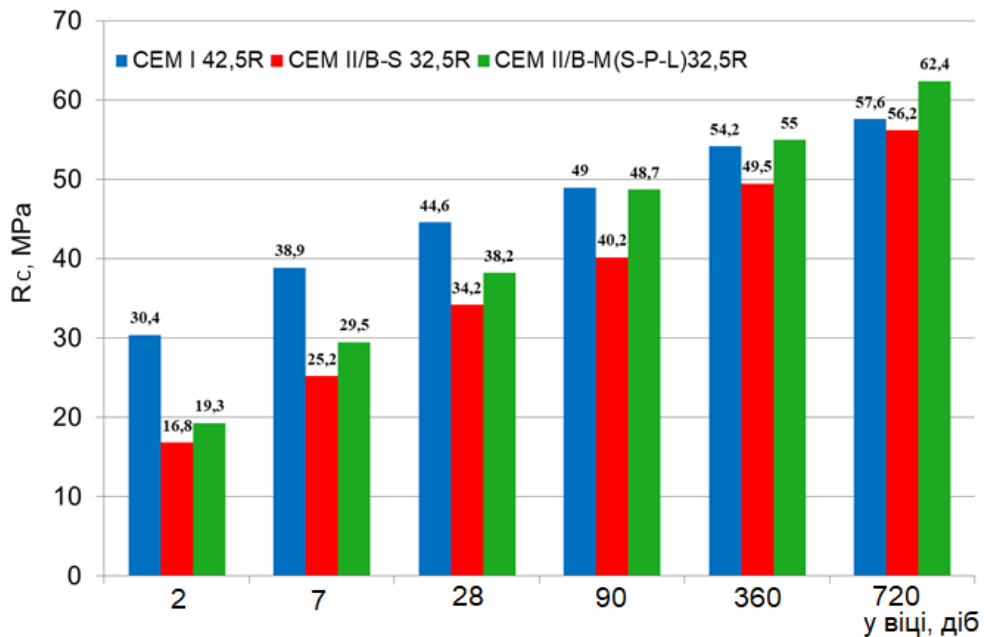


Рисунок 2.23 – Міцність на стиск цементів різних типів

Дослідженнями водовідділення (рис. 2.24, а) встановлено, що портландцемент СЕМ І 42,5 R характеризується найбільшим об'ємним коефіцієнтом водовідділення ($K_v=24,8\%$). В той же час, для СЕМ ІІ/А-С 42,5 R ($\text{НГТ}=29,2\%$) водовідділення зменшується на 12% порівняно з чистоклінкерним

СЕМ І 42,5 R. Для мультимодального композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R водовідділення зменшується в 1,6 рази ($K_v=15,8\%$), що зумовлено вмістом суперцеоліту в складі в'язучого. Мультимодальний композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R характеризується підвищеною водоутримувальною здатністю (98,9%), тоді як для СЕМ І 42,5 R і СЕМ ІІ/А-С 42,5 R цей показник знаходиться в межах 96,3...97,8%.

Дослідженнями зміни температури портландцементів в процесі гідратації встановлено (рис. 2.24, б), що максимальна температура ($t=98,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) досягається для СЕМ І 42,5 R через 450 хв. Під час гідратації СЕМ ІІ/А-С 42,5 R спостерігається деяке сповільнення кінетики тепловиділення від 270 хв, при цьому максимум температури ($t=96,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) зміщується на 50 хв. Для мультимодального портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R спостерігається сповільнення кінетики тепловиділення на 480 хв порівняно з СЕМ І 42,5 R, при цьому температура гідратації знижується до $75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

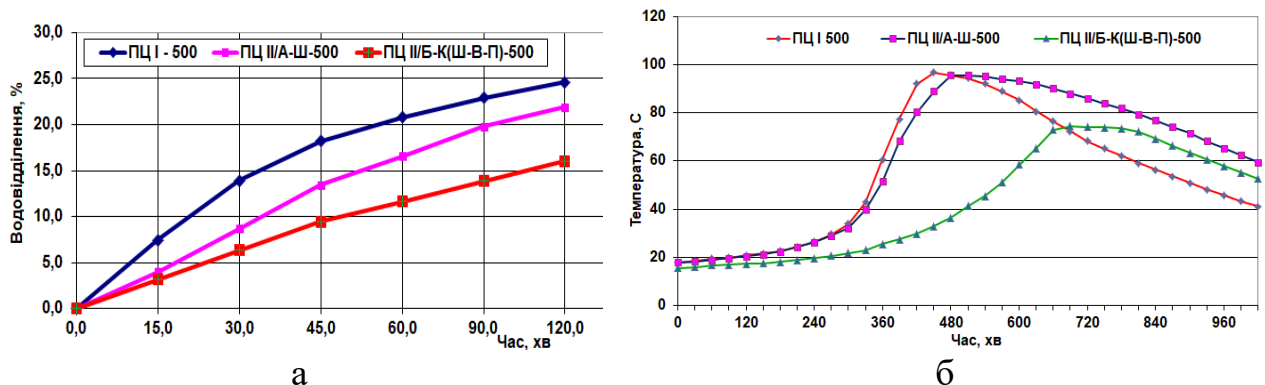


Рис. 2.24. Водовідділення (а) та тепловиділення (б) портландцементів різних типів

Методом диференційної калориметрії встановлено, що для СЕМ ІІ/В-М (С-Р-Л) 42,5 R теплота гідратації через 41 год (185,7 Дж/г) зменшується в 1,8 рази порівняно з СЕМ І 42,5 R, що дозволяє такий портландцемент віднести до СЕМ ІІ/В-М (С-Р-Л) 42,5 R– LН з низькою теплотою гідратації (рис. 2.25). При твердненні в повітряно-сухих умовах цементно-піщаних розчинів ($РК=110-115$ мм), найбільшою втратою маси через 28 діб ($\Delta m_x/m_1=3,2\%$) характеризується портландцемент СЕМ І 42,5R. Для портландцементу СЕМ ІІ/А-С 42,5 R втрати

маси через 2 і 28 діб тверднення складають 1,2 і 2,4 % відповідно. Для мультимодального композиційного портландцементу СЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R– LH втрата маси через 28 діб зменшуються до 2,0 %. При цьому найбільшими деформаціями усадки ($\Delta l/l=0,69$ мм/м) характеризується портландцемент СЕМ I 42,5 R. Для мультимодального композиційного портландцементу СЕМ II/B-M (S-P-L) 42,5 R– LH при твердненні протягом 28 діб деформації усадки зменшуються в 1,24 рази.

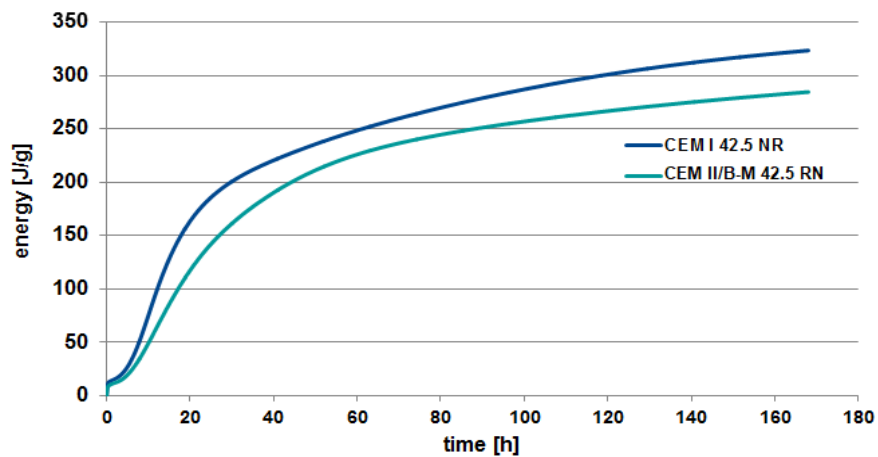


Рисунок 2.25 – Термокінетика гідратації портландцементів СЕМ I 42,5 R та СЕМ II/B-M (S-P-L) 42,5 R– LH

Мультимодальний композиційний портландцемент СЕМ II/B-M (S-P-L) 42,5 R, одержаний за технологією роздільного помелу, характеризується підвищеною ранньою та стандартною міцностями за рахунок створення міцних адгезійних контактів в цементуючій системі, так як поверхнева енергія частинок високодисперсного мікронаповнювача значно вища, ніж для портландцементного клінкеру [252, 261, 285]. Стратегія отримання технологічно- оптимізованих четвертинних композиційних портландцементів типу СЕМ II/B-M (S-P-L) з основними складниками різного генезису (рис. 2.26) забезпечує зниження викидів CO₂ та збереження матеріальних ресурсів, а також оптимізацію властивостей (міцність, довговічність, легковкладальність, вплив на навколишнє середовище).

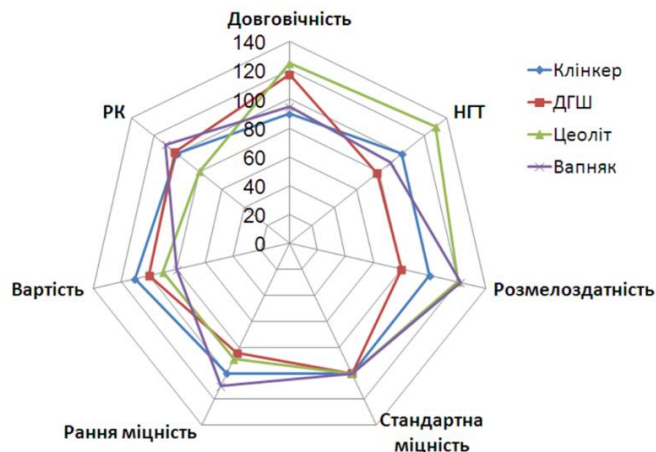


Рисунок 2.26 – Діаграма оптимізації властивостей мультимодальних композиційних портландцементів

Отже, технологічно-оптимізований мультимодальний композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 42,5 R повністю відповідає критеріям технічного рівня (призначення, довговічність, естетичність, технологічність, економічність, збережуваність) що визначає стабільність якості, а також конкурентоздатність. З метою зниження енергоємності та емісії CO₂ в цементному виробництві Європейський комітет зі стандартизації в межах EN 197-1 працює над подальшим розширенням нових видів цементів загальнобудівельного призначення. При цьому одним з перспективних напрямків є розроблення цементів типу СЕМ ІІ/С-М (клінкер фактор $\leq 0,50$), характерною особливістю яких є більш високий вміст суміші двох неклінкерних основних компонентів у їхньому складі. Тому згідно із проектом EN 197-1 (2014 р.) проведено дослідження композиційних портландцементів нового типу СЕМ ІІ/С-М, що містять ГДШ, зола-винесення, натуральну пуцолану (цеоліт) та вапняк. Для порівняння також використовувались змішані цементы з добавкою вапняку в кількості 12 та 40 мас.%(табл. 2.15). Звідси видно, що добавки пуцоланічної дії по різному впливають на пластичність цементів, зокрема добавка 30 мас.% цеоліту значно зменшує РК до 150 мм, тоді як зола-винесення, навпаки, збільшує РК до 225 мм. Вплив вказаних складників на ранню міцність протилежний: вапняк сприяє збільшенню показника, а зола-винесення – зменшенню.

Таблиця 2.15

**Фізико-механічні показники композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю
проектного типу СЕМ ІІ/С-М**

№ з/п	Речовинний склад*, мас.%						$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на згин/стиск, МПа, у віці, діб		
	Клінкер К	ГДШ S	Цеоліт Р	Зола-винесення V	Вапняк LL	РСЕ				2	7	28
1	88	-	-	-	12	-	420	0,5	188	6,6 / 31,6	8,2 / 36,3	8,7 / 43,2
2	60	30	-	-	10	-	400	0,5	225	4,9 / 22,5	6,8 / 36,2	8,9 / 46,8
3	60	-	30	-	10	-	495	0,5	150	4,6 / 20,5	5,9 / 34,7	8,8 / 53,7
4	60	-	-	30	10	-	450	0,5	245	4,5 / 20,9	5,8 / 29,3	8,2 / 44,0
5	60	-	-	-	40	-	510	0,5	190	5,3 / 21,5	5,9 / 27,3	7,7 / 40,1
	1% РСЕ											
6	88	-	-	-	12	1	420	0,37	190	7,7 / 42,6	8,0 / 49,4	9,1 / 64,0
7	60	30	-	-	10	1	400	0,35	225	6,9 / 35,6	8,5 / 55,5	10,1 / 69,2
8	60	-	30	-	10	1	495	0,38	140	7,3 / 36,2	8,8 / 57,4	10,9 / 72,0
9	60	-	-	30	10	1	450	0,34	255	6,5 / 36,8	7,1 / 50,8	9,2 / 64,9
10	60	-	-	-	40	1	510	0,33	180	7,2 / 40,3	8,1 / 53,2	9,5 / 62,5

* - композиційні портландцементи одержували змішуванням ($\tau = 10$ хв) портландцементного клінкеру ($S_{\text{пит}}=390$ м²/кг) та мінеральних добавок (ГДШ - $S_{\text{пит}}=380$ м²/кг, цеоліт - $S_{\text{пит}}=920$ м²/кг, зола-винесення - $S_{\text{пит}}=340$ м²/кг, вапняк – 690 м²/кг) у лабораторному млині; двоводний гіпс до складу цементів вводили понад 100%.

** - суперпластифікатор (СП) полікарбоксилатного типу РСЕ (Glenium 430 Basf); РСЕ вводили до стандартної цементно-піщаної суміші з водою-замішування.

При введенні 1,0 мас.% суперпластифікатора полікарбоксилатного типу за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=34\ldots 47\%$) при розпливі стандартного конуса цементно-піщаної суміші наближеного до РК суміші при $B/C=0,50$ забезпечується одержання швидкотверднучих пластифікованих композиційних портландцементів з високими показниками ранньої ($R_{c2} = 35,6\ldots 36,8$ МПа) та стандартної ($R_{c28} = 64,9\ldots 72,0$ МПа) міцностей. При цьому для пластифікованих СЕМ II/C-M (S-L), СЕМ II/C-M (P-L), СЕМ II/C-M (V-L) рання міцність зростає в 1,6–1,7 рази, а стандартна – в 1,4–1,5 рази, а найвище значення міцності досягається при комплексному поєднанні цеоліту та вапняку.

Отже, суперпластифіковані цементуючі системи типу СЕМ II/C-M можуть в значній мірі забезпечувати все зростаючі вимоги низькоемісійного сектору цементу.

2.6. Фізико-хімічні закономірності формування мікроструктури композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю

Тверднення мультикомпозиційних портландцементів проходить в результаті впливу сумісних гідратаційних процесів клінкеру та реакцій взаємодії мікроструктурних гідратних новоутворень з активними компонентами основних складників [20, 21, 69, 105, 129, 271]. Фракції мінеральних складників з більш високою реакційною здатністю забезпечують більший внесок у збільшення ранньої міцності порівняно з фракціями компонентів з більш низькою реакційною здатністю. Використання мінеральних добавок з питомою поверхнею більшою порівняно з портландцементним клінкером, призводить до збільшення площі поверхні всієї системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в цементі, що сприяє поліпшенню його реологічних властивостей і ущільнення

цементного каменю. Так, для композиційного портландцементу СЕМ ІІ / В-М середній діаметр за об'ємом $D [4,3] = 26,3$ мкм, тоді як середній діаметр частинок за поверхнею $D [3,2] = 4,02$ мкм. Максимум на диференційній кривій розподілу частинок за об'ємом для СЕМ ІІ/В-М становить 35,3 мкм (рис. 2.27, а). Для активних частинок цементу в діапазоні 0,1 ... 45,0 мкм об'єм складає 79,64%. Розрахункова питома поверхня, виміряна з використанням лазерного гранулометра відповідає 497,1 м²/кг. Як видно з рис. 2.27, б, максимум K_{isa} (5,94 мкм⁻¹·об.%) для СЕМ ІІ/В-М був досягнутий для фракції 0,243 мкм, для фракції 1,0 мкм цей коефіцієнт склав 4,54 мкм⁻¹·об.%, а для фракції 10 мкм зменшився в 3,5 рази і при подальшому збільшенні розміру частинок був значно нижчим. Розподіл частинок за поверхнею вказує, що саме тонкі фракції мінеральних добавок в основному визначають їх питому поверхню [230].

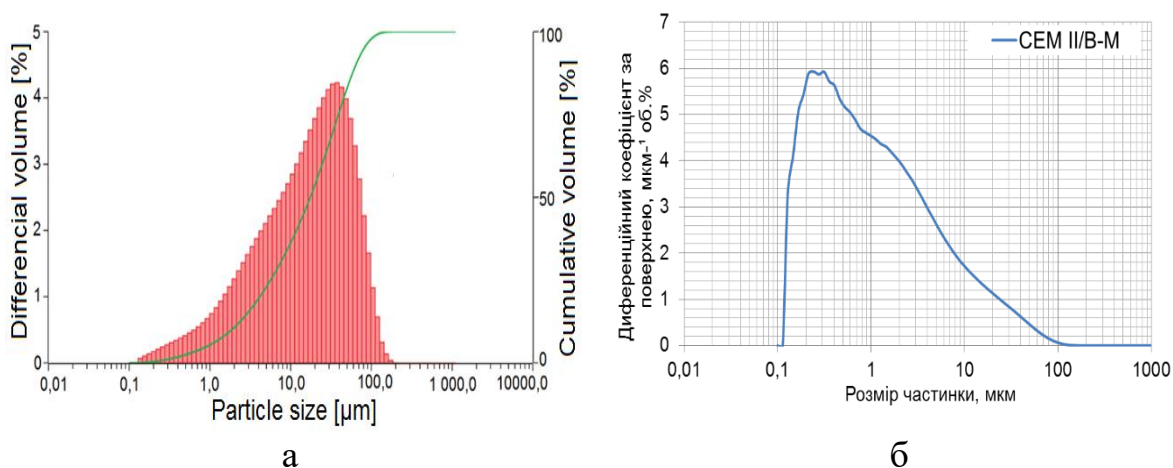


Рисунок 2.27 – Розподіл частинок за об'ємом (а) і питомою поверхнею (б) портландцементу композиційного СЕМ ІІ/В-М 42,5 R

Як видно з табл. 2.16, для портландцементу СЕМ І 42,5 R ($S_{\text{пит}}=340$ м²/кг) нормальна густота тіста досягається при водопотребі 29,5%, при цьому міцність через 1, 3 та 28 діб тверднення (тісто 1:0) складає відповідно 18,9, 40,1 та 72,5 МПа. Композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 R ($S_{\text{пит}}=340$ м²/кг), одержаний за технологією сумісного помелу характеризується сповільненою кінетикою раннього структуроутворення. Так, при НГТ=29,0 початок тужавіння відтягується на 40 хв, міцність через 1 та 3 доби тверднення складає 12,5 та 32,4 МПа відповідно. При дослідженні

мультимодального композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5R ($S_{\text{пит}}=430 \text{ м}^2/\text{кг}$) спостерігається деяке збільшення водопотреби тіста ($\text{НГТ}=30,5\%$), терміни початку і кінця тужавіння складають 180 та 260 хв відповідно. При цьому прискорюються процеси раннього структуроутворення – через 1 добу тверднення міцність збільшується і складає 19,5 МПа порівняно з СЕМ І 42,5R.

Таблиця 2.16

Фізичні властивості та міцність цементного каменю на основі СЕМ І 42,5R та композиційних портландцементів (тісто 1:0)

Тип цементу	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{кг}$	$A_{009}, \%$	НГТ %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
				поч.	кін.	1	3	28
СЕМ І 42,5 R	360	1,2	29,6	150	230	18,9	40,1	72,5
СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R	430	0,6	30,5	180	260	19,5	39,8	72,0
СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 R	340	2,4	29,0	190	270	12,5	32,4	61,8

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 2.28, а), на дифрактограмах цементного каменю на основі СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R через 1 добу тверднення фіксуються лінії кальциту ($d/n=0,303; 0,249 \text{ нм}$), кальцію гідроксиду ($d/n=0,490; 0,263 \text{ нм}$) та еtringіту ($d/n=0,973; 0,561 \text{ нм}$). Слід відзначити, що добавка суперцеоліту в мультимодальному композиційному портландцементі забезпечують незначне зменшення інтенсивності рефлексів кальцію гідроксиду порівняно з СЕМ І 42,5 R. В той же час, через 28 діб тверднення на дифрактограмі гідратованого СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R проявляються додатково ще лінії гідрокарбоалюмінату кальцію ($d/n=0,76; 0,38 \text{ нм}$). При цьому, спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів кальцію гідроксиду в 2 рази порівняно з каменем на основі СЕМ І 42,5 R (рис. 2.28, б), це вказує на те, що тонка фракція суперцеоліту забезпечує прискорення процесів пуцоланізації. Згідно даних растрової електронної мікроскопії, у

результаті взаємодії в системі “Ca(OH)₂ – ГДШ” через 28 діб тверднення основною гідратною фазою є кальцію гідроксид, що утворюється в поровому просторі у вигляді гексагональних і призмоподібних кристалів розміром 50-60 мкм, а також деяка кількість гексагональних гідроалюмінатів кальцію C₄AH₁₃. В той же час, для системи “Ca(OH)₂ – клиноптилоліт” відбувається характерне зменшення кількості кальцію гідроксиду, що свідчить про активну участь ультрадисперсної пуцолани в процесах гідратації.

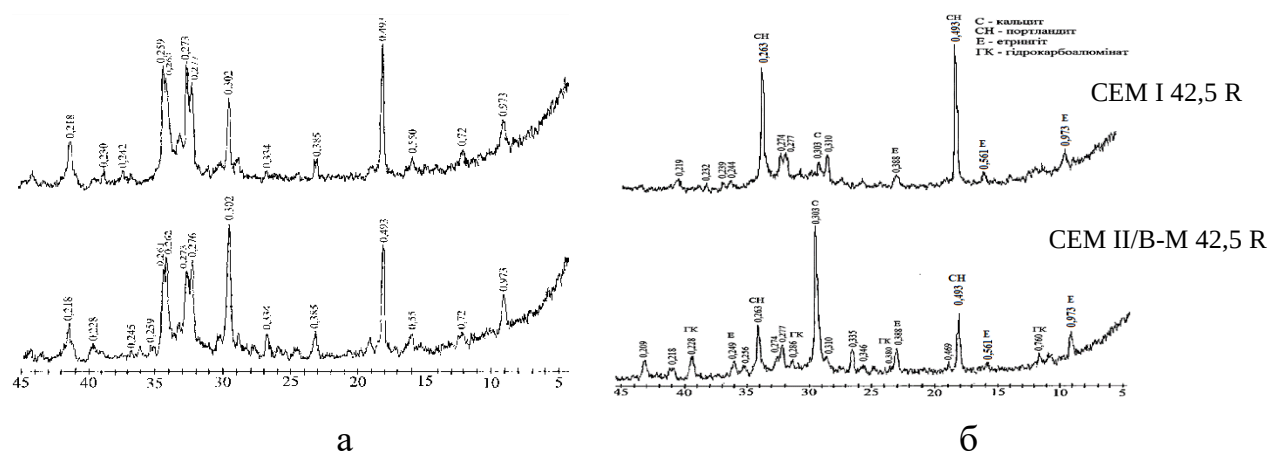
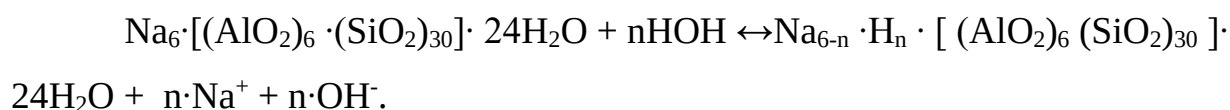


Рисунок 2.28 – Дифрактограми каменю на основі CEM I 42,5 R та CEM II/B-M 42,5 R через 1 (а) та 28 (б) діб тверднення

В системі «Ca(OH)₂ – гранульований доменний шлак – цеоліт» одним з основних видів взаємодії є лужна активація мінеральних компонентів. Так, для цеолітової породи слід виділити здатність до гідролізу склоподібної складової, причому висока інтенсивність цього процесу зумовлена зростанням рН-середовища за рахунок обмінної здатності цеолітового мінералу – клиноптилоліту [146]:



Клиноптилоліт виступає в якості активуючого компоненту системи «клінкер – ГДШ», збільшується кількість активних центрів кристалізації на поверхні зерен цеоліту та зростає рН середовища, що зумовлює підвищення гідравлічної активності системи. Високі показники пуцоланової активності

цеоліту за поглинанням CaO та CaSO_4 забезпечують інтенсивне зв'язування Ca(OH)_2 у низькоосновні гідросилікати, гідросульфоалюмінати і гідроалюмінати кальцію. Разом з тим, такий процес активації протікає в тривалий проміжок часу. Тому наявність ультрадисперсної фракції цеоліту, що характеризується підвищеною поверхневою енергією, сприяє інтенсифікації процесів структуроутворення в ранній період гідратації [251, 260, 261].

У ранній період структуроутворення мультимодального композиційного портландцементу спостерігається інтенсивне утворення дрібнодисперсних кристалів низькоосновних гідросилікатів кальцію C-S-H (I), поодиноких кристалів кальцію гідроксиду (рис. 2.29, а).

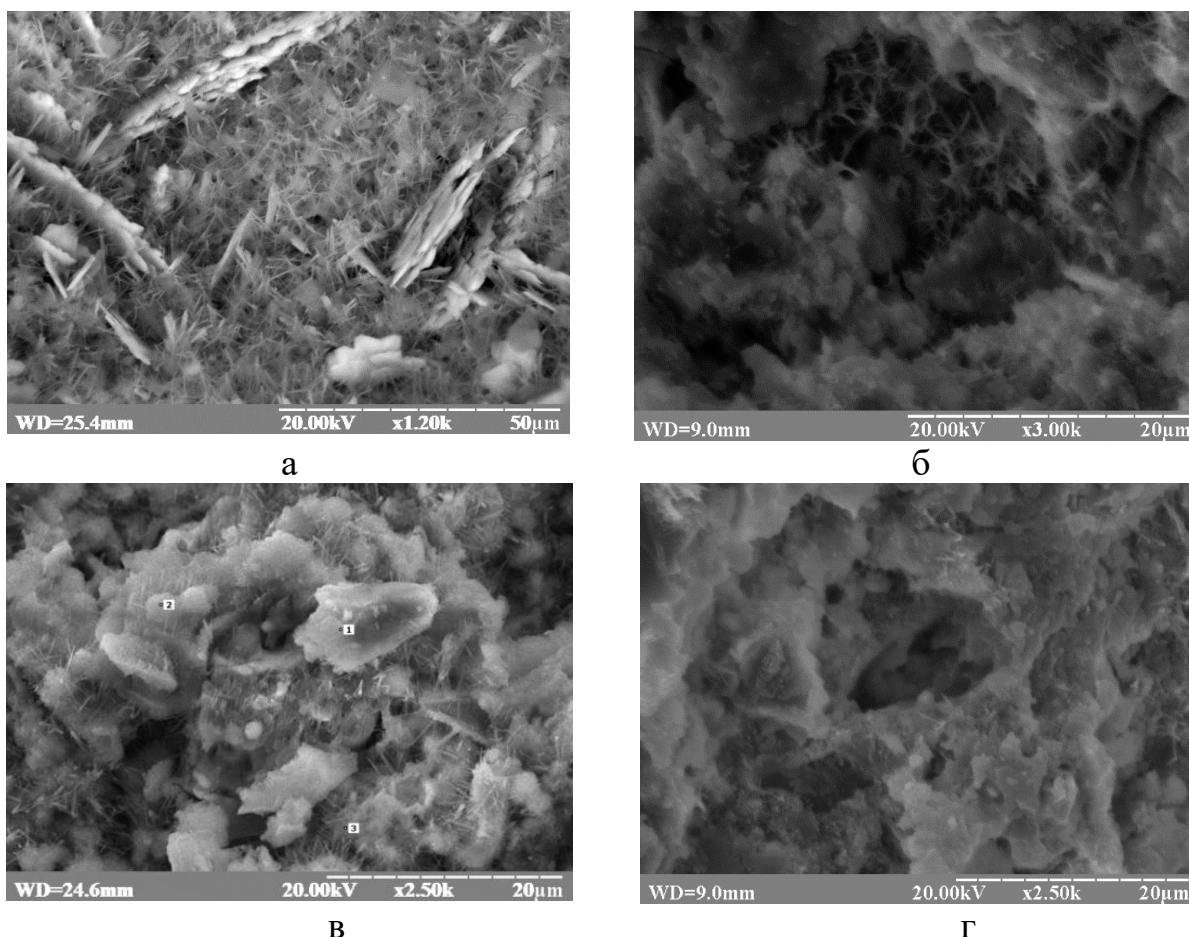


Рисунок 2.29 – Електронні мікрофотографії цементного каменю на основі мультимодального композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л)

42,5 R через 1 добу (а, б) та 28 діб (в, г) тверднення

Як видно з рис. 2.29, б, в, процесі гідратації відкрита пора кольматується голчатими кристалами еtringіту розміром 5-10 мкм, що сприяє ущільненню структури каменю. З віком тверднення, через 28 діб, відбувається ущільнення мікроструктури цементного каменю, яке забезпечується AF_m - і AF_t -фазами в масі гелеподібної фази C-S-H (рис. 2.29, в, г). Утворення дрібнодисперсних кристалів еtringіту сприяє зшиванню зерен у неклінкерній частині в'язучого. Еtringіт кристалізується в міжпоровому просторі у вигляді дрібних голчастих кристалів (0,5 - 3,0 мкм), які сприяють синтезу міцності цементного каменю за рахунок його ущільнення. Тонкодисперсна фракція вапняку в процесі гідратації клінкерної складової стабілізує продукти гідратації трикальцієвого алюмінату з утворенням гексагональних гідрокарбоалюмінатів $C_4A \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$, а крупніша фракція частинок $CaCO_3$ в результаті ефекту “дрібних порошків” виступає як мікронаповнювач, що сприяє підвищенню міцності цементного каменю.

Згідно даних термічного аналізу (рис. 2.30, а, в) встановлено, що для портландцементів CEM I 42,5 R та CEM II/B-M(S-P-L) 42,5 R на кривій ДТА через 1 та 28 діб тверднення фіксується ендотермічний ефект при температурі 130°C, який відповідає виділенню фізично-зв'язаної та фізично-адсорбованої води з пористої структури каменю. Дегідратація в портландиті відбувається в температурному інтервалі 460-520 °C, вміст $Ca(OH)_2$ в портландцементях CEM I 42,5 R та CEM II/B-M(S-P-L) 42,5 R складає відповідно 3,3 та 1,7 %. Як видно з рис. 2.30, б, г, через 28 діб гідратації спостерігається збільшення $Ca(OH)_2$ в портландцементях. Проте розрахункове значення кількості $Ca(OH)_2$ у цементному камені на основі CEM II/B-M(S-P-L) 42,5 R складає 8,2 мас.%, що в 2 рази менше порівняно з каменем на основі CEM I 42,5 R. Звідси випливає, що активні мінеральні добавки та мікронаповнювачі в складі мультимодальних четвертинних композиційних цементів змінюють процеси їх гідратації. Так, в ранній період структуроутворення швидкість гідролізу та гідратації клінкерних мінералів є більшою порівняно з CEM I, так як активні мінеральні добавки зв'язують гідроксид кальцію і знижують концентрацію

іонів Ca^{2+} в рідкій фазі. Для тіста на основі композиційного портландцементу водо-в'яжуче відношення $V/B=0,29$, однак вміст води на одиницю маси клінкеру при цьому більший в 1,55 рази ($V/\text{Кл}=0,45$) порівняно з тістом на основі СЕМ І, що сприяє прискоренню гідратації клінкерних мінералів. Як показано вище, товщина плівки води на поверхні зерен складає 1,2 мкм.

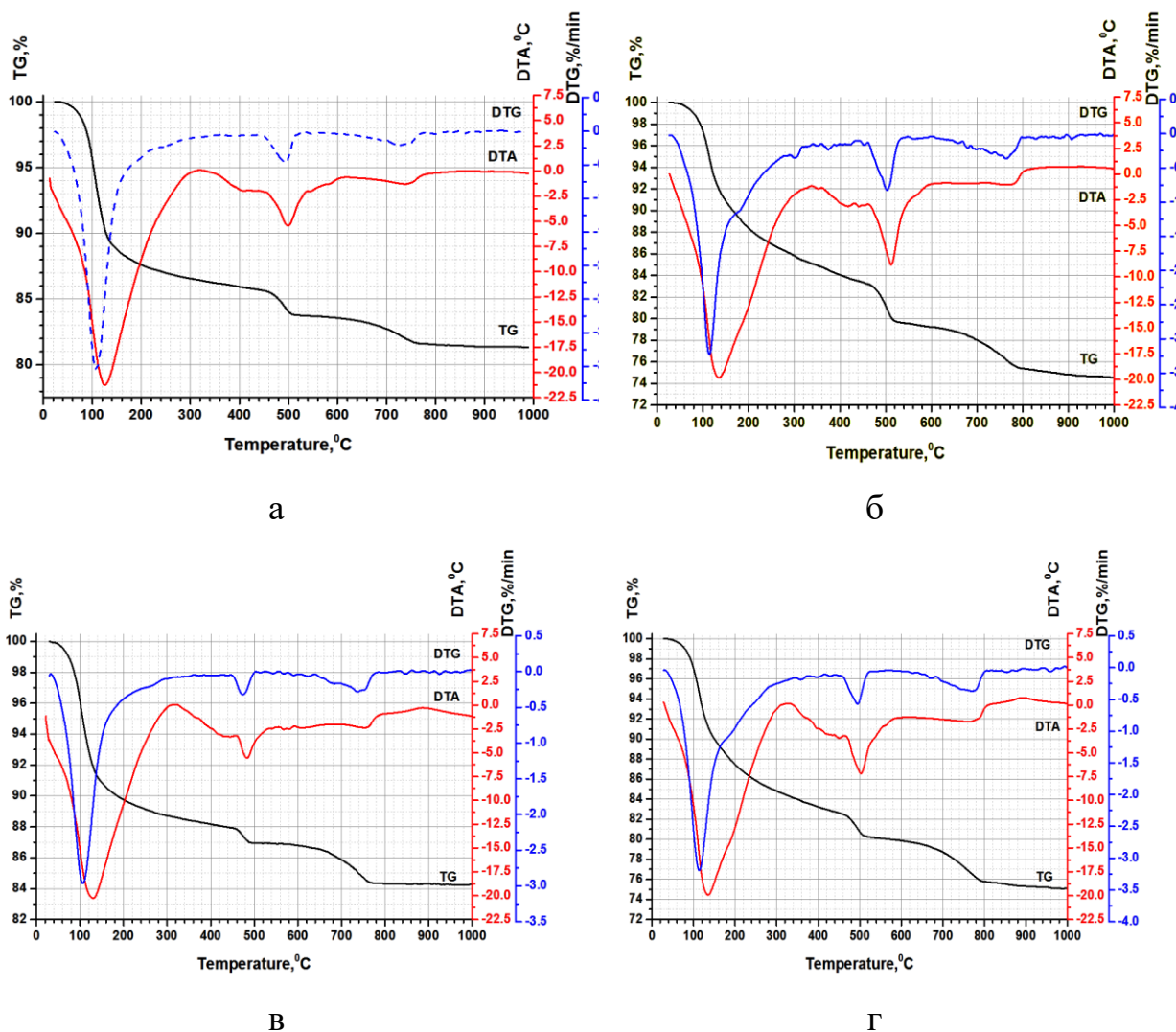


Рисунок 2.30 – Дериватограми портландцементів СЕМ І 42,5 R (а, б) та СЕМ ІІ/В-М(S-P-L) 42,5 R (в, г): а, в – через 1 добу тверднення; б, г – через 28 діб тверднення

Для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М при $D[4,3] = 26,3$ мкм відстань між зернами становить близько $1/20$ від $D[4,3]$. З урахуванням кількості води, яка не належить до шарів води, що оточує зерна цементу, товщина її шару між зернами становитиме 1,5 мкм. За рахунок створення мікроструктурно спроектованої цементуючої матриці загальний об'єм гідратів

збільшується, а пористість цементного каменю зменшується, що забезпечує більш високу міцність мультимодальних композиційних портландцементів, особливо в ранньому віці тверднення [285].

Отже, синтез міцності мультимодального композиційного портландцементу визначається синергетичним ефектом ультрадисперсних фракцій основних складників (менше 1,0 мкм) гідралічної та пуцоланічної дії, що зумовлює оптимізацію упаковки частинок системи, ранню пуцоланову реакцію між реакційно-активними частинками мінеральних добавок з кальцієм гідроксидом, призводить до утворення додаткових продуктів гідратації в неклінкерній частині цементного каменю та забезпечує підвищені показники міцності.

Висновки до розділу

1. Розроблено методологічні основи оцінювання поверхневої активності цементуючих матеріалів для визначення особливостей їх структурно-фазового стану на різних функціональних рівнях та показано, що для ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів із зменшенням розмірів їх елементів проявляються особливі властивості внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним. При зменшенні розміру частинок від 1,0 мкм до 0,1 та 0,01 мкм ступінь їх дисперсності (A/V) зростає відповідно в 10 та 100 разів, питома поверхня середнього розміру частинок вказаних розмірів складає 2000; 20000 та 200000 м²/кг; при цьому об'ємна частка міжзернової компоненти збільшується від 0,29 до 2,97 та 27,1% (відповідно в 10,24 та 93,45 разів), тобто в ультрадисперсних фракціях значно зростає роль поверхневих явищ на границі розділу фаз, що призводить до появи якісно нових властивостей дисперсної системи за рахунок реалізації явища контактно-конденсаційного тверднення.

2. Ефективність багатокомпонентних цементів виявляється за рахунок комплексної оцінки дисперсності основних складників, яка базується на

визначенні їх питомої поверхні, гранулометричного складу частинок та величини їх міжфазної поверхні. Гранулометричний склад портландцементу СЕМ І 42,5 R ($S_{\text{пит}}=340 \text{ м}^2/\text{кг}$) характеризується вмістом фракцій за об'ємом $D_v(10)$, $D_v(50)$ та $D_v(90)$ відповідно при 2,76, 18,1 та 56,5 мкм, середніми діаметрами за об'ємом $D[4;3]=24,8$ мкм і поверхнею $D[3;2]=5,21$ мкм. Для основних мінеральних складників (ГДШ, суперцеоліт, ЗВ, вапняк) об'ємний середній діаметр $D[4;3]$ знаходиться в межах 28,6...71,9 мкм, а середній діаметр за питомою поверхнею $D[3;2] = 4,62...6,55$ мкм; при цьому суперцеоліт і вапняк мають бімодальний розподіл частинок за об'ємом, зокрема кількість тонкої фракції в межах до 10,0 мкм для суперцеоліту складає 39 об.%, а для вапняку – 32 об.%.

3. Показано, що поверхнева активність цементуючих систем визначається частинками в діапазоні до 10 мкм. Для СЕМ І фіксуються два максимуми коефіцієнту поверхневої активності ($K_{\text{isa}}=4,50 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$ та $K_{\text{isa}}=3,05 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$) з розмірами частинок відповідно 0,32 та 2,8 мкм; при цьому вклад частинок розміром менше 1,0 мкм у сумарну поверхню складає 50%, хоча їх вміст за об'ємом рівний всього 5,85%. Для ГДШ, суперцеоліту та вапняку максимальні значення K_{isa} становлять відповідно 7,85; 9,71 та 11,52 $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$ і знаходяться в діапазоні розмірів 1...2 мкм, що перевищує другий максимум K_{isa} для СЕМ І у 2,60...3,84 рази. Вклад фракцій понад 10 мкм у розвиток питомої поверхні цементуючих систем незначний, хоча їх кількість складає від 20 до 60 об.%.

4. На основі аналізу характеристик хіміко-мінералогічного, речовинного та гранулометричного складів цементуючих матеріалів, а також їх поверхневої активності на різних функціональних рівнях визначено принципи побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних композиційних цементів з високою ранньою міцністю, що враховують вплив фізичних показників основних складників як пуцоланова активність, водопотреба, водовідділення, індекс активності за міцністю та ін. на комплекс властивостей мікроструктурно-спроектованої цементуючої системи

(легковкладальність, рухливість, рання та стандартна міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище). За результатами досліджень пуцоланової активності активних мінеральних добавок за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ показано, що для суперцеоліту проявляється підвищена пуцоланова активність за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (207 мг $\text{CaO}/\text{г}$), яка перевищує такі значення для ГДШ та ЗВ відповідно у 2,7 та 7,0 разів.

5. Індекс активності за міцністю відносно СЕМ І для змішаних цементів СЕМ ІІ/В з добавками ГДШ, суперцеоліту та вапняку через 2; 28; 90 діб змінюється в межах відповідно 43...53; 58...61; 69...79, при цьому в ранній період найвище значення показника забезпечує вапняк, а з віком тверднення - суперцеоліт. Для розроблення складів технологічно-оптимізованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю із забезпеченням їх необхідних фізичних властивостей проведено оптимізацію складу суміші мінеральних добавок у трикомпонентній системі «ГДШ – суперцеоліт – вапняк» за критеріями водопотреби та водовідділення. На основі експериментальних моделей згідно концентраційного трикутника Гіббса встановлено, що оптимальні значення водопотреби ($\text{НГТ}=24\text{-}28\%$) та водовідділення ($\text{K}_в=12\text{-}16\%$) досягаються при співвідношенні складників: ГДШ – 40-45%; суперцеоліт – 30-35%; вапняк – 30-20%.

6. На основі експериментально-статистичного моделювання для четвертинного композиційного портландцементу за показниками зміни розпливу конуса та ранньої міцності на стиск встановлено оптимальний баланс між неклінкерними складниками (17,5 мас.% ГДШ, 10,0 мас.% цеоліт та 7,5 мас.% вапняк). Показано, що для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М ($S_{\text{пнт}}=360 \text{ м}^2/\text{кг}$), отриманого шляхом сумісного помелу в кульовому млині, міцність на стиск через 2 та 28 діб становить 19,3 та 38,2 МПа і даний цемент відноситься до СЕМ ІІ/В-М 32,5 R. При роздільному помелі основних складників різного генезису та розмелоздатності отримуються наступні показники цементу: $S_{\text{пнт}}=430 \text{ м}^2/\text{кг}$, $D[4,3] = 26,3 \text{ мкм}$, $D[3,2] = 4,02 \text{ мкм}$, $D_v(50) = 35,3 \text{ мкм}$, $K_{\text{isamax}}=5,94 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$, що визначають

високу ранню та стандартну міцності ($R_{c2} = 20,3$ МПа, $R_{c28} = 44,9$ МПа). Згідно ДСТУ EN 197-1 мультимодальний композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю СЕМ II/В-М (S-P-L) 42,5 R-LH характеризується низькою теплотою гідратації (245,7 Дж/г через 41 год).

7. Обґрунтовано закономірності формування мікроструктури композиційних портландцементів та принципи композиційної побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних портландцементів з високою ранньою міцністю СЕМ II/В-М, на основі яких з врахуванням поверхневих явищ та особливостей структурно-фазового стану сформульовано науковий підхід до створення мікроструктурно-спроектованих композиційних цементів за рахунок синергетичного поєднання основних складників різного речовинного та гранулометричного складів, оптимізації упаковки частинок дисперсної системи з високою енергетичною активністю, прискорення пуцоланової реакції суперцеоліту, що призводить до зростання загального об'єму гідратів, утворення додаткових продуктів гідратації в неклінкерній частині цементного каменю, зменшення капілярної пористості та забезпечує підвищені показники міцності цементуючої системи.

РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЛУЖНОЇ АКТИВАЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ

На даний час у будівельному виробництві найбільше поширення серед в'яжучих речовин отримали портландцементи загальнобудівельного призначення, що пов'язано, головним чином, з їх високою функціональністю, задовільними показниками ціна/якість та доступною в світі сировинною базою для їх виготовлення. В той же час, щораз більш пріоритетним напрямком досліджень стає розроблення альтернативних цементів, які забезпечують суттєве зниження емісії CO_2 [23, 132, 163, 255, 292, 316]. До альтернативних в'яжучих можна віднести лужні гібридні цементи, що містять зазвичай аморфні або склоподібні алюмосилікати природного та промислового походження (пуцолани, метакаолін, ГДШ, зола-винесення) та лужні активатори (NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3). Виробництво таких лужних цементів характеризується значно меншими енергетичними затратами порівняно з портландцементним клінкером. Разом з тим, технологічні процеси виробництва лужних розчинів на основі силікатів натрію супроводжуються досить високою емісією CO_2 , а вміст лужних компонентів може бути досить високим і складає для лужного пуцоланового цементу – 5...10 мас.%, для геоцементів – 10-20 мас.%. В результаті CO_2 -інтенсивність таких лужних цементів може зростати.

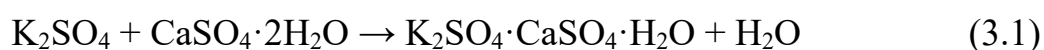
Тому розроблення фізико-хімічних основ лужної активації саме багатоконпонентних портландцементних систем є важливим для створення низькоемісійних композиційних цементів з високою ранньою міцністю. В цьому плані визначальними для подальшого вдосконалення механізмів лужної та сульфатної активації є розроблені науковою школою НДІВРМ ім. В.Д. Глуховського КНУБА наукові положення, суть яких полягає у активізації взаємодії в системі «луг – алюмосилікатний компонент» для синтезу

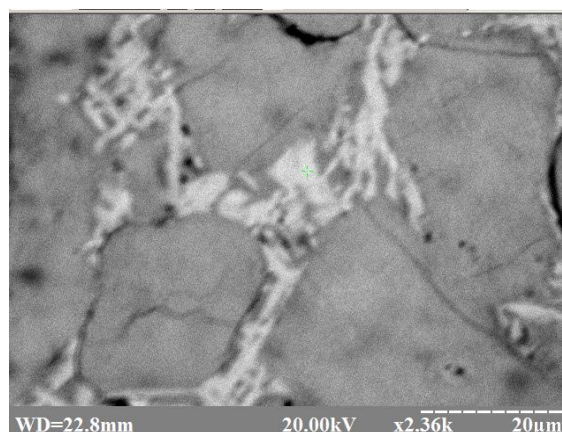
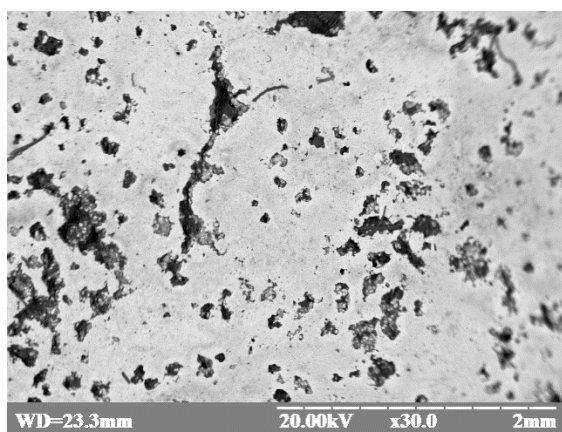
новоутворень, аналогічних природним мінералам, що визначає довговічність лужноактивованого штучного каменю [26, 29, 58, 98, 148, 223, 279]. В той же час, при цьому виникає необхідність поглибити уявлення про роль лужних оксидів та кристалоутворюючого середовища у формуванні структури та властивостей композитів на основі високоосновних цементуючих систем.

3.1. Особливості портландцементів на основі клінкеру з підвищеним вмістом лужних оксидів

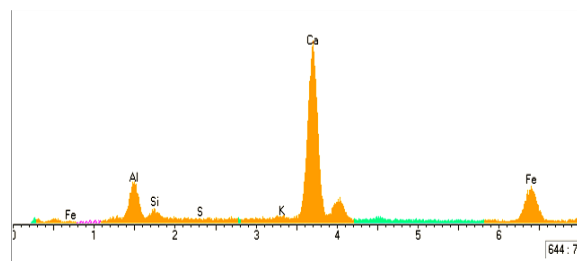
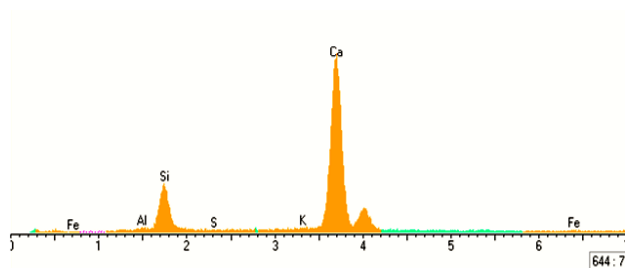
Структурні особливості портландцементів залежить від багатьох факторів: вихідних компонентів сировини, впливу другорядних домішок, процесу випалу та одержання клінкеру. Згідно даних растрової електронної мікроскопії та мікрозондового рентгеноспектрального аналізу для клінкеру сухого способу виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (рис. 3.1, а-г) характерні такі основні елементи як атоми кальцію, силіцію, алюмінію, що рівномірно розподіляються в структурі клінкерних мінералів. Водночас атоми калію та сірки локально концентруються в порах клінкеру на границі розділу фаз з утворенням водорозчинного мінералу арканіту (K_2SO_4). Характерно, що в складі проміжної (алюмоферитної) фази вміст атомів калію та сірки є незначний, тобто арканіт у цій фазі практично відсутній. Слід відзначити, що арканіт (температура плавлення $t_{пл}=1076^{\circ}C$) є самостійною фазою в портландцементному клінкері, яка не змішується з клінкерним розплавом і кристалізується останньою.

Слід зазначити, що в цементах з підвищеним вмістом лугів через певний проміжок часу після змішування з водою може спостерігатися процес хибного тужавіння, що зумовлене утворенням гідратної фази – сингеніту $K_2Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ відповідно до наступної реакції (3.1):

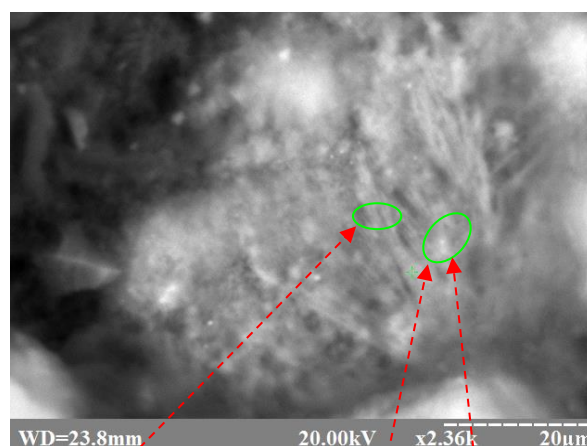
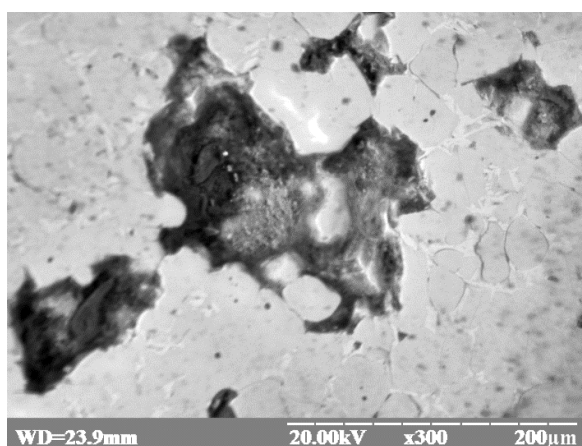




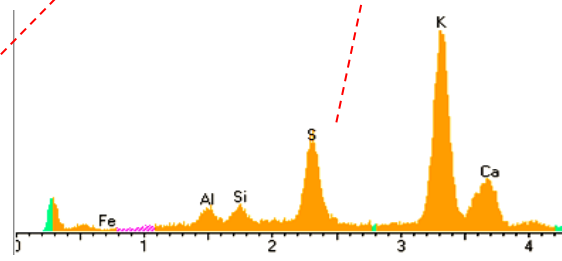
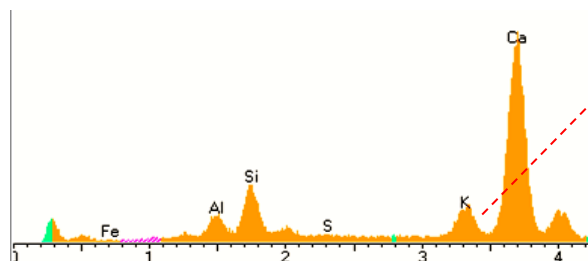
a



б



в



г

Рисунок 3.1 – Електронні мікрофотографії (а, в) та спектри мікрозондового рентгеноспектрального аналізу (б, г) з поверхні аншлафа портландцементного клінкеру

У результаті цього залишається лише частина незв'язаного кальцію сульфат дигідрату, який у подальшому виступає регулятором тужавіння мінералу C_3A . Так як на ранній стадії структуроутворення більша частина кальцію сульфат дигідрату взаємодіє з утворенням сингеніту, то залишкова частина гіпсу під час взаємодії з C_3A може утворювати лише незначну кількість раннього еtringіту. В той же час, більша частина C_3A в результаті взаємодії з водою утворює метастабільні гідроалюмінати кальцію типу C_4AH_{19-13} , які переходять в кубічний C_3AH_6 , що може призвести до зниження міцності з віком тверднення. Для дослідження характеру структуроутворення в системі портландцементу з лужними активаторами вивчені процеси взаємодії між кальцію сульфат дигідратом та солями лужних металів. Встановлено, що солі калію більш різко прискорюють тужавіння порівняно з солями натрію. Згідно [85, 102, 282], за впливом на структуроутворення портландцементу лужні сполуки можна розділити на дві групи. До першої відносяться солі натрію - хлорид, нітрат, нітрит, які не призводять до суттєвого прискорення термінів тужавіння. Друга група включає карбонат, силікат, сульфат натрію, а також солі калію, які призводять до прискорення тужавіння цементного тіста і втрати пластичних властивостей системи.

Встановлено [182], що на характер розвитку процесу гідратації портландцементу впливає природа аніонної складової лужних сполук. За рахунок реакції обмінного типу між солями лужних металів та двоводним гіпсом відбувається утворення нерозчинних карбонату і гідросилікатів кальцію, а також розчинних сульфату натрію або калію. Слід відзначити, що у рідкій фазі сульфат натрію кристалізується у вигляді мірабіліту $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, а сульфат калію сприяє утворенню мінералу сингеніту $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$. У зв'язку з цим, досліджені процеси структуроутворення модельної системи «двоводний гіпс – арканіт» в широкому діапазоні їх співвідношення. Як видно з табл. 3.1, збільшення кількості калію сульфату в системі $CaSO_4 \cdot 2H_2O - K_2SO_4$, призводить до прискорення тужавіння модельної системи. Так, для тіста на основі двоводного гіпсу ($B/T=0,44$) початок і кінець тужавіння складає (год-

хв): відповідно 11-30 та 14-45. Водночас, для системи $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - K_2SO_4 (10:1) терміни тужавіння прискорюються до 15 та 40 хв, а при співвідношенні 2 до 1 – до 4 та 9 хв. Аналогічно прискорюються терміни тужавіння модельної системи на основі калію карбонату (поташу) та двоводного гіпсу внаслідок обмінної реакції з утворенням кальциту (CaCO_3) та арканіту (K_2SO_4).

Таблиця 3.1

**Вплив калію сульфату та карбонату на терміни тужавіння
тонкомеленого двоводного гіпсу**

Відношення у системах	В/Т	Терміни тужавіння, год-хв	
		початок	кінець
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,44	11-30	14-45
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - K_2SO_4			
10 до 1	0,40	0-15	0-40
4 до 1	0,37	0-09	0-14
2 до 1	0,39	0-04	0-09
1 до 1	0,33	0-06	0-08
1 до 2	0,30	0-06	0-08
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - K_2CO_3			
2 до 1	0,37	0-20	0-35
4 до 1	0,45	0-12	0-17

Таблиця 3.2

**Вплив калію сульфату на терміни тужавіння модельної суміші
(95 мас. % кварцовий пісок ($S=350 \text{ м}^2/\text{кг}$) та 5 мас. % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)**

Кількість добавки K_2SO_4 , мас. %	НГТ	Терміни тужавіння, год-хв	
		початок	кінець
-	0,24	10-30	27-00
1,0	0,23	8-40	11-00
2,0	0,22	0-50	6-30
4,0	0,23	0-45	4-20

Слід відзначити, що для системи 95,0 мас. % тонкомеленого піску ($S_{\text{пит}}=750 \text{ м}^2/\text{кг}$) і 5,0 мас. % двоводного гіпсу при введенні 2 ... 4 мас. % калію

сульфату ($B/T=0,23$) початок тужавіння прискорюється від 10 год до 50...40 хв, а кінець тужавіння – відповідно від 27 год до 4...6 год (табл. 3.2). Згідно стехіометрії хімічної реакції 1,0 мас.% K_2SO_4 зв'язує 0,99 мас.% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Методом рентгенофазового аналізу (рис. 3.2) показано, що на дифрактограмах каменю продуктів гідратації модельних систем $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - K_2SO_4 (2:1), фіксуються лінії двоводного гіпсу ($d/n=0,756; 0,427$ нм) та арканіту ($d/n=0,419; 0,373; 0,300; 0,241; 0,288; 0,208$ нм), а також продукту їх взаємодії сингеніту ($d/n=0,951; 0,572; 0,463; 0,315; 0,285$ нм). При збільшенні кількості арканіту в системі $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - K_2SO_4 (1:1; 1:2) спостерігається відсутність ліній двоводного гіпсу та фіксується більша інтенсивність рефлексів сингеніту $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, що свідчить про зв'язування двоводного гіпсу в сингеніт.

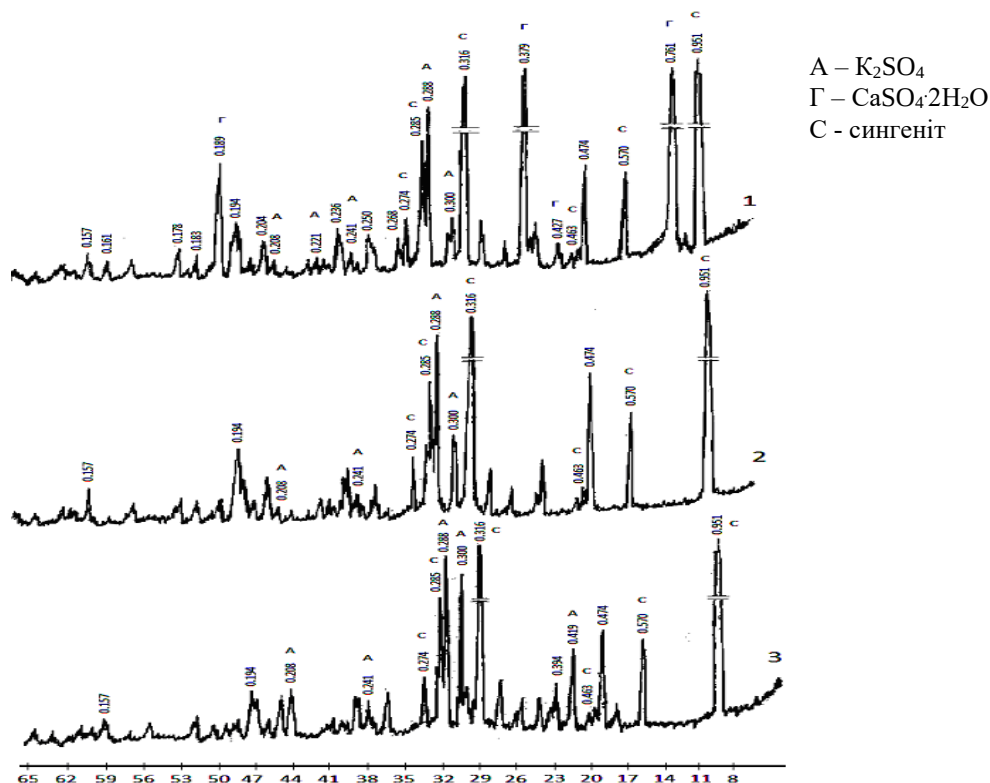
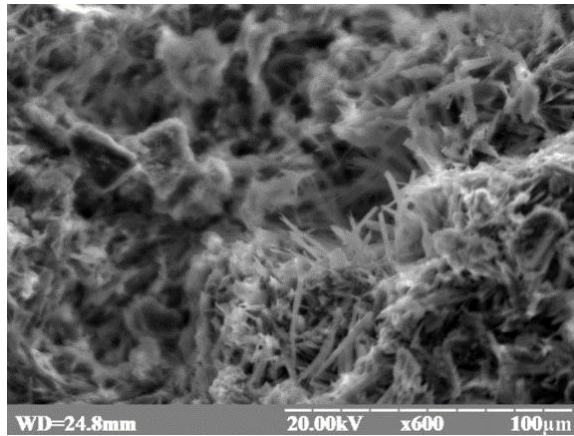
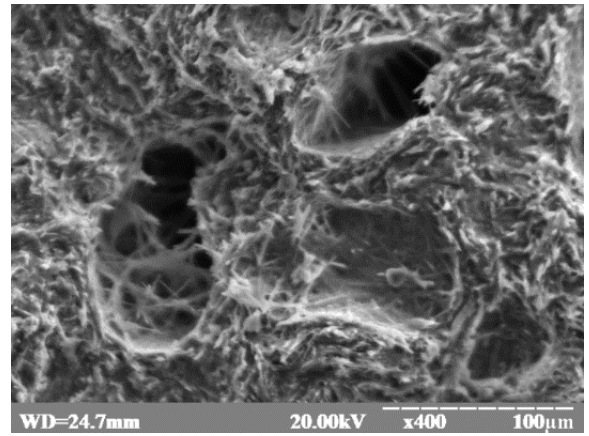


Рисунок 3.2 – Дифрактограми каменю на основі системи $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - K_2SO_4 через 7 діб тверднення: 1-3 –співвідношення відповідно 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2

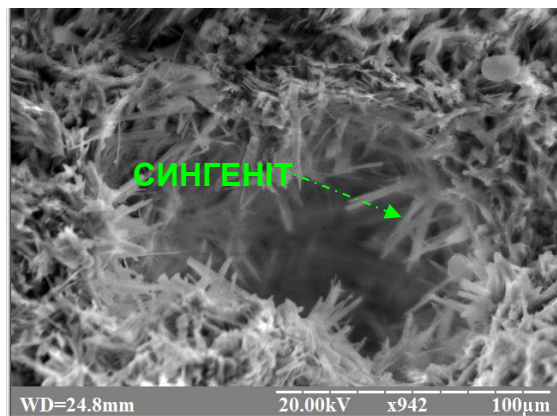
Згідно даних растрової електронної мікроскопії (рис. 3.3, а-г), для каменю модельної системи $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - K_2SO_4 характерна войлокоподібна структура, що утворена довгими волокнистими рейкоподібними кристалами сингеніту, довжиною 10...20 мкм.



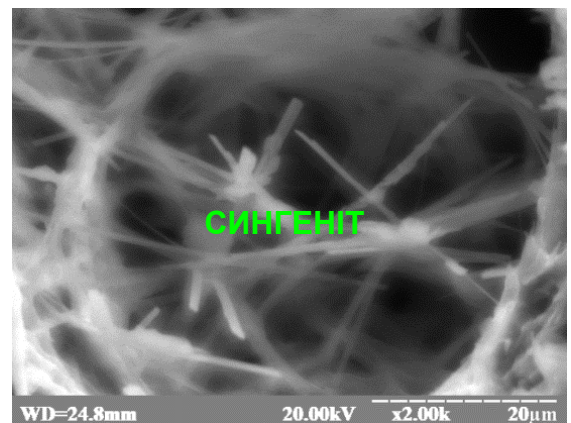
а



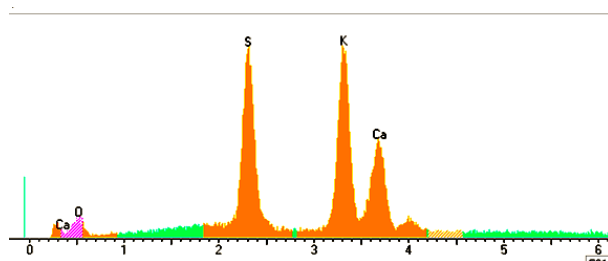
б



в

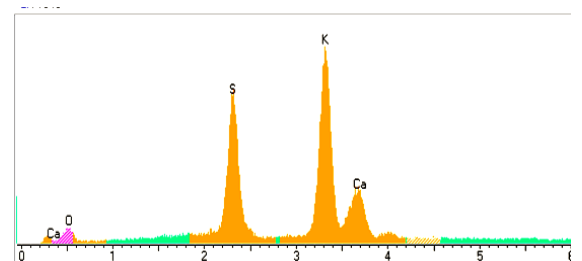


г



Елемент	Инт.	С %	Атом. %	Козф.
O	0	0.00	56.743	3.822
X O	K 2863	0.00	0.000	0.000
SO ₃	K 37706	51.98	15.099	1.017
K ₂ O	K 40698	23.46	11.584	0.780
CaO	K 17867	13.63	5.654	0.381
CaO	L 782	0.00	0.000	0.000

д



Елемент	Инт.	С %	Атом. %	Козф.
X O	K 2905	0.00	0.000	0.000
SO ₃	K 37210	56.54	16.638	16.638
K ₂ O	K 53500	34.11	17.061	17.061
CaO	K 10792	9.35	3.929	3.929
CaO	L 425	0.00	0.000	0.000
O	X 0	0.00	62.372	62.372

е

Рисунок 3.3. – Електронні мікрофотографії (а-в) та спектри рентгенівського характеристичного випромінювання (д, е) з поверхні пори каменю модельної системи: а, в, д – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - K_2SO_4 (2:1), б, г, е – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - K_2SO_4 (1:1)

Дані мікрозондового рентгеноспектрального аналізу (рис. 3.3, д, е), підтверджують, що високий відносний вміст елементів калію, кальцію та сірки в масі зразка каменю модельної системи $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$ відповідає мінералу сингеніту, який кристалізується у вигляді довгих рейкоподібних кристалів [70].

Особливості структури кристалів сингеніту в цементному камені були дослідженні шляхом синтезу монокристалів, одержаних методом зустрічної дифузії. У цьому методі надлишкова проти рівноважної концентрація речовини для кристалізації створюється за рахунок хімічної реакції K_2SO_4 та CaCl_2 . Монокристали сингеніту кристалізувалися через 16 год із зовнішнього боку меншої посудини (рис. 3.4, а). Максимальний ріст кристалів спостерігався через 48 год. Фазовий склад вирощених монокристалів представлений переважно сингенітом і в меншій кількості двоводним гіпсом (рис. 3.4, б). Згідно з даними растрової електронної мікроскопії (рис. 3.5, а), при вирощуванні монокристалів на поверхні зовнішньої посудини в деяких місцях поряд з сингенітом утворюються друзи двоводного гіпсу, що мають губчасту структуру. При цьому монокристали сингеніту є довшими, щільнішими та характеризуються однорідною структурою порівняно з кристалами двоводного гіпсу (рис. 3.5, б).

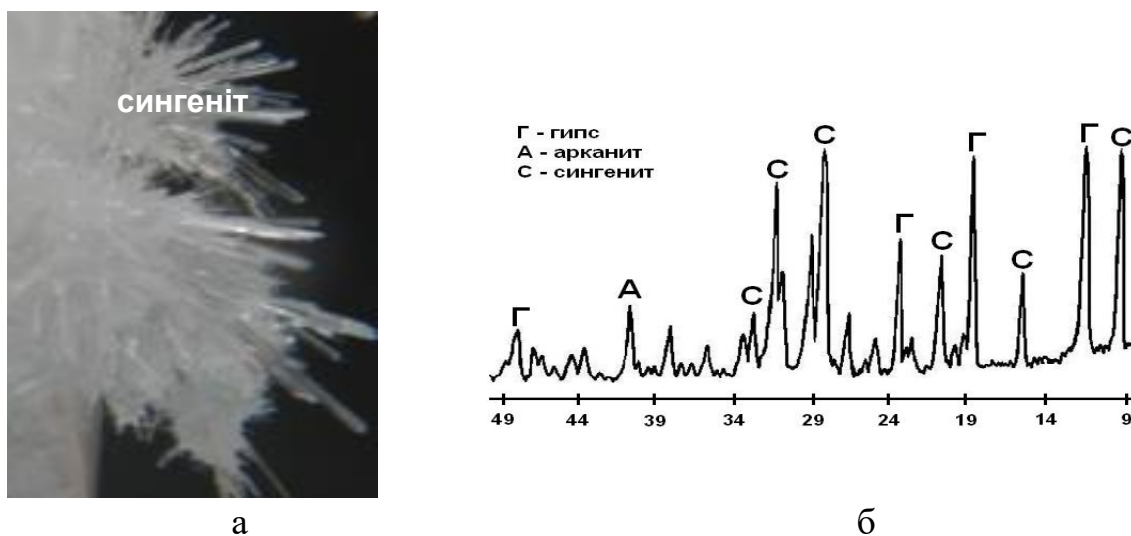


Рисунок 3.4 – Мікрофотографія (а) і дифрактограма (б) монокристалів сингеніту і двоводного гіпсу

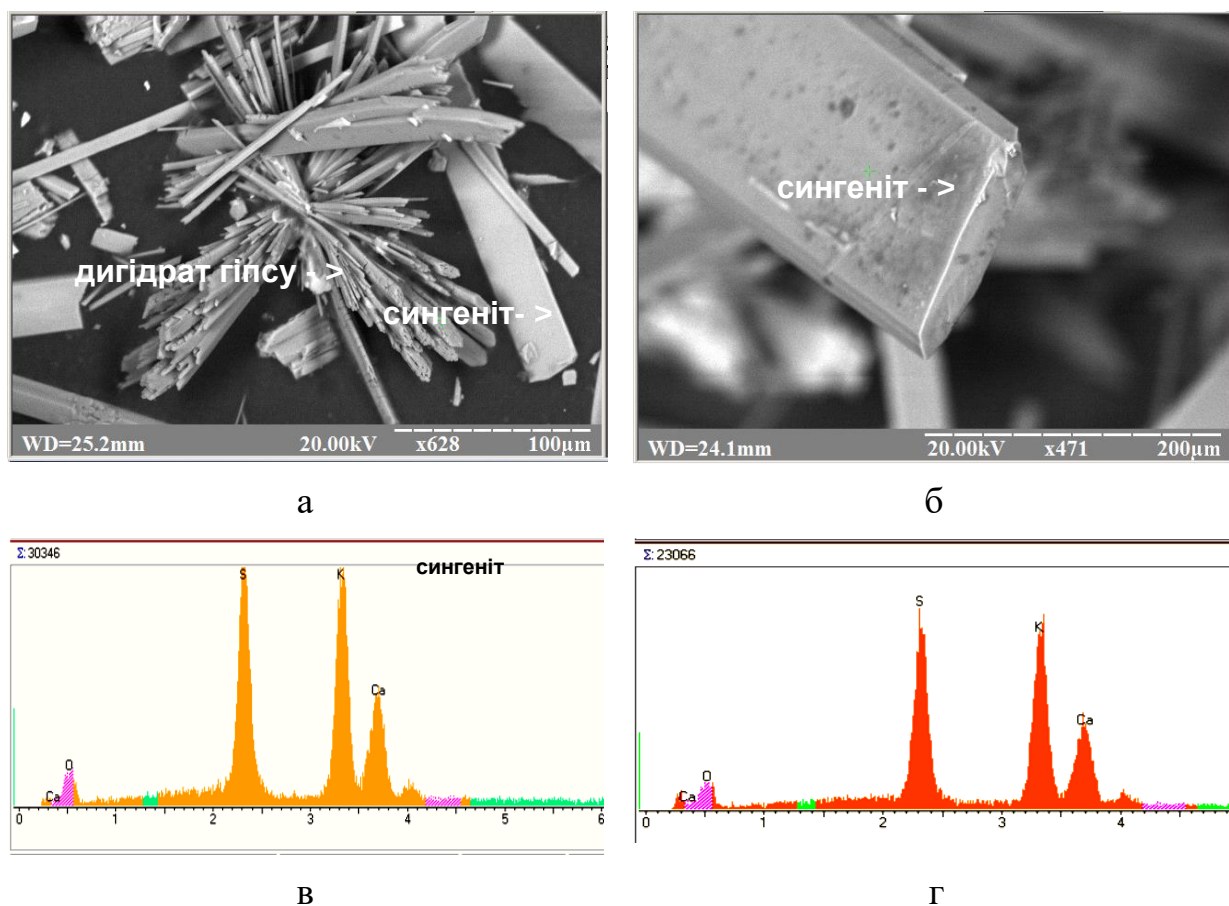


Рисунок 3.5 – Електронні мікрофотографії та спектри мікрозондового рентгеноспектрального аналізу монокристалів дигідрату гіпсу та сингеніту

Мікрозондовим рентгеноспектральним аналізом (рис. 3.5, в, г) встановлено, що співвідношення елементів кальцію, калію та сірки в складі монокристалів сингеніту в перерахунку на CaO , K_2O , і SO_3 становить відповідно 18,56; 32,93; і 48,51 мас.%.

Одним із шляхів зв'язування лужних катіонів у ранній період структуроутворення портландцементів у гідратні фази є введення до складу цементуючої системи тонкомеленого ГДШ, який володіє потенційними гідравлічними в'язучими властивостями, що залежать від співвідношення склоподібної та кристалічної фаз [70, 71]. Дослідженнями штучного каменю на основі тонкомеленого ГДШ встановлено, що при замішуванні 15%-ним розчином K_2SO_4 міцність після теплової обробки суттєво зростає, проте додаткове введення в систему вапна призводить до зниження міцності в 2,2 рази, а через 28 діб – на 17%. При взаємодії ГДШ з калію сульфатом лужні

компоненти зв'язуються в рентгеноаморфні фази C-S-H(I) та цеолітоподібні лужно-лужноземельні гідроалюмосилікати, водночас у ранній період структуроутворення при наявності в рідкій фазі іонів Ca^{2+} утворюється сингеніт, що призводить до зниження міцності штучного каменю.

Таким чином, при гідратації цементуючих систем проявляється багатоплановий вплив солей лужних металів як на ранній стадії, так і з віком тверднення. Тому для підвищення ефективності лужної активації виникає необхідність більш повного дослідження впливу солей натрію та калію на процеси структуроутворення багатокомпонентних портландцементних систем.

3.2. Структуроутворення в системі «портландцементний клінкер – мінеральні добавки – гіпс – лужні та сульфатні активатори»

Аналіз робіт в напрямку хімічної технології в'язучих речовин [8, 24, 59, 162, 195, 258] свідчить, що ефективність цементів підвищується з розширенням та ускладненням їх компонентного складу. При цьому одним із шляхів підвищення ефективності таких в'язучих є створення цементуючих систем, продукти гідратації яких характеризувались більш низькою основністю порівняно з чистоклінкерними портландцементами. До таких в'язучих відносяться композиційні портландцементи типу СЕМ II/B-M, що представляють систему «портландцементний клінкер – мінеральні добавки – гіпс». Згідно ДСТУ Б EN 197-1 група композиційних портландцементів (клінкер-фактор – 0,65) забезпечує можливість для ефективного їх виготовлення та впровадження, проте сповільнені темпи наростання ранньої міцності суттєво обмежують використання таких в'язучих у будівельному виробництві. Зниження основності вихідних складників призводить до зменшення вмісту іонних зв'язків, що сприяє збільшенню стійкості фаз до

гідролітичної деструкції. В той же час, для розриву ковалентних зв'язків Si-O-Si в процесі гідратації полярності молекул H_2O недостатньо, тому інтенсифікація цього процесу може досягатись підвищенням лужності середовища.

Для обґрунтування механізму лужної та лужно-сульфатної активації досліджено вплив лужних активаторів на рН середовища моносистем на основі двоводного гіпсу, ГДШ та портландцементного клінкеру (КЛ). Як видно з табл. 3.3, найбільшим значенням рН характеризується система на основі двоводного гіпсу ($\text{B/T}=10$) з добавкою NaOH - через 6 діб рН досягає значення 11,70. При цьому найнижче значення рН спостерігається для суспензії $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ - протягом 6 діб значення рН змінюється від 7,35 до 7,64. Показник рН системи $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ протягом 6 діб змінюється від 8,16 до 8,13; для системи $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ – від 8,00 до 7,82, а системи $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ – від 9,60 до 9,14. В той же час, для системи $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{CO}_3$ значення рН зменшується на 6,1%, для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{SO}_4$ рН збільшується на 4,6 %.

Для системи «ГДШ - лужний активатор» спостерігається зміна рН середовища від 10,44 до 12,82 (табл. 3.4). При цьому найнижчим значенням рН характеризується система ГДШ- Na_2SiO_3 , а найвищим - суспензії на основі ГДШ- Na_2SO_4 та ГДШ- NaOH . Для системи з добавкою K_2CO_3 рН знижується на 6,5 %, з добавкою K_2SO_4 – на 3,3 %. Значення рН системи ГДШ- NaOH є найвищим і через 6 діб досягає значення 11,80. Як видно з табл. 3.5, для суспензії на основі портландцементного клінкеру з натрійвмісними та калійвмісними лужними активаторами через 1 хв рН знаходиться в межах 12,0-12,8. Найбільшим приростом значення рН протягом 24 год характеризується система КЛ- Na_2SiO_3 – рН збільшується від 12,0 до 12,6. Дослідженнями впливу солей лужних металів на властивості системи на основі портландцементного клінкеру встановлено, що добавки першої групи прискорюють терміни тужавлення, тоді як добавка другої групи - сульфат

натрію в кількості 4,0 мас.% Na_2SO_4 призводить до зростання ранньої міцності цементного каменю в 1,7 рази, а через 28 діб – в 1,5 рази (табл. 3.6).

Таблиця 3.3

Вплив лужних активаторів на рН системи на основі гіпсу

Добавка	Значення рН, зміна в часі										
	1 хв	15 хв	30хв	1год	1год 30хв	2год	3год	4год	5год	24год	144год
Na_2SO_4	8,16	8,16	8,19	8,22	8,27	8,30	8,33	8,34	8,35	8,22	8,13
Na_2CO_3	8,00	7,95	7,90	7,89	7,88	7,85	7,84	7,84	7,84	7,84	7,82
Na_2SiO_3	9,60	9,60	9,59	9,59	9,58	9,57	9,57	9,56	9,56	9,51	9,14
K_2CO_3	8,48	8,05	8,04	8,04	8,03	8,01	8,00	7,99	7,99	8,01	7,96
K_2SO_4	7,64	7,80	7,93	7,99	8,01	8,03	8,04	8,05	8,06	8,24	7,99
NaCl	7,35	7,42	7,45	7,49	7,51	7,53	7,56	7,57	7,58	7,72	7,64
NaOH	12,51	12,51	12,51	12,50	12,50	12,50	12,49	12,48	12,48	12,52	11,70

Таблиця 3.4

Вплив лужних активаторів на значення рН системи на основі ГДШ

Добавка	Значення рН, зміна в часі										
	1 хв	15 хв	30хв	1год	1год 30хв	2год	3год	4год	5год	24год	144год
Na_2SO_4	11,65	11,65	11,64	11,64	11,63	11,63	11,62	11,62	11,62	11,73	11,33
Na_2CO_3	11,89	11,89	11,89	11,90	11,90	11,91	11,91	11,91	11,91	11,96	11,34
Na_2SiO_3	10,44	10,51	10,58	10,62	10,67	10,70	10,71	10,72	10,73	10,63	10,10
K_2CO_3	12,12	12,10	12,04	11,98	11,94	11,90	11,88	11,87	11,86	12,06	11,33
K_2SO_4	11,83	11,80	11,75	11,67	11,60	11,58	11,53	11,49	11,46	11,60	11,44
NaCl	11,32	11,30	11,29	11,27	11,27	11,26	11,25	11,25	11,25	11,44	11,22
NaOH	12,66	12,66	12,66	12,67	12,67	12,68	12,68	12,68	12,68	12,82	11,80

Таблиця 3.5

**Вплив лужних активаторів на значення рН системи на основі
портландцементного клінкеру**

Добавка	Значення рН, зміна в часі										
	1 хв	15 хв	30хв	1год	1год 30хв	2год	3год	4год	5год	24 год	144 год
Na ₂ SO ₄	12,4	12,45	12,44	12,44	12,47	12,48	12,49	12,49	12,50	12,61	12,65
Na ₂ CO ₃	12,6	12,57	12,60	12,63	12,65	12,66	12,67	12,67	12,69	12,80	12,85
Na ₂ SiO ₃	12,0	12,35	12,40	12,43	12,48	12,51	12,52	12,54	12,55	12,60	12,96
K ₂ CO ₃	12,7	12,70	12,76	12,78	12,80	12,81	12,81	12,83	12,84	12,97	13,05
K ₂ SO ₄	12,5	12,56	12,58	12,62	12,62	12,64	12,65	12,67	12,67	12,79	12,83
NaCl	12,3	12,41	12,43	12,43	12,43	12,43	12,43	12,43	12,43	12,50	12,11
NaOH	12,8	12,80	12,83	12,85	12,88	12,90	12,91	12,92	12,92	13,00	12,54

Характерно, що добавка NaOH, навпаки призводить до зменшення міцності портландцементного каменю. Це свідчить про доцільність поєднання як лужної, так і сульфатної активації. Для багатокомпонентних цементуючих систем із вмістом 50,0 мас.% клінкеру спостерігається значне зниження міцності в ранньому віці, при цьому для безгіпсової цементуючої системи (50 мас.% КЛ + 25 мас.% ГДШ +12,5 мас. % СЦ +12,5 мас.% ЗВ) це зниження виражене сильніше (табл. 3.7). Введення Na₂SO₄ призводить до зростання міцності даної системи через 1 добу в 3,1 рази відносно системи без активатора, через 28 діб міцність каменю також вища. Добавка рідкого скла в безгіпсовій цементуючій системи призводить до зменшення ранньої міцності, водночас, через 28 діб міцність дещо зростає. Так як традиційним регулятором термінів тужавіння в портландцементях є двоводний гіпс, тому для встановлення особливостей сульфатної та лужної активацій визначено сумісний вплив сульфату натрію та дигідрату сульфату кальцію на фізико-механічні властивості полімінеральних систем (табл. 3.7).

Таблиця 3.6

**Вплив сполук натрію та калію на терміни тужавіння та міцність
системи на основі портландцементного клінкеру**

Добавка	Кількість, мас. %	НГТ %	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
			поч.	кін.	1	28
-	-	25,5	50	90	33,6	70,0
Na ₂ SO ₄	2	26,0	115	145	42,5	72,5
	4	26,0	110	140	57,5	105,5
	8	26,0	40	130	46,0	77,5
Na ₂ CO ₃	2	26,0	7	26	38,5	69,0
	4	26,0	6	20	35,5	93,5
	8	26,0	3	5	34,0	44,0
Na ₂ SiO ₃	2	26,0	40	60	33,7	78,9
	4	26,0	30	50	38,7	77,0
	8	26,5	15	30	37,5	72,5
	14	26,8	15	30	30,0	63,0
K ₂ CO ₃	2	26,0	8	12	57,5	87,5
	4	26,0	7	12	65,0	120,2
	8	26,0	20	28	60,4	75,5
K ₂ SO ₄	2	26,0	31	60	48,5	72,2
	4	26,0	30	54	47,5	67,5
	8	26,0	25	50	45,0	80,7
NaCl	2	26,0	75	105	47,5	101,0
	4	26,0	80	110	30,5	82,5
	8	26,0	90	240	13,5	73,0
NaOH	2	26,5	5	25	22,5	37,5
	4	28,0	4	15	14,8	52,2
	8	30,0	2	4	4,7	17,5

Таблиця 3.7

Властивості цементуючих систем з мінеральними добавками різного генезису (тісто 1:0)

Вміст складників, мас.%					Кількість добавки, мас.%		Терміни тужавіння, хв		НГТ	Міцність на стиск, у віці, діб, МПа					рН	
КЛ	Гіпс	ГДШ	СЦ	ЗВ	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SiO ₃	Поч.	Кін		10 год	1	3	7	28	5 хв	24 год
100	-	-	-	-	-	-	50	80	0,25	-	22,5	36,8	59,7	72,3	12,09	12,48
100	5,0	-	-	-	-	-	200	270	0,26	12,5	50,0	69,5	74,8	83,0	12,00	12,44
50	5,0	50	-	-	-	-	150	230	0,26	—	17,6	39,2	60,0	78,7	11,84	12,30
50	5,0	25	25		-	-	170	250	0,30	—	15,1	32,1	52,7	87,5	11,80	12,33
50	5,0	25	-	25	-	-	140	190	0,25	—	18,4	25,0	33,7	56,0	11,84	12,27
50	5,0	25	12,5	12,5	-	-	150	210	0,28	—	19,4	40,0	50,0	84,6	11,86	12,31
50	2,5	25	12,5	12,5	-	-	130	180	0,27	—	23,0	37,5	47,1	80,0	11,81	12,34
50	-	25	12,5	12,5	-	-	130	160	0,26	—	10,1	29,5	41,3	68,7	11,90	12,32
50	-	25	12,5	12,5	4,0	-	180	220	0,27	6,2	31,2	52,4	63,1	88,7	11,86	11,84
50	-	25	12,5	12,5	-	5,0	110	170	0,28	3,2	6,2	21,9	30,0	82,6	12,02	12,15

Для виявлення впливу таких активаторів як $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та Na_2SO_4 на синтез ранньої та стандартної міцностей портландцементного клінкеру ($S_{\text{пит}}=360 \text{ м}^2/\text{кг}$) та цементуючої системи «КЛ (50 мас.%) – ГДШ (12,5 мас.%) – суперцеоліт (12,5 мас.%) – зола-винесення (12,5 мас.%)» ($S_{\text{пит}}=460 \text{ м}^2/\text{кг}$) застосовано метод математичного планування експерименту. В якості змінних факторів оптимізації вибрано кількість лужно-сульфатного активатора Na_2SO_4 ($X_1=0; 2,0; 4,0 \%$) та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($X_2=0; 2,5; 5,0 \%$). Функціями відгуку прийнято терміни початку та кінця тужавіння ($Y_{\text{пж}}$, $Y_{\text{кж}}$, хв) і міцність через 8 і 24 год, 7 і 28 діб - $Y_{R_{c8г}}$, $Y_{R_{c24г}}$, $Y_{R_{c7д}}$, $Y_{R_{c28д}}$ (МПа). Матриця повного двофакторного експерименту представлена в табл. 3.8.

Аналізом поліноміальних модельних поверхонь моносистеми на основі портландцементного клінкеру (рис. 3.6, а-г) встановлено, що збільшення кількості $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 5,0 мас.% не має значного впливу на водопотребу тіста. В той же час початок тужавіння відтягується від 45 до 120 хв, а кінець – від 90 до 160 хв; при цьому міцність збільшується у всі терміни тверднення в 1,8-1,5 рази, про що свідчать додатні знаки коефіцієнтів b_{11} та b_{22} . Введення 2,0 і 4,0 мас.% Na_2SO_4 до клінкеру не змінює водопотребу ($\text{НГТ}=0,25$) системи. При цьому початок і кінець тужавіння відтягується, а міцність через 8 год збільшується – в 1,8 і 2,4 рази, 24 год – в 1,4 і 1,9 рази, 7 діб – в 1,2 і 1,1 рази. В той же час, дослідженнями сумісного впливу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та Na_2SO_4 встановлено, що для чистоклінкерної системи ($\text{НГТ}=0,26$) найвища рання міцність через 8 год ($R_{c8г}=35,5 \text{ МПа}$) досягається при введенні 2,5 мас.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 2 мас.% Na_2SO_4 .

При аналізі фізико-механічних властивостей композиційної системи «КЛ (50 мас.%) – ГДШ (12,5 мас.%) – СЦ (12,5 мас.%) – ЗВ-2 (12,5 мас.%)» методом математичного планування (табл. 3.9) встановлено, що під час введення 2,5 – 5,0 мас.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ водопотреба тіста збільшується від 26,5 до 28,0 %, терміни початку і кінця тужавіння відтягуються на 20-30 хв, міцність через 8 год зростає в 1,6-1,4 рази (від 2,5 до 4,0-3,5 МПа), через 28 діб – в 1,3-1,4 рази (від 65,0 до 83,7-89,2 МПа).

Таблиця 3.8

**Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту системи
на основі портландцементного клінкеру (тісто 1:0)**

№ з/П	Матриця планування		Матриця планування в натуральних значеннях		НГТ	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
	X ₁	X ₂	CaSO ₄ x2H ₂ O	Na ₂ SO ₄		поч	кін	8 год	24 год	7 діб	28 діб
1	-1	-1	0	0	0,25	45	90	9,5	22,5	60,2	71,0
2	-1	0	0	2,0	0,25	60	110	17,2	32,8	72,0	85,0
3	-1	+1	0	4,0	0,25	95	115	22,6	44,4	65,0	84,5
4	0	-1	2,5	0	0,255	110	150	15,1	46,5	69,5	91,2
5	0	0	2,5	2,0	0,26	95	145	35,5	63,7	75,5	97,2
6	0	+1	2,5	4,0	0,26	90	125	20,8	57,7	92,5	87,5
7	+1	-1	5,0	0	0,26	120	160	17,7	68,8	93,5	116,0
8	+1	0	5,0	2,0	0,26	95	140	24,5	59,5	84,2	95,5
9	+1	+1	5,0	4,0	0,26	90	130	18,5	58,7	78,5	87,7

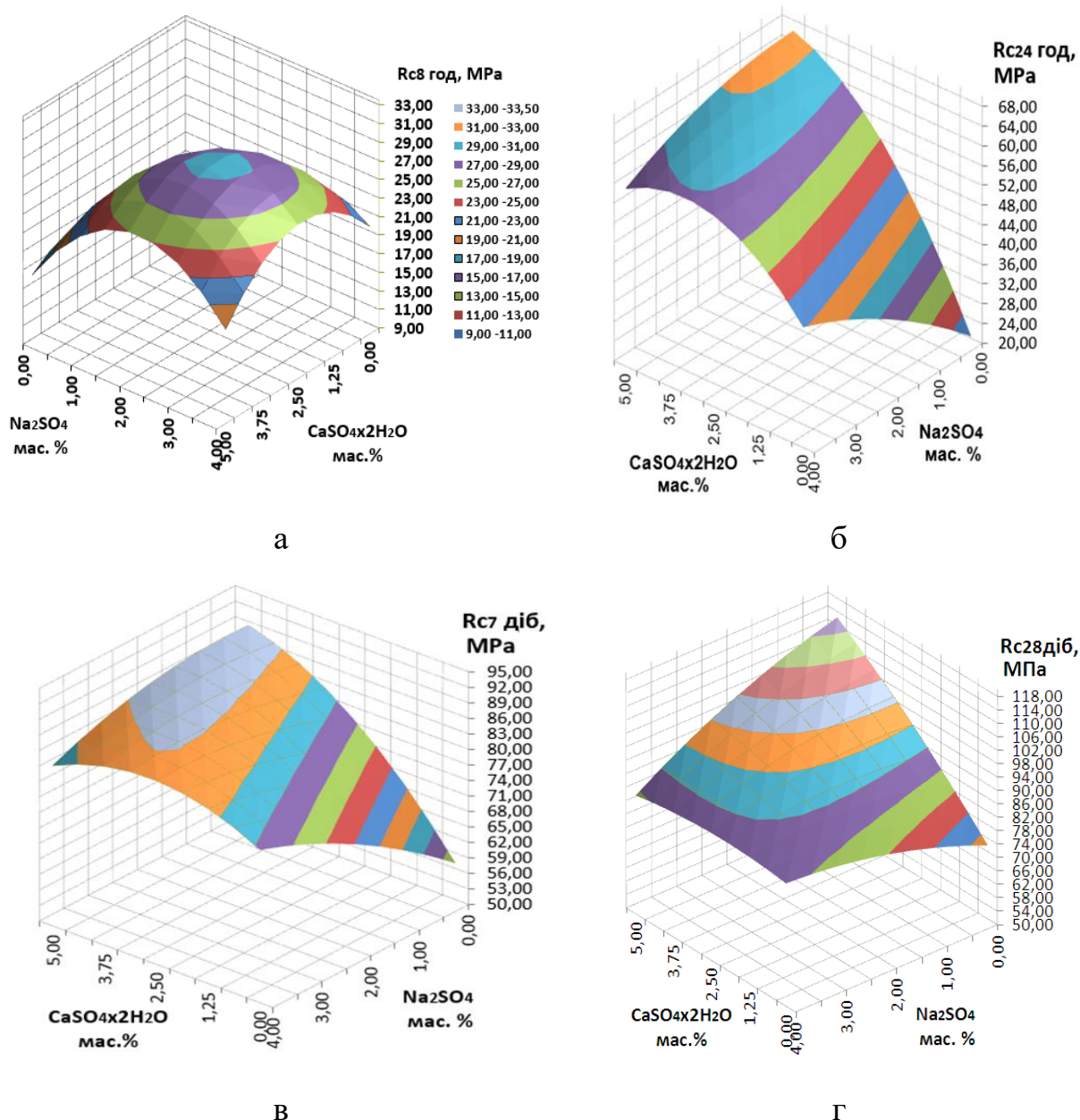


Рисунок 3.6 – Поверхні відгуку міцності системи на основі портланд-цементного клінкеру через: а – 8 год, б – 24 год, в – 7 діб, г – 28 діб

При введенні 2,0 – 4,0 мас.% Na_2SO_4 водопотреба тіста ($\text{НГТ}=0,27$) не змінюється, початок тужавіння відтягується від 90 до 110 хв. Як видно з рис. 3.7, рання міцність полімінеральної цементуючої системи через 8 год збільшується в 2,7-3,6 рази ($R_{c8г} = 6,8-9,0$ МПа), а через 28 діб досягає значень 74,9-85,0 МПа. Під час сумісного введення $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,5 мас.%) та Na_2SO_4 (2,0 мас.%) при $\text{НГТ}=0,27$, початок і кінець тужавіння відтягується на 40 хв, рання міцність через 8 і 24 год збільшується в 3,4-2,0 рази.

Таблиця 3.9

**Результати двофакторного експерименту полімінеральної
цементуючої системи «КЛ –ГДШ –СЦ – зола-винесення»**

№ з/п	Матриця планування в натуральних значеннях		НГТ	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4		поч	кін	8 год	24 год	7 діб	28 діб
1	0	0	0,265	95	140	2,5	22,3	49,5	65,0
2	0	2,0	0,265	110	140	6,8	24,2	65,0	74,9
3	0	4,0	0,265	110	150	9,0	28,7	76,0	85,0
4	2,5	0	0,265	130	180	4,0	27,7	74,5	83,7
5	2,5	2,0	0,27	130	180	8,6	41,5	75,8	87,0
6	2,5	4,0	0,265	130	170	7,1	42,8	77,9	81,2
7	5,0	0	0,275	120	165	3,5	21,8	62,5	89,2
8	5,0	2,0	0,28	120	170	5,2	26,2	77,0	79,8
9	5,0	4,0	0,28	120	180	6,7	24,2	58,0	77,2

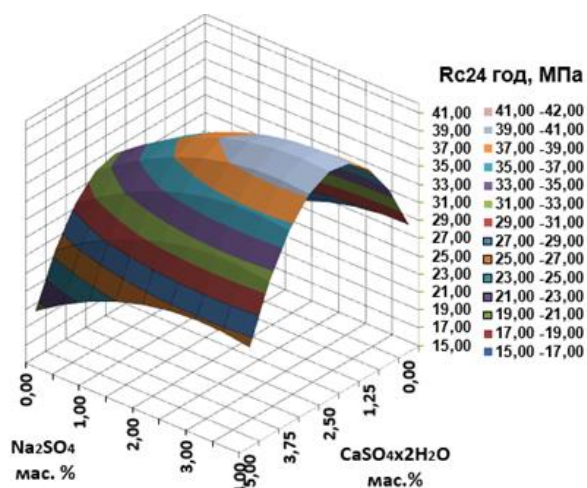
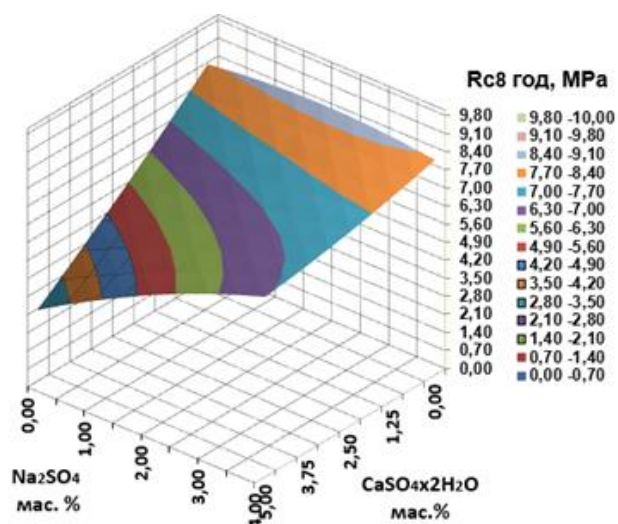


Рисунок 3.7 – Поверхні відгуку зміни міцності полімінеральної цементуючої системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – зола-винесення»: а – 8 год, б – 24 год

Згідно з даними термогравіметрії (рис. 3.8, а, в) встановлено, що для системи на основі портландцементного клінкеру та полімінеральної системи з добавками 2,5 мас.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 2,0 мас.% Na_2SO_4 на кривих ДТА через 1 та 28 діб тверднення фіксується ендотермічний ефект при температурі 130°C , який відповідає виділенню фізичної, зв'язаної та адсорбованої води.

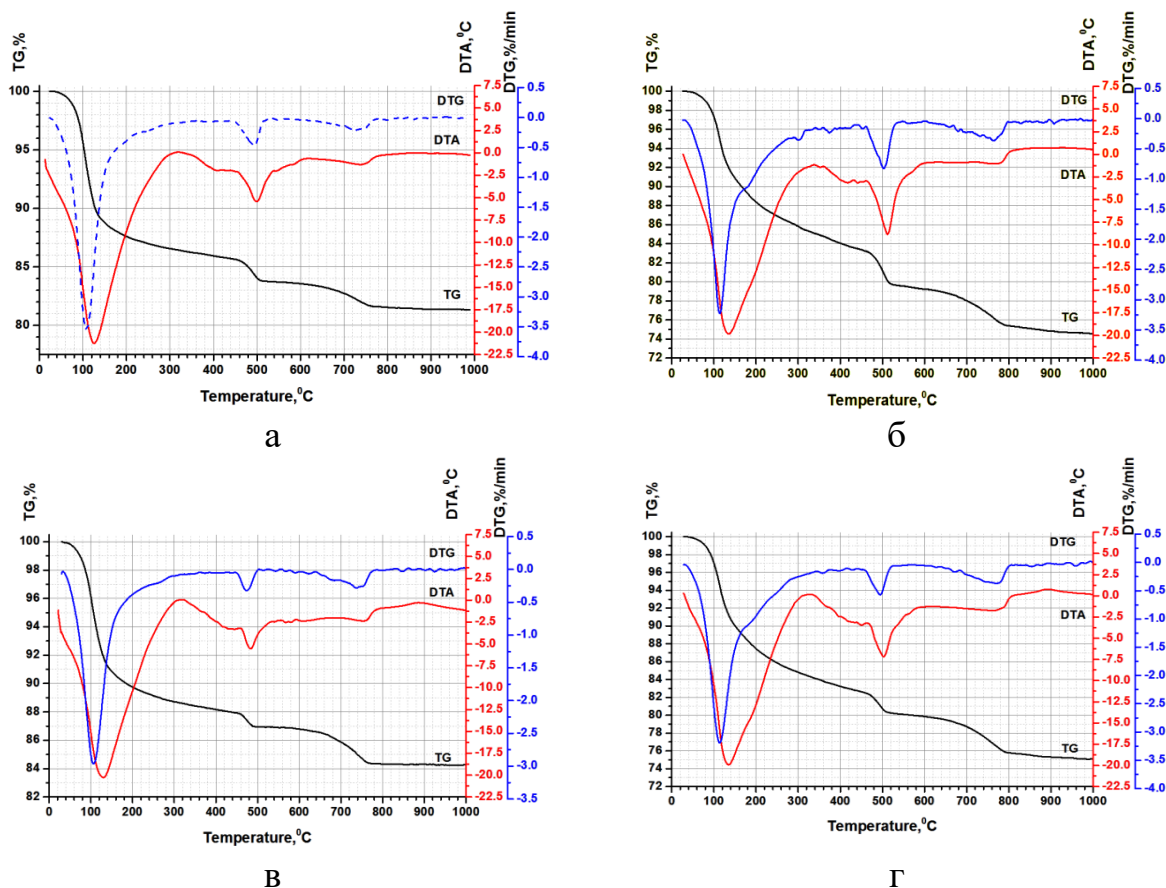


Рисунок 3.8 – Дериватограми системи на основі портландцементного клінкеру (а, б) та полімінеральної системи «КЛ – ГДШ – СЦ – ЗВ – гіпс – Na_2SO_4 » (в, г) : а, в – через 1 добу; б, г – через 28 діб

Виділення хімічно зв'язаної води з портландиту здійснюється в температурному інтервалі $460\text{--}520^\circ\text{C}$; з урахуванням цього на основі кривої ТГ розраховано вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в портландцементних моно- та полімінеральній системах через 1 добу, який складає відповідно 3,3 та 1,7 %. Як видно з рис. 3.8, б, г, через 28 діб гідратації спостерігається збільшення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементуючих системах. При цьому розрахункове значення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у мономінеральному цементному камені становить 8,2 мас.%, що в 2 рази

більше порівняно з каменем на основі полімінеральної портландцементної системи.

Авторами [82, 105, 211] встановлено, що природні цеоліти мають здатність до гідролізу, а висока інтенсивність цього процесу зумовлена підвищенням рН середовища через обмінну здатність кліноптилоліту. Підвищене значення рН та перехід іонів Na^+ у розчин створюють сприятливі умови для лужної активації ГДШ у складі багатокомпонентних цементуючих систем. Однак ця активація відбувається протягом тривалого періоду часу. У процесі лужної активації цементів, що містять суперцеоліт, утворюються гідрати лужного алюмосилікату ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), які сприяють підвищенню міцності системи. Методом електронної мікроскопії (рис. 3.9, а, б) виявлено кристали цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатних фаз в сітчастій структурі низькосновного гелю C-S-H(I).

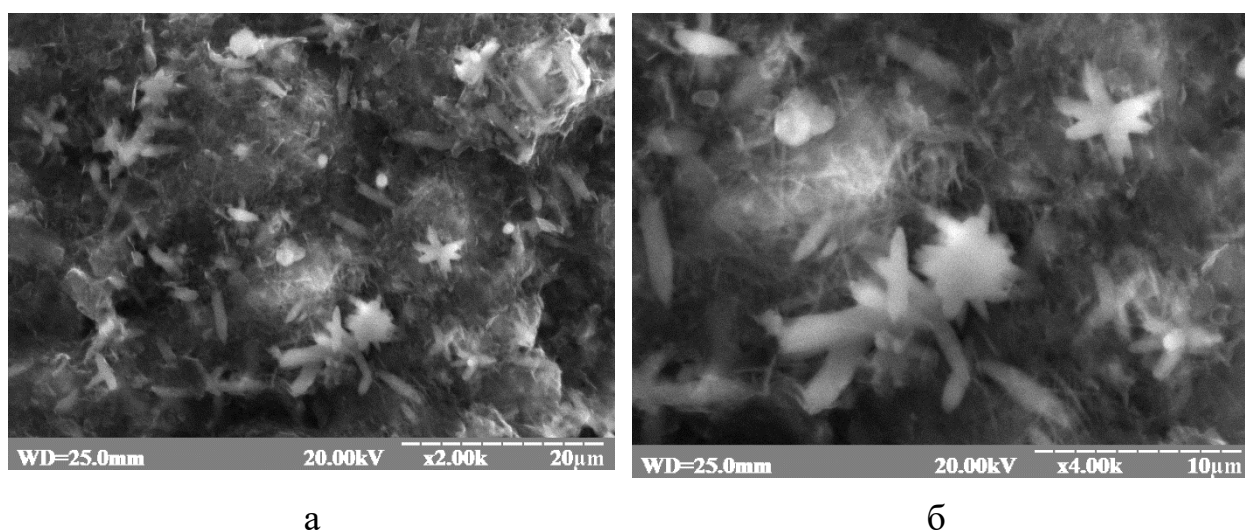


Рисунок 3.9 – Електронні мікрофотографії лужно-сульфатноактивованої цементуючої системи з добавкою суперцеоліту

Згідно даних рентгенофазового аналізу встановлено підвищення ступеня гідратації алітової фази та збільшення еtringіту в цементуючій системі з добавкою Na_2SO_4 . У цьому випадку вміст гідроксиду кальцію є дещо нижчий за рахунок його перетворення в дигідрат гіпсу з подальшим утворенням еtringіту за схемою [105, 274]:





Обмінна реакція сприяє підвищенню рН розчину, а також прискоренню взаємодії між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та клиноптилолітом. У той же час, при введенні Na_2SO_4 збільшується концентрація SO_4^{2-} , що призводить до утворення більшої кількості еtringіту з віком тверднення. Під час утворення AF_t -фаз об'єм твердого тіла збільшується на 164%, тоді як при синтезі C-S-H-фаз - на 17,5%. Таким чином, високу ранню міцність цементуючої системи, активованої добавкою Na_2SO_4 , можна пояснити прискоренням пуцоланової реакції на ранніх стадіях та утворенням більшої кількості AF_t -фаз [282].

При дослідженні системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – зола-винесення – гіпс» встановлено, що в результаті взаємодії утворюється додатково гідроксид натрію, що діє як лужний активатор і сприяє гідролізу складових пуцолан. Це може приводити до утворення додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію в цементному камені, а в подальшому до формування більш щільної структури. З наведених даних витікає механізм сульфатно-лужної активації цементних систем з пуцоланою. Для протікання обмінної реакції між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та Na_2SO_4 з утворенням двоводного гіпсу та гідроксиду натрію необхідно змистити іонну рівновагу в розчині електролітів за рахунок їх зв'язування у важкорозчинні продукти реакції. В присутності тонкодисперсної золи і цеоліту така іонна рівновага зміщується в результаті взаємодії $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Al}(\text{OH})_3$ з утворенням еtringіту. При цьому гідроксид натрію, який утворюється в процесі даної реакції сприяє деструкції Si-O-Al зв'язків. Кристали еtringіту, в свою, чергу сприяють руйнуванню колоїдної плівки гелю $\text{Si}(\text{OH})_4$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$ на поверхні зерен пуцолан. Необхідно відзначити, що лужний катіон натрію крім цього сприяє зростанню гідролізу алітової фази портландцементної системи.

В процесі тверднення низькоосновних мінеральних систем іони натрію на першій стадії сприяють деструкції алюмосилікатної складової ГДШ, золи-винесення та цеоліту, а в подальшому стають структуроутворюючим компонентом продуктів тверднення в'язучої системи [113]. Як видно з рис.

3.10, для систем «КЛ – ГДШ – гіпс» та «КЛ – зола-винесення – гіпс» з лужним активатором (Na_2SO_4) під час ранньої гідратації присутні лінії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та еtringіту. Введення в полімінеральну систему «КЛ – суперцеоліт – гіпс» з лужним активатором додатково карбонатного мікронаповнювача призводить до збільшення інтенсивності ліній ще одного продукту гідратації – гідрокарбоалюмінату кальцію ($d/n = 0,76; 0,38; 0,28$ нм). При цьому за рахунок вмісту ультрадисперсної фракції суперцеоліту, що сприяє проходженню ранньої пуцоланової реакції, інтенсивність ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується в 2,8 рази.

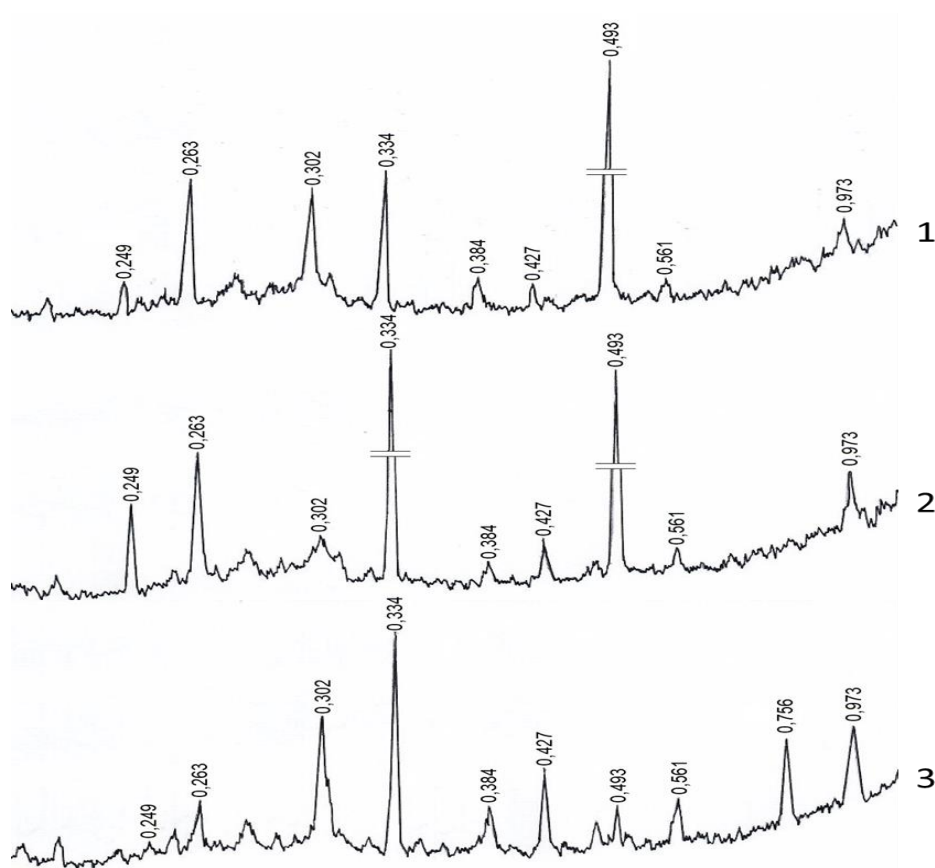


Рисунок 3.10 – Дифрактограми каменю на основі цементуючих систем з лужним активатором через 2 доби тверднення: 1 - «КЛ – ГДШ – гіпс», 2 – «КЛ – СЦ – гіпс», 3 - «КЛ – СЦ –вапняк– гіпс»

Отже, аналіз дослідження показує, що в присутності суперцеоліту та золи-винесення в цементуючих системах сульфат натрію проявляє властивості лужного активатора як клінкерної складової, так і активних мінеральних складників. При цьому пуцоланові добавки (зола-винесення і суперцеоліт)

виступають в якості каталізатора обмінної реакції при гідратації композиційного цементу; гідроксид натрію підвищує лужність середовища та швидкість пуцоланової реакції з утворенням додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів C-S-H(I). Разом з тим, надлишкова кількість еtringіту, що утворюється в результаті хімічної взаємодії суперпуцолани, кальцію гідроксиду та натрію сульфату з віком тверднення може призвести до зниження міцності цементного каменю.

3.3. Вплив модифікаторів на мікроструктуру та міцність цементуючих систем з лужно-сульфатною активацією

Модифікування поліфункціональними добавками на основі пластифікаторів різних генерацій та лужно-сульфатних активаторів дозволяє отримати композиційні цементуючі системи з високою міцністю та покращеними будівельно-технічними властивостями. З метою встановлення впливу органічних модифікаторів на процеси структуроутворення в системі «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – зола-винесення – гіпс» досліджено її реологічні властивості. Як видно з рис. 3.11, а, для системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – зола-винесення – гіпс» без хімічних модифікаторів (В/Ц=0,5) умовна в'язкість є найвищою (57 с), при цьому розплив тіста за Суттардом складає 210 мм. При введенні 0,6 мас.% пластифікатора на основі ЛСТ (Vianmix 38), умовна в'язкість зменшується на 38,9 %, розплив збільшується до 360 мм. Встановлено, що введення 1,0 мас.% суперпластифікатора PCE Glenium ACE 430 забезпечує найменшу в'язкість системи (час витікання - 16 с) та найбільшу пластичність (розплив за Суттардом – 550 мм).

Для полімінеральної системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – гіпс» без хімічних модифікаторів (В/Т=10) в початковий період значення рН через 280 хв зростає від 11,20 до 11,93 (рис. 3.11, б). Найбільшим значення рН (11,24) в

початковий період гідратації характеризується суспензія з суперпластифікатором полікарбоксилатного типу Glenium ACE 430, проте в період від 75 до 280 хв спостерігається деяке зменшення показника порівняно з суспензією без добавок. Слід відзначити, що при введенні 0,6 мас.% Vianmix 38 кінетика зростання рН рідкої фази сповільнюється протягом 270 хв.

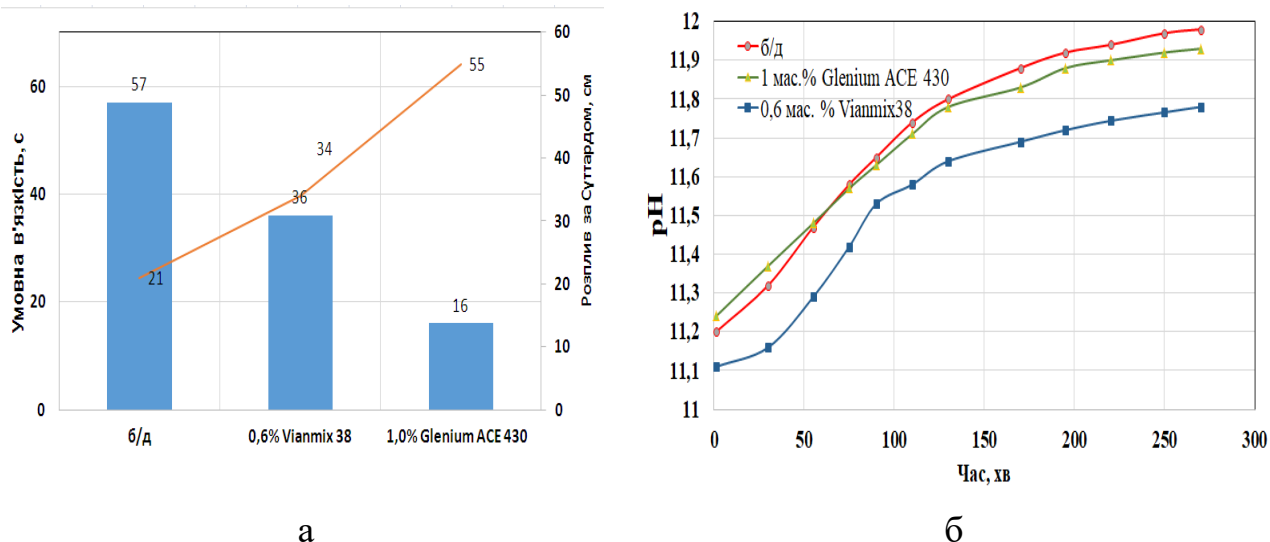


Рисунок 3.11 – Умовна в'язкість (а) та значення рН (б) системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – гіпс»

Дослідженнями мікроструктури цементного каменю на основі системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – гіпс» показано, що при В/В=0,50 через 1 добу гідратації утворюється капілярно-пориста структура зі слабкими контактами між гідратованими частинками (рис. 3.12, а). При модифікуванні системи добавкою ЛСТ мікроструктура характеризується підвищеною пористістю - у порах спостерігаються тонкі голчаті кристали (3-5 мкм) еtringіту (рис. 3.12, б). В той же час, при введенні РСЕ гідратні фази типу С-S-H(I) ущільнюються між собою і створюють неперервний гідросилікатний каркас зливої мікроструктури (рис. 3.12, в, г). Застосування суперпластифікатора полікарбоксилатного типу дозволяє отримати низьков'язку пластичну високонаповнену полімінеральну систему.

Дослідження впливу добавок дигідрату гіпсу та лужно-сульфатного активатора на властивості цементуючої системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт», модифікованої 1,0 мас.% РСЕ, за критерієм міцності цементного каменю у віці

8 год, 1; 7 та 28 діб проведено методом математичного планування експерименту.

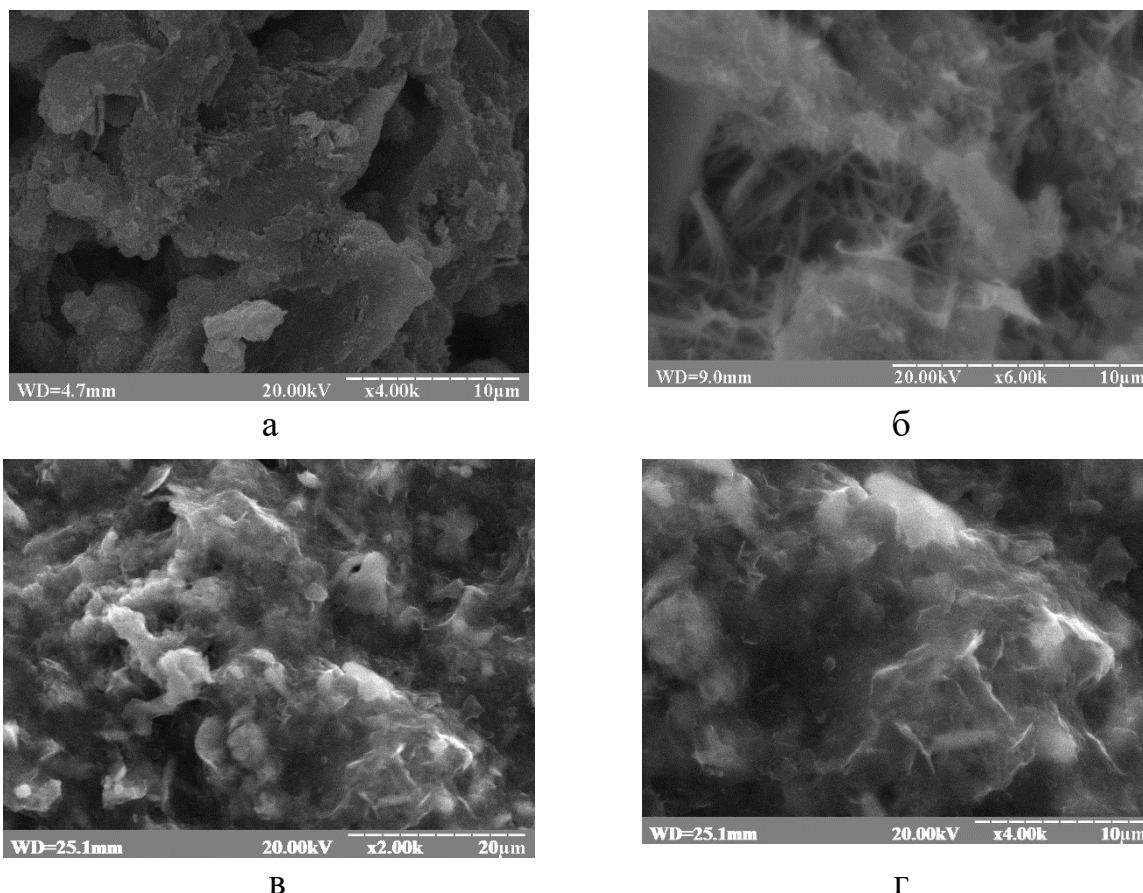


Рисунок 3.12 – Електронні мікрофотографії каменю на основі системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт – гіпс», гідратованого 1 добу: а – без хімічного модифікатора, б – з добавкою ЛСТ, в – з суперпластифікатором РСЕ

В якості змінних факторів оптимізації вибрано добавки Na_2SO_4 ($X_1=0$; 2,0; 4,0 мас.%) та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($X_2=0$; 2,5; 5,0 мас.%). Суперпластифікатор РСЕ у кількості 1,0 мас.% вводився до усіх складів композиційної цементуючої системи. Матриця планування та результати двофакторного експерименту наведені в табл. 3.10.

У результаті проведеного двофакторного експерименту отримано рівняння регресії міцностей:

$$Y_{\text{Rc8год}} = 1,56 + 0,02X_1 + 2,75X_2 + 0,06X_1^2 + 1,80X_2^2 + 0,41X_1X_2 \quad (3.4)$$

$$Y_{\text{Rc24год}} = 44,02 - 0,83X_1 + 3,55X_2 - 9,93X_1^2 - 2,78X_2^2 - 8,82X_1X_2 \quad (3.5)$$

$$Y_{\text{Rc7діб}} = 86,07 + 3,07X_1 + 2,03X_2 - 5,11X_1^2 - 8,66X_2^2 - 3,67X_1X_2 \quad (3.6)$$

$$Y_{\text{Rc28діб}} = 86,07 + 3,07X_1 + 2,03X_2 - 5,11X_1^2 - 8,66X_2^2 - 3,67X_1X_2 \quad (3.7)$$

Таблиця 3.10

**Матриця та результати повного двофакторного експерименту
полімінеральної цементуючої системи «КЛ –ГДШ –суперцеоліт – зола-
винесення» з суперпластифікатором РСЕ**

№ з/п	Матриця планування				НГТ	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
	X ₁	X ₂	CaSO ₄ x 2H ₂ O	Na ₂ SO ₄		поч	кін	8 год	24 год	7 діб	28 діб
1	-1	-1	0	0	0,19	145	205	0,4	20,7	67,2	81,2
2	-1	0	0	2,0	0,21	130	180	3,0	27,5	72,4	83,0
3	-1	+1	0	4,0	0,23	110	150	5,0	46,0	76,9	89,1
4	0	-1	2,5	0	0,21	160	210	0,8	40,5	75,0	84,2
5	0	0	2,5	2,0	0,22	190	245	1,0	43,5	83,4	93,2
6	0	+1	2,5	4,0	0,24	130	190	6,5	45,5	82,5	90,0
7	+1	-1	5,0	0	0,22	180	210	0,75	35,0	73,7	98,0
8	+1	0	5,0	2,0	0,23	160	200	0,82	34,2	92,2	95,5
9	+1	+1	5,0	4,0	0,25	140	180	7,0	25,0	68,7	80,2

Як видно з результатів досліджень, найвищими показниками ранньої міцності характеризуються склади з вмістом 4,0 мас.% Na₂SO₄. В той же час, введення РСЕ до складу лужноактивованих систем призводить до значного сповільнення процесів раннього структуроутворення. Аналізом поліноміальних рівнянь регресії та поверхонь відгуків встановлено, що через 8 год гідратації найвищою міцністю (7,0 МПа) характеризується модифікована лужно-сульфатноактивована полімінеральна система, що містить 5,0 мас.% CaSO₄x2H₂O+4 мас.% Na₂SO₄. Разом з тим, через 28 діб дана композиція характеризується найнижчою (80,2 МПа) міцністю. Графічна інтерпретація даних свідчить, що підвищені показники ранньої та стандартної міцностей полімінеральної композиційної системи забезпечуються при введенні 2,5...3,5 мас.% Na₂SO₄ та 3,5 мас.% CaSO₄x2H₂O (рис. 3.13).

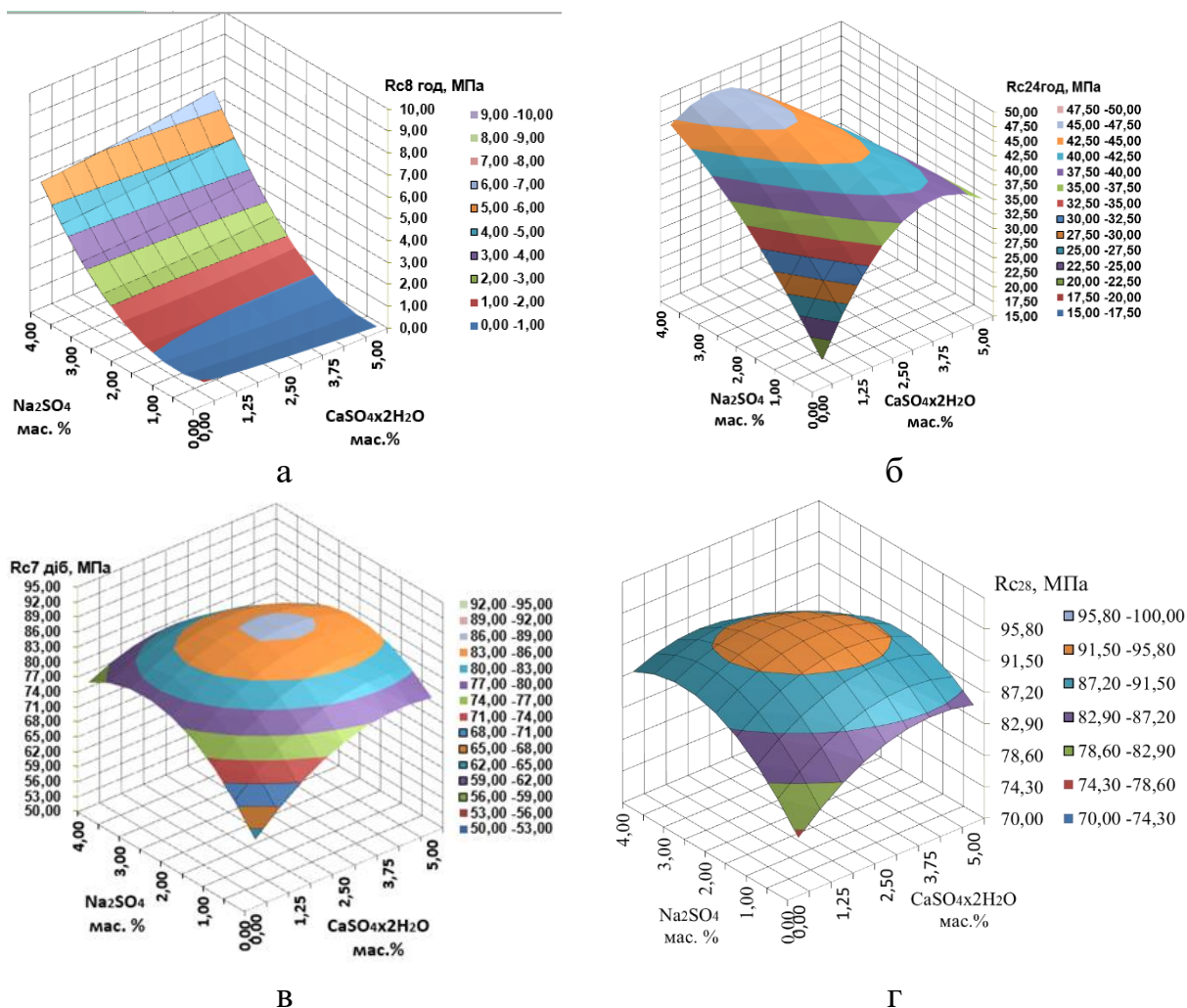


Рисунок 3.13 – Ізопараметричні поверхні міцності каменю на основі модифікованої цементуючої системи через 8 год (а), 24 год (б), 7 діб (в) та 28 діб (г) тверднення

Закономірності формування фазового складу і мікроструктури полімінеральної композиційної системи (50 мас.% КЛ - 25 мас.% ГДШ - 12,5 мас.% суперцеоліт - 12,5 мас.% золи-винесення) встановлені фізико-хімічними методами досліджень. Методом рентгенофазового аналізу показано, що для полімінеральної композиційної системи з добавкою РСЕ ($\text{НГТ}=0,19$) характерними є рефлекси гідроалюмінатів кальцію та портландиту (рис. 3.14). При введенні 4,0 мас.% Na_2SO_4 до складу досліджуваної системи інтенсивність лінії портландиту зменшується, при цьому присутні лінії еtringіту слабкої інтенсивності, а також фіксуються незначні лінії лужних цеолітоподібних гідроалюмосилікатів кальцію. Оптимізована кількість добавок (2,5 мас.% Na_2SO_4 +2,5 мас.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) дозволяє одержати

якісний фазовий склад системи на основі еtringіту, гідрокарбоалюмінатів кальцію, а також лужних цеолітоподібних гідроалюмосилікатів кальцію.

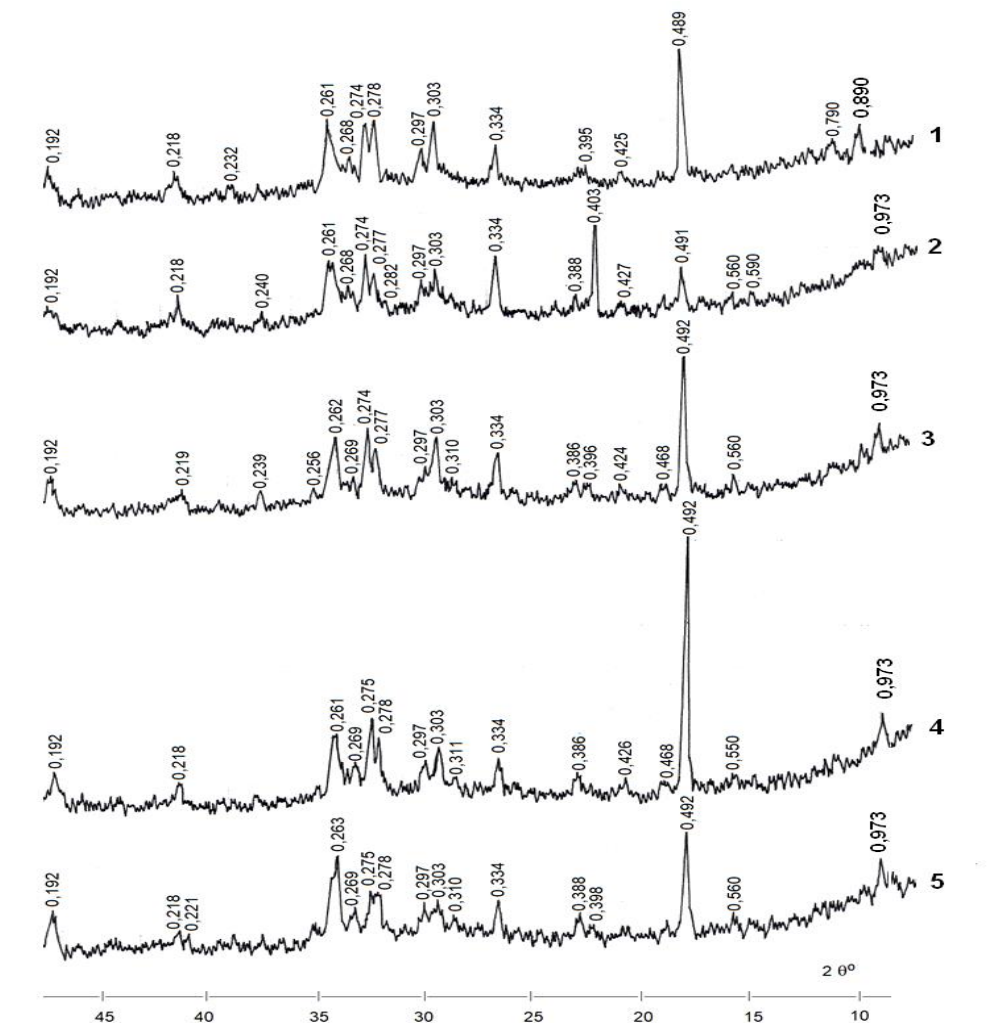


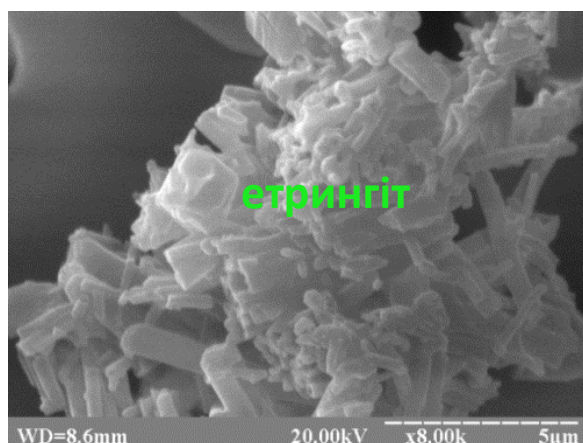
Рисунок 3.14 – Дифрактограми каменю на основі цементуючої системи «КЛ – ГДШ – суперцеоліт», модифікованого РСЕ через 1 добу гідратації:

1 – без лужно-сульфатних активаторів; 2 – 4,0 мас.% Na_2SO_4 ; 3 – 2,5 мас.% Na_2SO_4 + 2,5 мас.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – 5,0 мас. % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 5 – 4,0% Na_2SO_4 + 5,0% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

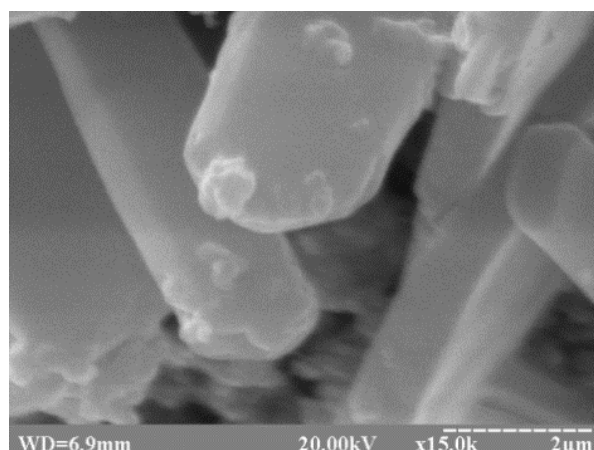
Враховуючи, що важливу роль у процесах раннього структуроутворення композиційної цементуючої системи відіграє еtringіт, досліджено вплив модифікаторів на основі ЛСТ та РСЕ на морфологію кристалів еtringіту, вирощених за методом зустрічної дифузії. Кристалізація новоутворених фаз проходить за рахунок хімічної реакції:



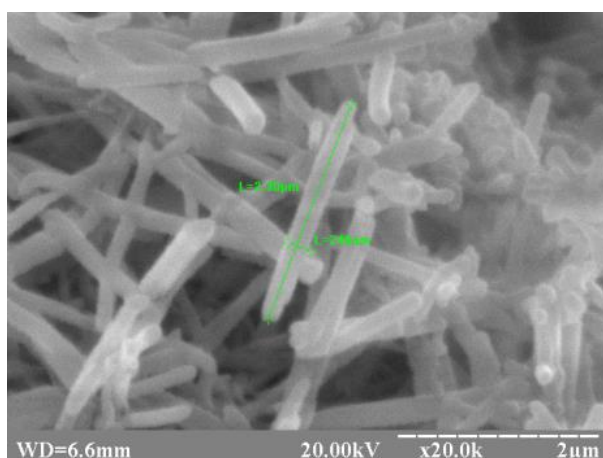
Як видно з електронних мікрофотографій (рис. 3.15, а, б), монокристали еtringіту мають форму голчастих призм середньою довжиною – 2,5-5,0 мкм та шириною – 0,5-2,0 мкм. В той же час, присутність в кристалоутворюючому середовищі модифікаторів впливає на процес кристалізації, форму і розмір кристалів еtringіту за рахунок адсорбції молекул РСЕ на гранях кристалів. Як видно з рис. 3.15, в, г, при синтезі монокристалів в розчинах з добавкою ЛСТ (0,6 мас.%) та РСЕ (2,0 мас.%) одержуються тонкі голкоподібні призми, витягнуті вздовж осі росту (товщина зменшується до 0,21...0,25 мкм), що свідчить про явище адсорбційного модифікування кристалів еtringіту. Згідно даних рентгенофазового аналізу, на дифрактограмах зразків монокристалів фіксуються лінії еtringіту ($d/n=0,973$; 0,561), а також дигідрату гіпсу ($d/n=0,756$; 0,427).



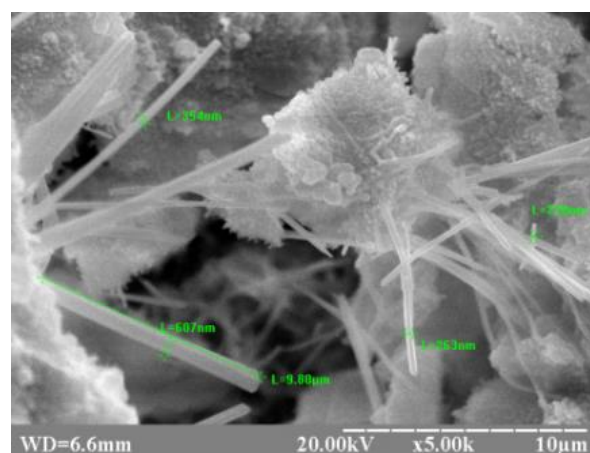
а



б



в



г

Рисунок 3.15 – Електронні мікрофотографії монокристалів, синтезованих у розчині: а, б – без добавок, в – з добавкою ЛСТ, г – з добавкою РСЕ

Згідно з даними термогравіметрії, інтенсивний ендоефект відноситься до виділення кристалізаційної води з монокристалів еtringіту. Аналіз формування мікроструктури та фазового складу лужноактивованих полімінеральних композиційних цементуючих систем свідчить, що добавки полікарбоксилатних етерів за рахунок явища адсорбційного модифікування [6] продуктів гідратації в ранній період структуроутворення змінюють габітус кристалів структурно-активних AF_t -фаз в сторону збільшення відношення l/d , а також призводять до формування волокнистих C-S-H-фаз у неклінкерній частині цементного каменю. В комплексі голчасті та волокнисті кристали сприяють синтезу ранньої міцності каменю за рахунок самоармування на мікро- та наноструктурному рівнях. В той же час, визначальними для кінетики набору міцності композиційних в'язучих є реакції, зумовлені гідролізом алітової фази та лужно-сульфатною активацією мінеральних складників у неклінкерній частині в'язучого. При цьому для розуміння процесів структуроутворення модифікованих багатокомпонентних цементуючих систем виникає необхідність розкриття особливостей механізмів впливу лужних і лужно-сульфатних активаторів, полікарбоксилатних етерів різної конфігурації та нанокомпозитів на процеси їх раннього структуроутворення та направленість формування мікроструктури і фазового складу для досягнення високої ранньої та стандартної міцностей.

3.4. Механізм лужно-сульфатної активації портландцементних систем

Прогрес у розвитку лужних в'язучих дозволив запропонувати нові підходи до вирішення проблеми підвищення ефективності композиційних портландцементів СЕМ II/B-M, що передбачають використання сполук лужних металів у якості активаторів тверднення. Особливістю цементуючих систем, де використовується лужна активація, є високе значення рН дисперсійного середовища. При правильному підборі складу та концентрації

лужного активатора сполуки лужних металів різко інтенсифікують першу стадію хімічної деструкції вихідних силікатних та алюмосилікатних фаз неклінкерних складників, а потім беруть активну участь у процесах синтезу водостійких елементів мікроструктури та розвитку міцності у часі, що створює перспективи для подальшого розвитку технології лужноактивованих композиційних портландцементів. В той же час, виникає необхідність поглиблення теоретичних уявлень про механізми лужної та сульфатної активації таких портландцементних систем.

В. Д. Глуховським, П. В. Кривенко та ін. [26, 58] встановлені закономірності формування фазового складу новоутворень в багатокомпонентній системі $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в широкому діапазоні зміни хіміко-мінералогічного та фазового складу дисперсної фази, природи лужного компонента і умов тверднення. При цьому головними чинниками, що забезпечують взаємодію, направленість та інтенсивність процесів структуроутворення, являються основність дисперсної фази, вміст амфотерних оксидів та природа лужного компоненту.

А. Паломо, П. В. Кривенко [148, 224] виділені основні фактори, які впливають на процеси лужної активації цементуючих систем і включають фізичні, хімічні та мінералогічні характеристики цементів, природу лужного компоненту та технологічні чинники (рис. 3.16). Лужноактивовані композиційні цемента містять портландцементний клінкер, активні мінеральні добавки гідравлічної та пуцоланічної дії, а також наповнювачі, компонентний склад яких представлений в системі $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, при лужній активації додатково добавляється Na_2O (рис. 3.17, а). На основі структурної схеми впливу хіміко-мінералогічного складу та фізичних факторів на формування властивостей композиційних портландцементів видно (див. рис. 2.14), що першочергове значення слід виділити таким чинникам як основність та поверхнева активність компонентів цементуючих систем.



Рисунок 3.16 – Фактори впливу на процеси лужної активації

Головні фази портландцементного клінкеру відносяться до високоосновних кальцієвих цементних мінералів. Реакційна здатність клінкерних мінералів визначається кристалохімічними особливостями їх будови, а також локальною незбалансованістю валентностей в кристалічних структурах. При цьому структурні зміни, спричинені можливістю протонування до внутрішньої частини вихідного кристалу, є рушійною силою процесів гідратації кальцієвих цементних мінералів і визначають їх гідратаційну (хімічну) активність [8, 43, 129].

На думку Х. Тейлора, М. М. Сичова та ін. [115, 118], процес гідратації портландцементу можна розділити на ряд елементарних актів: адсорбція молекул води на активних центрах поверхні, дисоціація молекул води та утворення активних груп; розрив зв'язків на поверхні; вивільнення конструкторних складових (Ca^{2+} , SiO_4^{4-}); гідратація груп $[\text{SiO}_4]^{4-}$; полімеризація груп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в димери, тримери; зв'язування димерними, тримерними аніонними угрупованнями іонів Ca^{2+} ; утворення зародків гідратів з високою питомою поверхнею; адсорбція молекул води на поверхні гідратів; збудження центрів енергією адсорбції; дисоціація молекул води і утворення активних груп H^+ і OH^- ; транспортування протонів через шар новоутворень у реакційну зону;

каталіз процесу розриву зв'язків Si-O-Ca на свіжоутвореній поверхні мінералів під шаром новоутворень і значне зростання адсорбційної поверхні, на якій молекули води дисоціюють на протони і OH-групи; утворення зародків гідратних фаз. Внаслідок міграції протонів у глибину кристалів відбувається розвиток іонного обміну типу $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{H}^+$, що призводить до переходу частини структурних одиниць кристалів у водний розчин та утворення первинних зародків гідратних сполук.

Продукти гідратації цементної системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ представлені на рис. 3.17, б. Слід відзначити утворення разом з портландитом та C-S-H, AF_m - і AF_t -фазами також трикомпонентних сполук як стратлінгіт (гідрогеленіт) C_2ASH_8 , гідроалюмосилікат кальцію $\text{C}_{0,7}\text{A}_{0,05}\text{SH}$.

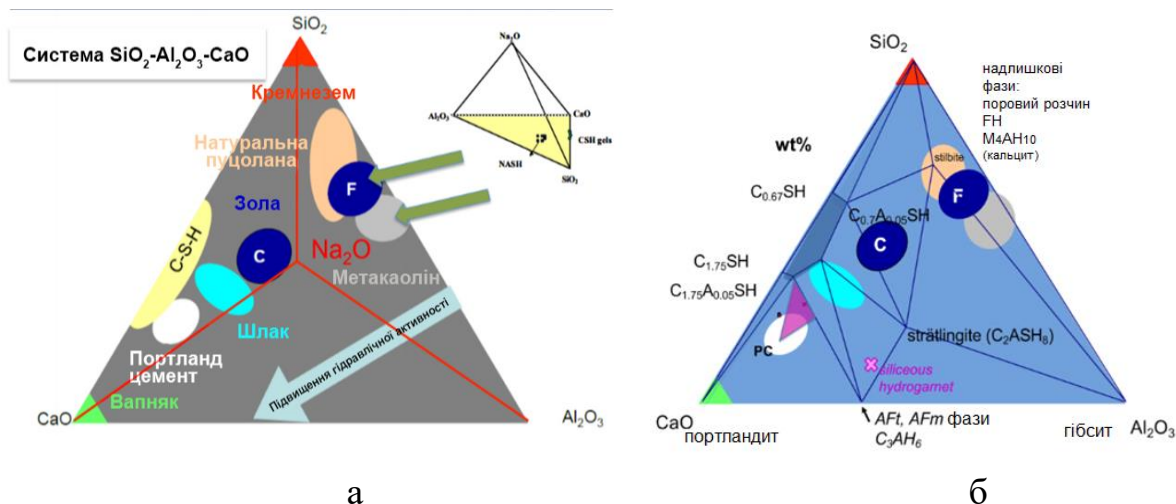


Рисунок 3.17 – Основні складники (а) та продукти гідратації (б) цементної системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Для розроблення механізму лужної активації композиційних портландцементів необхідно розглянути особливості формування структури продуктів гідратації системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в лужному середовищі. Роботами В.В. Ілюхіна та ін. [25, 43] показано, що при взаємодії чистих кальцієвих силікатів з лужним середовищем або при лужній активації низькоосновних мінералів проходить фазоутворення змішаних лужних гідросилікатів, які можуть відігравати роль при формуванні тих чи інших властивостей цементного каменю. До таких змішаних гідроортосилікатів відноситься перш

за все кислий Ca, Na-силікат. Основна архітектурна деталь моноклінного CaNaHSiO_4 - це ланцюги з Ca-октаедрів, з'єднані по ребрам, які скріплюються між собою Si-ортотетраедрами. Аналогічну функцію виконує і Na-поліедр. Авторами також відзначено, що при утворенні таких фаз та їх стабільності важливу роль відіграють водневі зв'язки. При цьому проявляється нестаціонарність положення рівноваги протона та можливість утворення зв'язків X-O і X-O(H), тобто наявність тунельного ефекту O...H...O. В нестабільному продукті CaNaHSiO_4 протон H^+ у складі групи OH^- може входити в оточення Si^{4+} і тим самим різко порушувати локальний баланс валентностей, що викликає розпад сполуки та перехід до $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$, який містить радикал $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$.

Іншим змішаним Ca, Na-гідросилікатом є мінерал пектоліт - хімічна формула: $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$, що містить (%): CaO-33,8; Na_2O -9,3; SiO_2 -54,2; H_2O -2,7. Пектоліт представляє гідроксилсилікат натрію і кальцію ланцюжкової будови групи піроксеноїдів, в його структурі заміна одного атома Ca на Na не тільки змінює катіонний мотив, але і вимагає неформального введення компенсатора заряду у вигляді протона H^+ , який може приймати участь в утворенні водневого зв'язку між вершинами двох диортогруп.

Таким чином, аналіз побудови змішаних високоосновних Ca, Na-гідросилікатів $(\text{Ca}+\text{Na})/\text{Si} \geq 1$ свідчить про важливу роль H^+ протона та системи водневих зв'язків у стабільності гідратних фаз, принципи кристалохімічної побудови яких визначає крупний катіон кальцію відповідно до II глави кристалохімії силікатів згідно класифікації академіка М.В. Белова [8]. Дослідженнями структури цементуючих високоосновних гідросилікатів кальцію на атомарному рівні встановлено, що сполучення міжшарових іонів кальцію є визначальною структурною характеристикою однофазного C-S-H і досягається за рахунок індукції сильного водневого зв'язку, що відповідає за стабілізацію структури при високих співвідношеннях Ca/Si.

В конституції силікатів часто разом з силіцієм зустрічається алюміній Al^{3+} , який відіграє подвійну роль [8]: може бути компонентом аніонних

радикалів, перебуваючи так як і Si^{4+} в четвертинному оточенні іонів кисню, або як окремий катіон, що розміщується один або разом з катіонами інших металів, які нейтралізують негативний заряд аніонів в октаедричному оточенні іонів кисню або гідроксилу подібно Mg^{2+} . При цьому можуть формуватись лужні низькоосновні цеолітоподібні гідроалюмосилікати, типовим представником якої є натроліт $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основним структурним елементом натроліту є група $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, що складається з кільцевих тетраедрів складу $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Подібно до інших цеолітів, в натроліті іони Na^+ можуть замінюватися з навколишніх розчинів іншими катіонами. Заміна Si^{4+} на Al^{3+} має дуже важливі наслідки, які досить суттєво позначаються на конституції алюмосилікатів, так як кожен алюмокисневий тетраедр в комплексному аніонному радикалі збільшує його негативний заряд на одиницю, що вимагає компенсації заряду будь-яким позитивно зарядженим катіоном відповідно до стереометрії структури даної сполуки і створює можливість формування лужних алюмосилікатів.

П. В. Кривенко показано [58, 59], що з підвищенням основності дисперсної фази швидкість процесів структуроутворення збільшується, проте швидка гідратація в умовах високолужних середовищ призводить до виділення великих мас тоберморитового гелю в ранній період, створює несприятливі умови для росту кристалів і обумовлює утворення недосконалої структури та низькі фізико-механічні властивості цементного каменю. В той же час, зниження основності дисперсної фази позитивно позначається на міцності, властивостях і стабільності в часі цементного каменю, однак інтенсивність процесів структуроутворення при цьому зменшується.

У складі змішаних та композиційних портландцементів вміст основних оксидів залежить від клінкер-фактору та хімічного складу активних мінеральних добавок. Як видно з рис. 3.18, вміст CaO , який визначає основність цементуючої системи, зменшується від 63,21 мас.% для СЕМ І до 58,31 і 53,18 мас.% для СЕМ ІІ/А-С та СЕМ ІІ/В-М відповідно. Введення цеоліту та ГДШ призводить до незначного підвищення вмісту Al_2O_3 у складі

цементів. Композиційний портландцемент з клінкер-фактором 0,65 характеризується значним пониженням (в 1,46 рази) вмісту клінкерних мінералів; при цьому кількість C_3S та C_3A складає 39,5 та 4,1 мас.%, що недостатньо для інтенсивної кінетики набору його ранньої міцності.

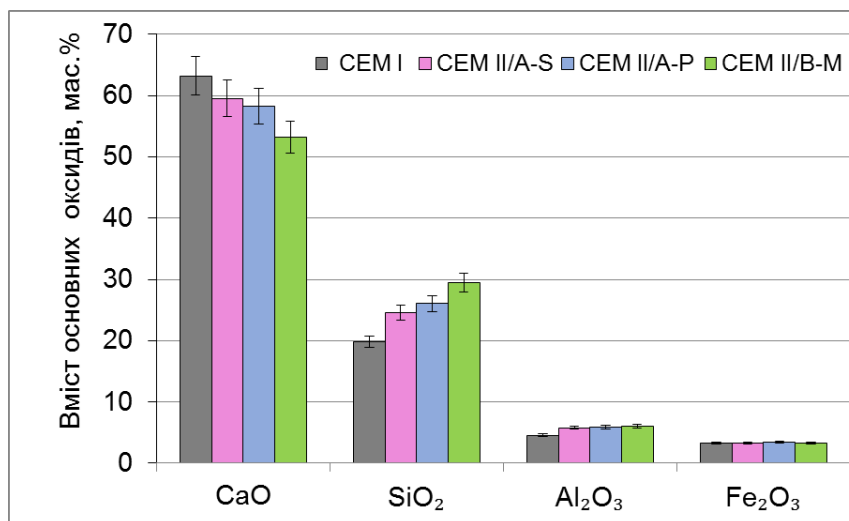
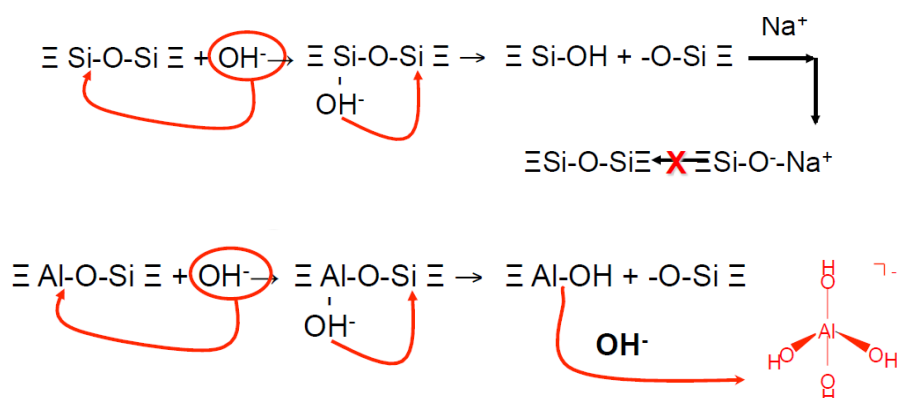


Рисунок 3.18 – Вміст основних оксидів у портландцементях різних типів

Для низькоосновних мінералів, які не проявляють в чистому вигляді гідралічних властивостей, гідратаційне тверднення визначає процес гідролітичної деструкції твердої фази, зумовлений розривом ковалентних зв'язків Si-O-Si, Si-O-Al і Al-O-Al за рахунок введення лужних розчинів. При цьому важливо розглянути першу стадію структуроутворення: деструкція – коагуляція, схема якої представлена В.Д. Глуховським [26]:



Як видно з даної схеми, OH-групи впливають на густину електронів навколо атомів Si, що призводить до послаблення зв'язків Si-O-Si, а луги нейтралізують негативний заряд. Група OH^- також викликає деструкцію зв'язків Al-O-Si, після чого алюміній у лужному середовищі утворює групи

$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Збільшення числа хімічних взаємодій при розчиненні сприяє збільшенню контактів між ними та утворенню поліконденсованих молекул. Групи OH^- виступають як каталізатори реакцій для створення кластерів, які ростуть у всіх напрямках, а потім формують колоїдні частинки. Алюміній також приймає участь в реакціях полімеризації, замінюючи в тетраедрах частину кремнію.

Результатами досліджень [98, 251] доведено, що всі структурні елементи цементуючих частинок мають електроповерхневі властивості, які оцінені зарядом поверхні, потенціалом поверхні, рівноважним електроповерхневим потенціалом і подвійним електричним шаром на межі твердої фази з водою. На поверхні в середовищі подвійного електричного шару протон H^+ як продукт дисоціації проявляє підвищену реакційну здатність. При наявності градієнту потенціалів значна кількість протонів з молекул води, які сполучені між собою водневими зв'язками, може переміщуватись в доволі короткий час через так званий "стрибок протону" на великі відстані шляхом естафетного механізму Гротгуса [7]. Це визначає аномально високу іонну рухливість протону порівняно з лужними одновалентними катіонами Na^+ або K^+ . Характерно, що в умовах лужного середовища рух гідроксильних груп OH^- також пояснюється естафетним механізмом, однак при цьому протон передається від молекули води до гідроксильного іону. В результаті цей процес виглядає як переміщення гідроксильних іонів до позитивно заряджених кластерів на поверхні частинок. Для інших іонів такий спосіб переміщення у водних розчинах є малоімовірним.

Як видно з рис. 3.19, вищевказані процеси протонування, розщеплення молекул води та гідроксильовання мають місце на різних стадіях впровадження лугів (Na^+ або K^+) та алюмінію в структуру гелю гідросилікатів кальцію (C-S-H) – основної гідратної фази потландцементного каменю, що викликає зміни на атомному рівні залежно від рівня заміщення та ступеня балансування заряду [257].

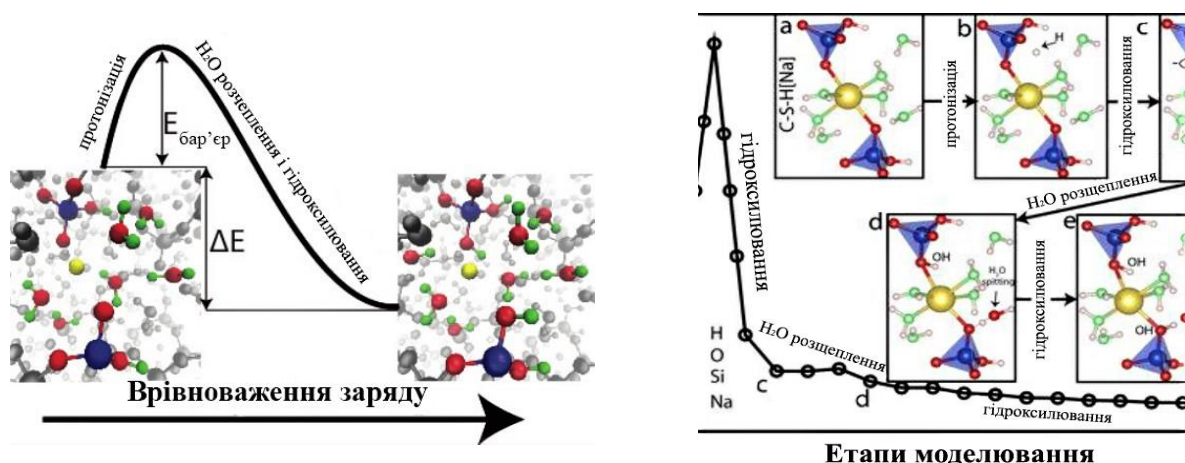


Рисунок 3.19 - Механізм балансування заряду в гелі N-C-S-H [257]

Згідно основних положень II глави кристалохімії силікатів [8], крупні катіони кальцію відіграють визначальну роль при формуванні гідратних фаз, а групи OH^- виступають як будівельний матеріал для портландитових шарів, що виступають в якості матриці для конденсації кремнекисневих тетраедрів. При цьому лужність середовища - це основна умова формування структури та властивостей цементного каменю. Для моделювання процесів взаємодії лугів з природними мінералами на прикладі найбільш простої системи NaOH – каолінит авторами [144, 145] показано, що процес взаємодії таких складових у нормальних умовах здійснюється за схемою утворення в цій системі гідронефеліну, проте протікає надзвичайно повільно і не має практичного значення. В той же час, при умові заміни в розглянутій системі-моделі кристалічного силікату його аморфним або скловидним аналогом процеси проходять значно швидше з отриманням каменю високої міцності. До таких речовин можна віднести метакаолін, гранульований доменний шлак, суміш алюмосилікатів кристалічної та скловидної структури (природний цеоліт, зола-винесення та ін.).

На даний час в якості основного компоненту портландцементних та лужних в'язучих найбільше використовуються гранульовані доменні шлаки скловидної структури. Тому важливо розглянути дію такого фізичного фактору як розмір частинок на поверхневу та гідравлічну активність даного продукту. З цією метою попередньо змелений у кульовому млині ГДШ ($S_{\text{пит}} =$

260 м²/кг) домелювався у вібраційному млині до питомої поверхні в діапазоні 300...700 м²/кг. Згідно даних лазерної гранулометрії при домелюванні середні діаметри частинок показують зміщення відповідно за об'ємом D[4;3] від 55,6 до 18,1 мкм, а за питомою поверхнею D[3;2] від 10,5 до 3,95 мкм. Як видно з рис. 3.20, а, максимум диференційного розподілу частинок за об'ємом зміщується від 100 до 8 мкм, при цьому коефіцієнт диференційного розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею K_{isa} ($\Phi = 2$ мкм) зростає від 2,2 до 7,9 мкм⁻¹·об.% (рис. 3.20, б). Як видно з рис. 3.20, в, г, кут нахилу кривих інтегрального розподілу зменшується при зростанні дисперсності ГДШ.

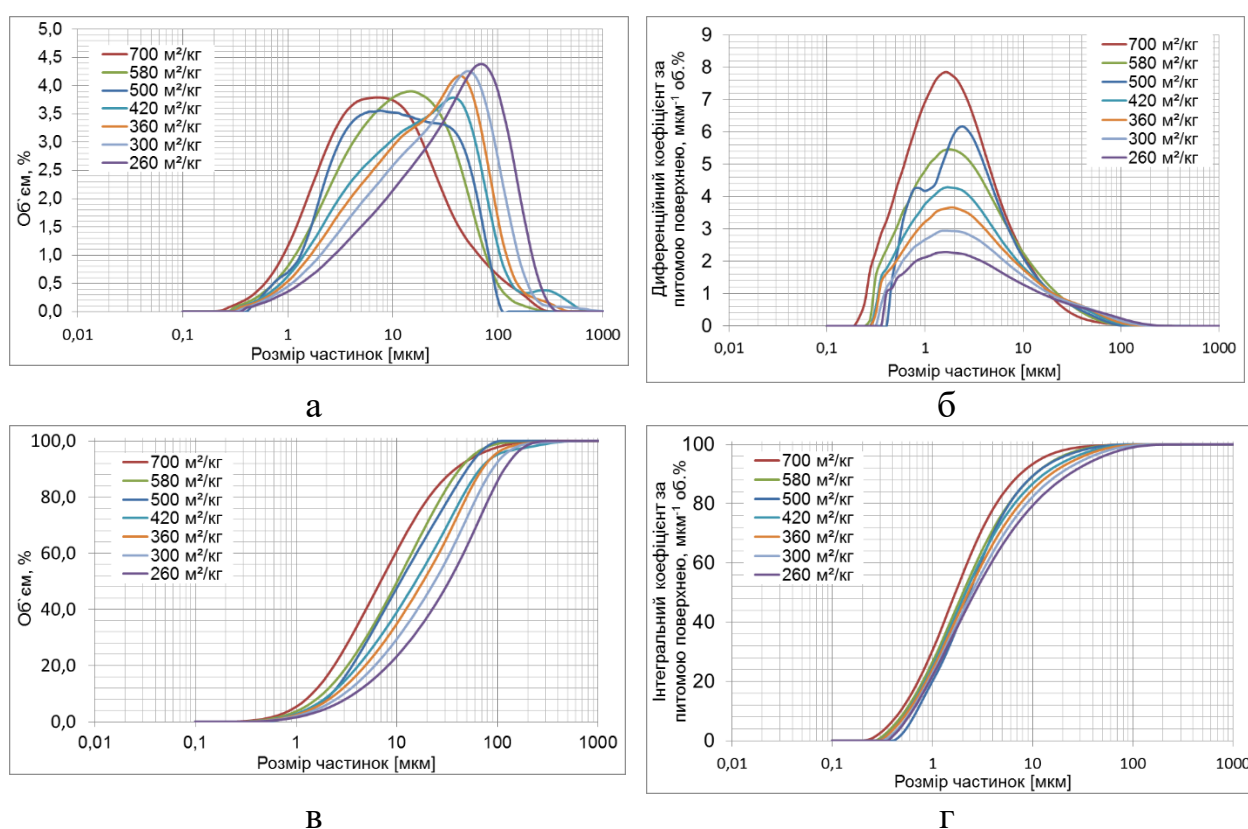
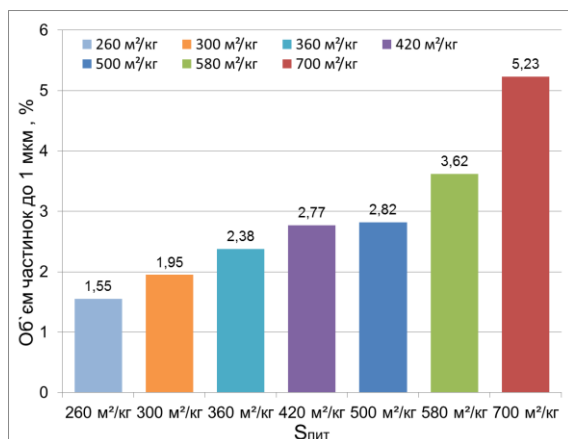


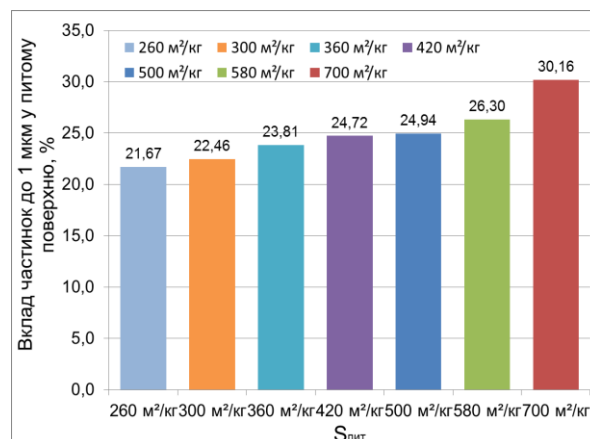
Рисунок 3.20 – Диференційний (а, б) та інтегральний (в, г) розподіли частинок ГДШ різної дисперсності: а, в – за об'ємом, б, г - за питомою поверхнею

Зростання коефіцієнту поверхневої активності ГДШ в процесі домелення відбувається за рахунок збільшення вмісту тонкої фракції за об'ємом, зокрема для частинок менше 1,0 мкм кількість фракції збільшується від 1,56 до 5,23 об.% або в 3,35 рази (рис. 3.21, а, б); при цьому вклад цих

частинок у питому поверхню зростає всього в 1,39 рази, так як основний їх розподіл за питомою поверхнею знаходиться в діапазоні 0,3...11 мкм.



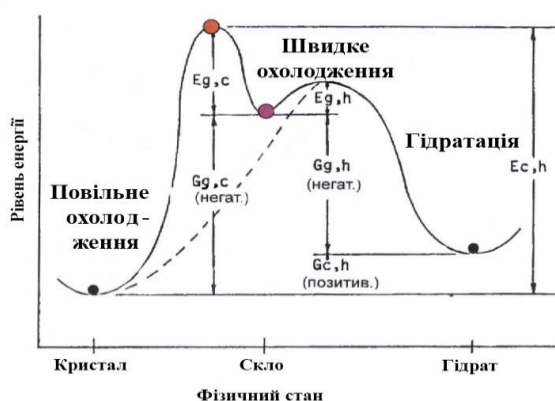
а



б

Рисунок 3.21 – Діаграма вмісту частинок до 1,0 мкм ГДШ різної питомої поверхні: а – за об'ємом, б – за питомою поверхнею

Залежно від швидкості охолодження доменного шлаку формується структура різного фізичного стану: при повільному – кристалічна, а при швидкому охолодженні – скловидна, яка має запас вільної внутрішньої енергії та характеризується високою реакційною здатністю (рис. 3.22, а). Як видно з рис. 3.22, б, в процесі гідратації на поверхні зерна ГДШ з розмірами 10 x 30 мкм спостерігається оболонка товщиною всього 2-3 мкм, тобто глибина гідролізу ГДШ значно менша, ніж клінкерних мінералів.



а



б

Рисунок 3.22 – Зміна вільної енергії ГДШ в залежності від швидкості охолодження (а) та електронна мікрофотографія зерна ГДШ в цементному камені (б) [318]

Дослідженнями [209] встановлено, для ГДШ з питомою поверхнею 375 м²/кг через 28 діб значення показника активності складає 70,4 %, тоді як для ГДШ з питомою поверхнею 525 та 600 м²/кг таке значення показника активності досягається відповідно через 14 та 4 діб. В той же час, енергоємність помелу ГДШ у кульовому млині для вказаного вище діапазону зростає з 50 до 140 кВт·год/т, що свідчить про необхідність кореляції між технічними та економічними показниками для оптимізації виробництва шлакових в'язучих.

В роботах [83, 131] показано, що покращення технічних властивостей шлаковмісних цементів типу СЕМ ІІІ/А досягається за рахунок збільшення вмісту дрібної фракції розміром до 10 мкм. У складі таких цементів дрібнодисперсні частинки ГДШ пришвидшують його гідратацію в ранньому віці. Це призводить до прискорення кінетики наростання міцності порівняно із аналогічними складами цементу з пониженим вмістом тонкої фракції ГДШ. Разом з тим, щільна скловидна структура і, як наслідок, підвищена абразивність ГДШ призводять до суттєвого зростання енергозатрат на їх помел в кульових млинах, так як при забезпеченні підвищеної дисперсності ГДШ енергоємність помелу вища порівняно з портландцементним клінкером.

Високою розмелоздатністю та пониженими витратами енергії на помел характеризуються природні цеоліти та вапняк, зокрема енергоємність помелу для одержання суперцеоліту порівняно з ГДШ знижується в 3 рази. Практичний інтерес також представляє використання високодисперсної золи-винесення та кварцевої муки. Механоактивація золи-винесення та кварцевого піску до питомої поверхні 1300...1400 м²/кг забезпечує значне зростання коефіцієнта їх поверхневої активності (максимальне значення K_{isa} відповідає в середньому 2 мкм і складає 15,82 та 15,21 мкм⁻¹·об.%). Коефіцієнт пуцоланової активності високодисперсної золи-винесення досягає $K_p^{90}=1,21$ згідно з EN 450-1:2009. Питомі енерговитрати на зміну дисперсності кварцевого піску ($\Delta E/\Delta S$) до 1300 м²/кг складають 0,93 кДж/м² [101, 113, 307, 308].

Виявлені теоретичними та експериментальними дослідженнями фактори впливу на реакційну здатність мінеральних складників композиційних цементів з мультимодальним розподілом частинок свідчать про можливість створення нових високоефективних лужноактивованих портландцементних систем. При цьому також мають бути закладені принципи аналогії з природними процесами [59, 144], які засновані на взаємодії водних і безводних алюмосилікатів з лужними сполуками, що здатні до утворення в водному середовищі лужної реакції з формуванням лужних і змішаних лужно-лужноземельних гідроалюмосилікатів - аналогів природних цеолітів. Відповідно до таких принципів кількість лугів визначається вмістом Al_2O_3 в алюмосилікатній складові лужного цементу. Слід відзначити, що особливістю систем, де використовується лужна активація, є високе значення рН дисперсійного середовища. При правильному підборі складу та концентрації лужного активатора сполуки лужних металів різко інтенсифікують першу стадію хімічної деструкції вихідної алюмосилікатної фази активних мінеральних добавок, а потім беруть активну участь у процесах синтезу водостійких елементів мікроструктури та розвитку міцності у часі. На рис. 3.23 показано каркасну структуру гелю N-A-S-H, що складається з нанокристалів цеолітного характеру, які визначають підвищення довговічності цементного каменю.

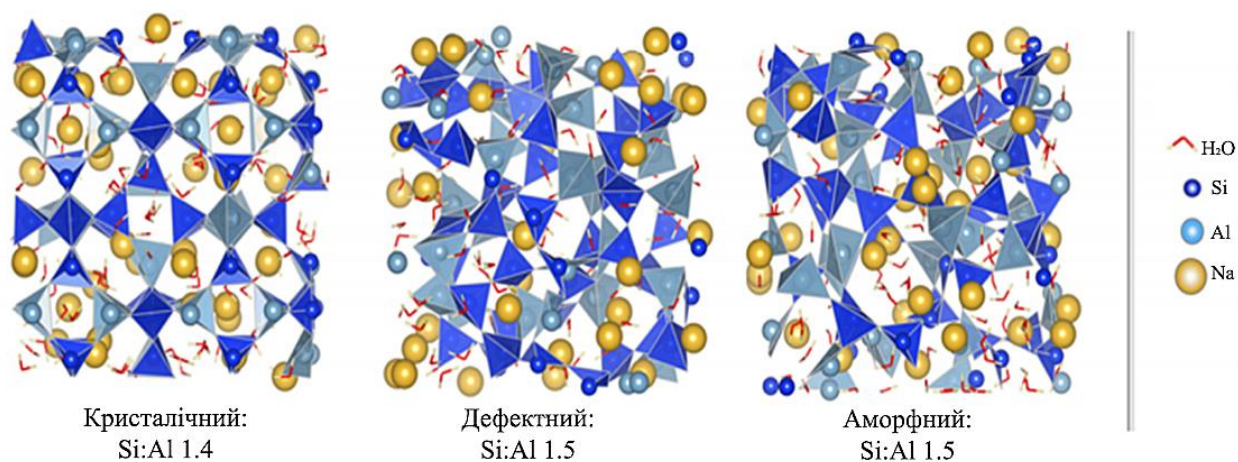


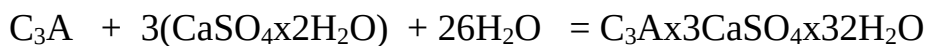
Рисунок 3.23 – Наноструктурні моделі гелю N-A-S-H [148]

Лужні активатори є другим важливим компонентом для розроблення лужних цементів. Ці активатори зазвичай вводяться в суміш у вигляді розчинів, водночас їх можна застосовувати у порошкоподібному стані або ж змішувати зі шлаком або золою-винесення. В якості активаторів найбільш часто використовуються лужні гідроксиди та силікати. Разом з тим, як показано вище, практичний інтерес для портландцементних систем представляє використання нейтральної солі – сульфату натрію. В роботах [274, 293] показано, що такий активатор як Na_2SO_4 сприяє зростанню міцності змішаних цементів з високим вмістом золи-винесення як у ранньому, так і в більш пізньому віці. При цьому рівень заміщення портландцементного клінкеру мінеральними добавками збільшується, тобто лужно-сульфатна активація є однією з найкращих стратегій зменшення впливу цементного та бетонного виробництва на навколишнє середовище. В той же час, комплексне поєднання лужно-сульфатної активації та полікарбоксилатних суперпластифікаторів відкриває ще більші можливості для підвищення ефективності композиційних цементів та досягнення високої ранньої міцності.

Для кількісної оцінки впливу лужно-сульфатної активації на процеси структуроутворення портландцементних систем проведено розрахунок стехіометрії продуктів гідратації в тісті нормальної густоти для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В–М (65 % клінкер + 35 % АМД) (В/Ц=0,30, В/Кл=0,46) з добавкою 2,0 мас.% Na_2SO_4 . Рівняння реакцій гідратацій клінкерних мінералів C_3S та C_3A мають наступний вигляд:



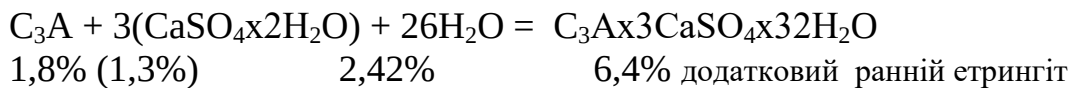
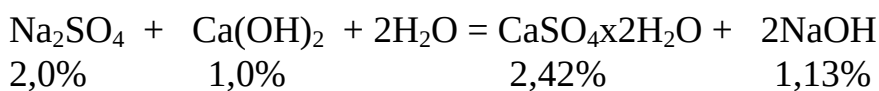
40% 37% C-S-H(II) 13,3%



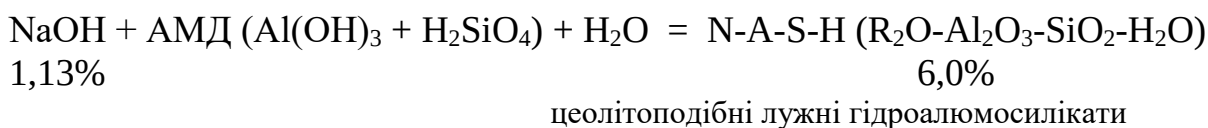
4,5% (2,7%) 5,0% 13,2% ранній еtringіт

При взаємодії сульфату натрію з гідроксидом кальцію відбувається реакція з утворенням лужного гідроксиду та хімічно-активного гіпсу, який сприяє додатковому утворенню раннього еtringіту:

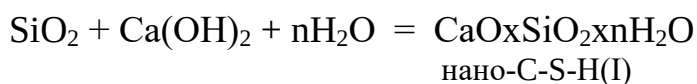
Хімічно-активний гіпс



Стехіометрія продуктів реакції гідроксиду натрію з суперцеолітом наступна:



Реакція взаємодії гідроксиду кальцію з активним кремнеземом проходить з утворенням нанодисперсного гелю:



На основі стехіометрії продуктів гідратації можна представити механізм лужно-сульфатної активації композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В–М. В ранній період структуроутворення при взаємодії 2,0 мас.% Na_2SO_4 з гідроксидом кальцію утворюється високодисперсний хімічно-активний гіпс, який в свою чергу також зв'язується в додатковий еtringіт. В результаті сульфатної активації утворюються голчасті кристали еtringіту в кількості 20 мас.%, які виступають як армуючий елемент кристалічного каркасу цементного каменю. Гідроксид натрію в кількості 1,13 мас.%, утворений в результаті обмінної реакції, у ранній стадії виступає в якості каталізатора деструкції змішаних гідросилікатів, а на другому етапі взаємодії активізує реактивні оксиди SiO_2 та Al_2O_3 з утворенням приблизно 6,0 мас.% цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів з каркасною будовою. Залишковий гідроксид кальцію, що взаємодіє з активним SiO_2 , частково зв'язується в нанодисперсні фази С-С-Н(І).

Методом триметилсиліціювання встановлено значне збільшення швидкості полімеризації кремнекисневих аніонів у гідросилікатах кальцію [102]. Так, у камені C_3S через три роки тверднення присутні моно-, ди- та

пентамери і їх кількість відповідно становить 26,41, 30,10 та 43,49%; середня ступінь поліконденсації кремнійкисневих аніонів (ККА) становить 3,07. При вмісті 5,0 мас.% Na_2SO_4 з'являються олігомери ($n = 8,8$) та полімери ($n = 81,7$), а ступінь поліконденсації ККА збільшується до 8,64. Катіон луку K^+ ще більше посилює ступінь поліконденсації ККА до 66,45) [225].

Таким чином, основними гідратними фазами цементного каменю на основі СЕМ II/В з лужно-сульфатною активацією виступають гідросилікати кальцію, гель яких пронизаний голчастими кристалами еtringіту; разом (сумарно) вказані гідратні фази складають понад 70 % і визначають структурні основні характеристики цементуючої матриці. Додавання сульфату натрію істотно посилює тверднення клінкерних мінералів, зокрема Na_2SO_4 призводить до значного підвищення міцності C_3S . При цьому максимальна міцність досягається при використанні 5,0 мас.% Na_2SO_4 (через 1 та 28 діб міцність зростає відповідно в 3,9 та 1,4 рази). Згідно даних рентгеноспектрального мікроаналізу, луки переважно концентруються на продуктах зовнішньої гідратації. Луговмісні добавки сприяють процесам поліконденсації SiO_4 -тетраєдрів у гідросилікатах кальцію. При цьому внаслідок збільшення міцності зв'язків у структурі гідратних фаз міцність цементного каменю підвищується. Завдяки прискореному гідролізу C_3S швидше заповнюються пори і утворюється дрібнозерниста структура цементного каменю. При вмісті 5,0 мас.% Na_2SO_4 спостерігається також значне збільшення міцності каменю C_3A : у ранньому віці - у 3 рази і більше, через 28 діб – у 4 рази і більше. У ранній період формування структури відбувається значне зниження концентрацій іонів кальцію та натрію. У процесі лужної активації цементуючих систем, які містять цеоліт, дещо зростає кількість гідратів лужних алюмосилікатів, що сприяє зміцненню цементуючої системи.

Високоредукуючі суперпластифікатори полікарбоксилатного типу забезпечують значне зближення частинок цементуючої системи та стиснуті умови процесу гідратації, що визначає можливість створення щільної

мікроструктури каменю. Проте при цьому відбувається часткове блокування ранньої гідратації C_3S та C_3A , зниження іонного обміну $Ca^{2+} \rightarrow 2H^+$, зменшення концентрації іонів Ca^{2+} у рідкій фазі та відповідне підвищення основності гідросилікатів. При введенні сульфатів лужних металів аніони SO_4^{2-} утворюють у присутності гідроксиду кальцію важкорозчинні сполуки типу еtringіту, які руйнують на поверхні зерен найбільш активного мінералу C_3A захисну плівку ПАР. Тому заміна частини дигідрату гіпсу на більш розчинний сульфат натрію при умові обмеження $SO_3 \leq 3,5$ мас.% відкриває шлях до підвищення ефективності лужно-сульфатної активації модифікованих портландцементних систем.

Таким чином, у результаті лужно-сульфатної активації значно прискорюється кінетика тверднення модифікованих портландцементних систем та створюються нові можливості направленою регулювання процесів раннього структуроутворення в системі $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.

3.5. Принципи створення лужних нанокompозитів як високоефективних прискорювачів тверднення композиційних цементів

Основними продуктами гідратації клінкерних мінералів аліту та беліту є високоосновні гідросилікати кальцію типу C-S-H(II), які в значній мірі визначають властивості цементуючих матеріалів. З іншої сторони, для прискорення гідратації композиційних цементів останнім часом в якості ультрадисперсної пуцолани використовують нанокремнезем [135, 158, 183], який при взаємодії з портландитом призводить до утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію C-S-H(I), що дозволяє компенсувати зниження активності внаслідок використання підвищеної кількості мінеральних складників. Найбільш важливі фази C-S-H показані на рис. 3.24, відповідно до їх положення в системі $CaO-SiO_2-H_2O$. Еліпси описують діапазони складу для

фаз гелів C-S-H (I і II), цеолітів, тоберморитів 11Å, а також твердих розчинів кілхоаніту та C₂S [213]. З використанням атомістичного імітаційного підходу знизу-вверх авторами [155] запропоновано молекулярну модель C-S-H з хімічним складом CaO · 1,65SiO₂ · 1,75H₂O, основу кластеру якої складає неповнозв'язаний кремнекисневий каркас, до якого прив'язані шари з іонів кальцію завдяки кисневим місткам. Використання таких молекулярних моделей сприяє розробленню теоретичних основ одержання цементуючих матеріалів з властивостями на рівні з металами та керамікою [163, 199].

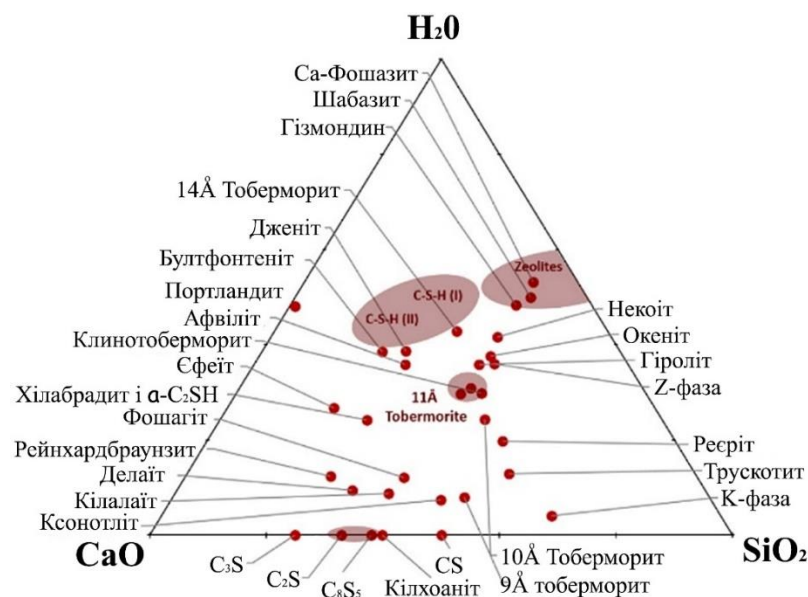


Рисунок 3.24 – Характерні гідросилікати кальцію в системі CaO-SiO₂-H₂O

У цьому напрямку заслуговують уваги розроблення в напрямку синтезу частинок C-S-H-фаз, які використовуються як прискорювачі ранньої гідратації цементів [234, 269, 287]. Однак такі фази не завжди дозволяють отримати прискорюючий ефект внаслідок процесів агломерації та старіння. Тому для контролювання розміру частинок і одержання тонких дисперсних продуктів гідратації, зокрема гідросилікатів C-S-H, перспективним напрямком є введення полімерних диспергаторів, таких як полікарбоксилати (PCE) специфічної будови. Завдяки наномодифікуванню молекулами PCE, такі ультрадисперсні частинки C-S-H характеризуються високою площею поверхні, що створює надзвичайно сильний посівний ефект для гідратації C₃S/C₂S та призводить до значно більшої ранньої міцності портландцементу.

Й. Планком [265, 266] показано, що добавки на основі наноккомпозитів системи С-S-H-РСЕ дозволяють підвищити темпи виробництва збірного або попередньо напруженого бетону. В той же час виникає необхідність дослідження ефективності синтезованих наноккомпозитів С-S-H-РСЕ щодо розвитку міцності композиційних цементів. Процес і механізм синтезу нано-С-S-H представлено на рис. 3.25, а. Як видно з рис. 3.25, б, в діапазоні значень $\text{pH}=7\text{--}10$ утворюються частинки гідросилікату кальцію, що представляє золь нуклеаційного посіву (процес Штебера), при цьому атоми кремнію координуються тетраедрично трьома атомами O^{2-} та однією групою OH^- .

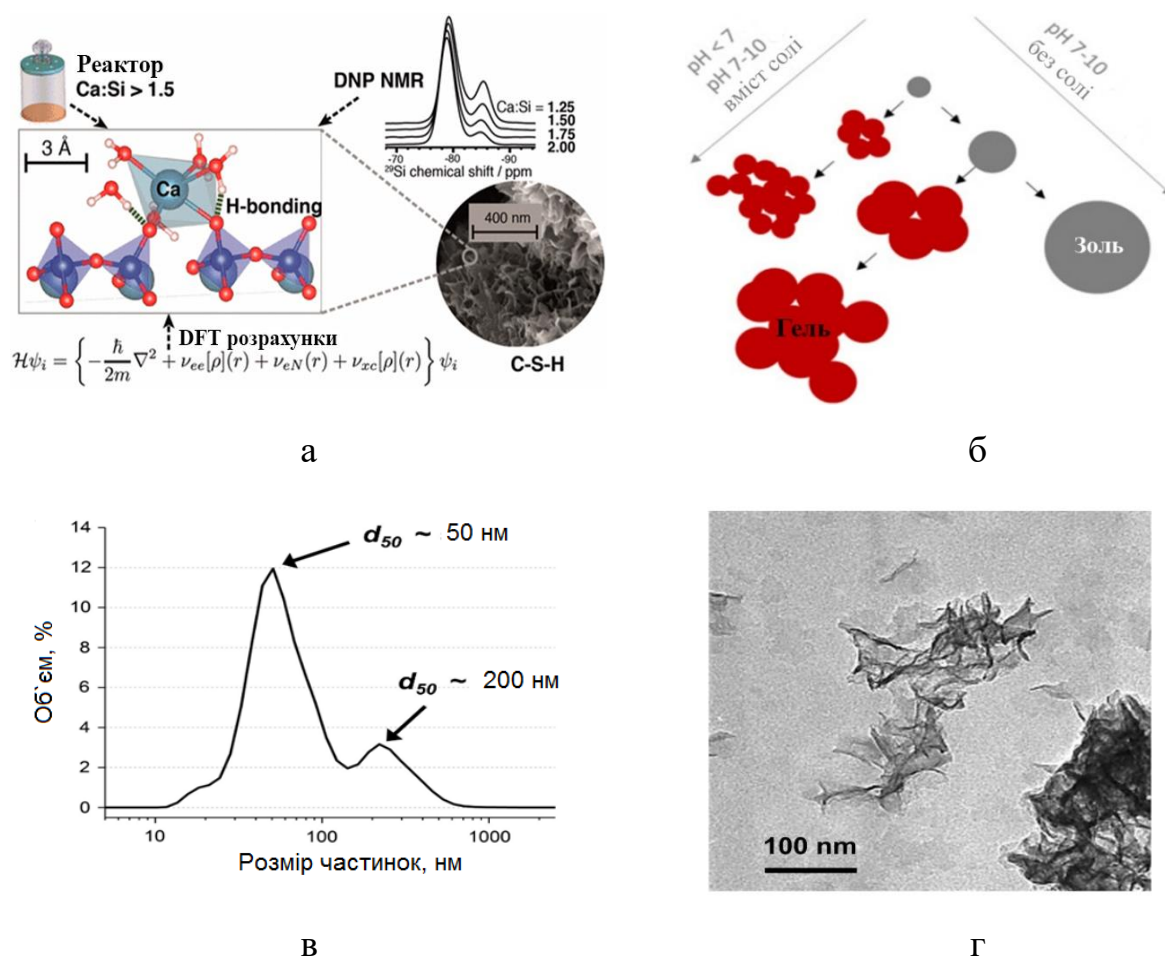


Рисунок 3.25 – Механізм синтезу (а), продукти синтезу за золь-гель технологією (б), диференційний розподіл за об'ємом (в) і мікроструктура (г) наноккомпозиту-гелю С-S-H-РСЕ за Й. Планком

Необхідно зазначити, що гранична поверхня, яка охоплює первинне зародження, справжнє вторинне зародження та молекулярний ріст, як складові

підпроцесів, регресує до експериментальної концентрації $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ з часом відповідно до моделей синтетичного C–S–H з відношенням $\text{Ca}/\text{Si}=2,0$ та $\text{Ca}/\text{Si}<1,5$. Слід відмітити, що наноструктура C–S–H складається з дефектних кристалітів товщиною 3–6 нм, які агломеруються у двох вимірах і створюють при цьому полікристалічні частинки у формі «фольги» шириною 100 нм. Згідно з даними В. Канчанасон, Й. Планка [216-218], після роздрібнення агломератів за допомогою ультразвуку середній розмір нанокompозиту C-S-H-PCE складає $d_{50}=50$ нм (рис. 3.25, в, г).

Із застосуванням золь-гель методу синтезовано нанодисперсні гідросилікати кальцію, які можна представити як лужний нанокompозит N-C-S-H-PCE. Для синтезу посівної суміші C-S-H-PCE в якості хімічних речовин застосовано добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; при цьому добавка NaOH використовувалась для коригування значень рН розчину PCE. Для розроблення нанокompозитів застосовано полікарбоксилати різної дії (зокрема полімери полікарбоксилатів гребінчастої структури), які можуть впливати на здатність посіву прискорювати гідратацію цементу. Приготування нанокompозитного гелю проводили змішуванням розчинів на основі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Na_2SiO_3 (зразок 1), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Na_2SiO_3 -PCE(1) (зразок 2) і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Na_2SiO_3 -PCE(2) (зразок 3) у різних співвідношеннях з подальшим їх диспергуванням. Методом лазерної гранулометрії встановлено (рис. 3.26), що синтезований нанокompозит N-C-S-H-PCE(2) (зразок 3) характеризується бімодальним розподілом частинок за об'ємом.

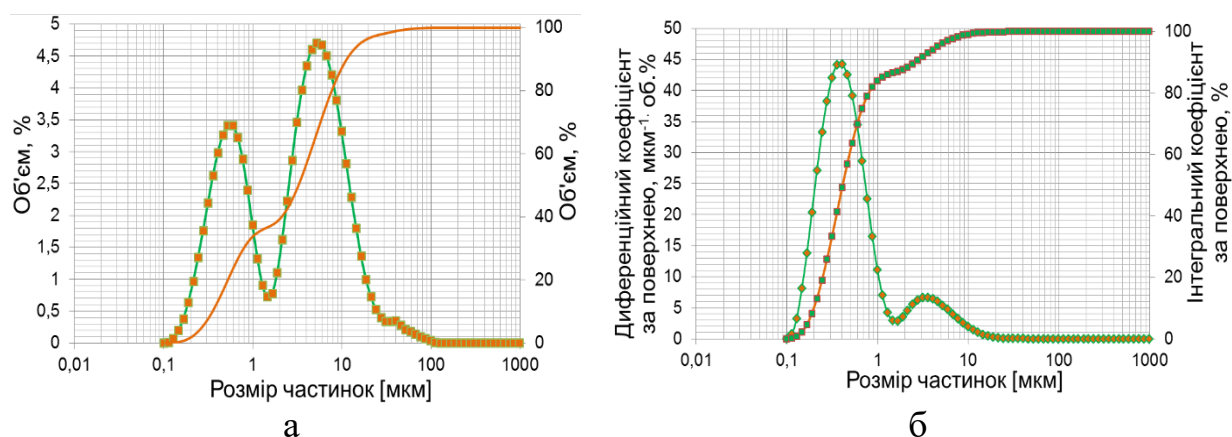


Рисунок 3.26 – Розподіл частинок за об'ємом (а) і питомою поверхнею (б) синтезованого лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE(2) (зразок 3)

Розподіл частинок за питомою поверхнею свідчить (рис. 3.26, б), що 90% ультрадисперсних частинок зосереджено в діапазоні 0,1...1,0 мкм, при цьому максимум диференційного коефіцієнту за питомою поверхнею $K_{isa}=45$ мкм⁻¹·об.% на порядок вищий порівняно з високодисперсними фракціями композиційного портландцементу. Кутовий коефіцієнт $n=0,85$ свідчить про високу гранулометричну однорідність нанокompозиту N-C-S-H-PCE(2).

ІЧ спектроскопічними дослідженнями синтезованих нанокompозитів (рис. 3.27) встановлено, що для зразку (1) спостерігаються характеристичні смуги поглинання нітриту кальцію (1447, 1390, 1352, 1050, 850 та 830 см⁻¹), а також сумісних складових композитів – Na₂SiO₃ (1430, 975, 952, 936 см⁻¹) і полікарбоксилатів. Інтенсивне поглинання при 1130–1000 см⁻¹ та 456-400 см⁻¹ належить валентним та деформаційним коливанням зв'язків Si-O-Si. Смуги в діапазонах 1468-1348 см⁻¹ та 840-800 см⁻¹ можуть свідчити про іони нітриту NO₃⁻. На відміну від зразка 1, на ІЧ-спектрі зразка 2 відсутні смуги іонів нітриту NO₃⁻. У зразках 1-3 також фіксуються смуги органічного фрагменту PCE, на що вказує поглинання валентних і деформаційних коливань C-H при 2880, 1470 (1468) та 1360 (1368) см⁻¹. Інтенсивність смуги 2880 см⁻¹ є занижена внаслідок умов запису в діапазоні 3800-1800 см⁻¹. У даних зразках фіксуються гідросилікати кальцію типу I і II, на що вказує наявність смуг поглинання в області 3400, 1640, 1410, 1100 та 872(876) см⁻¹. Розширення смуг валентних і деформаційних коливань OH-груп при 3500-3300 см⁻¹ та 1640-1620 см⁻¹ вказує на існування різних типів водневого зв'язку (νOH), а розширення смуги 1640-1620 см⁻¹ можна пов'язати з накладанням на δOH коливань Si-O. Ці смуги підтверджують наявність C-S-H(I) з Ca/Si <1,5 із змінною кількістю H₂O, на що також вказують спектральні характеристики.

Методом рентгенофазового аналізу показано, що в результаті сумісної взаємодії в розчині Ca-нітрату та Na-силікату в присутності PCE утворюються рентгеноаморфні C-S-H-фази (рис. 3.28).

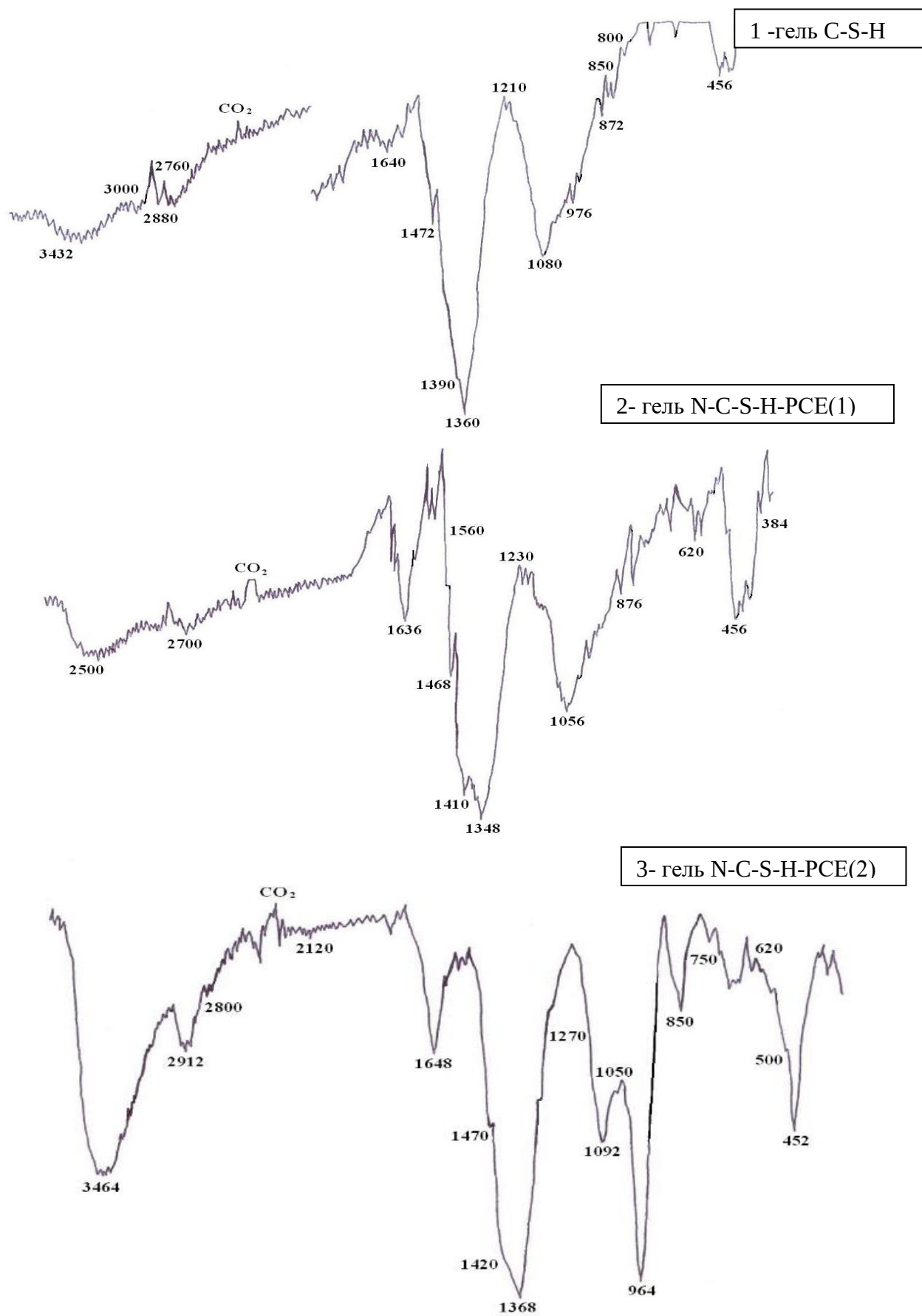


Рисунок 3.27 – ІЧ-спектри синтезованих наноконкомпозитів

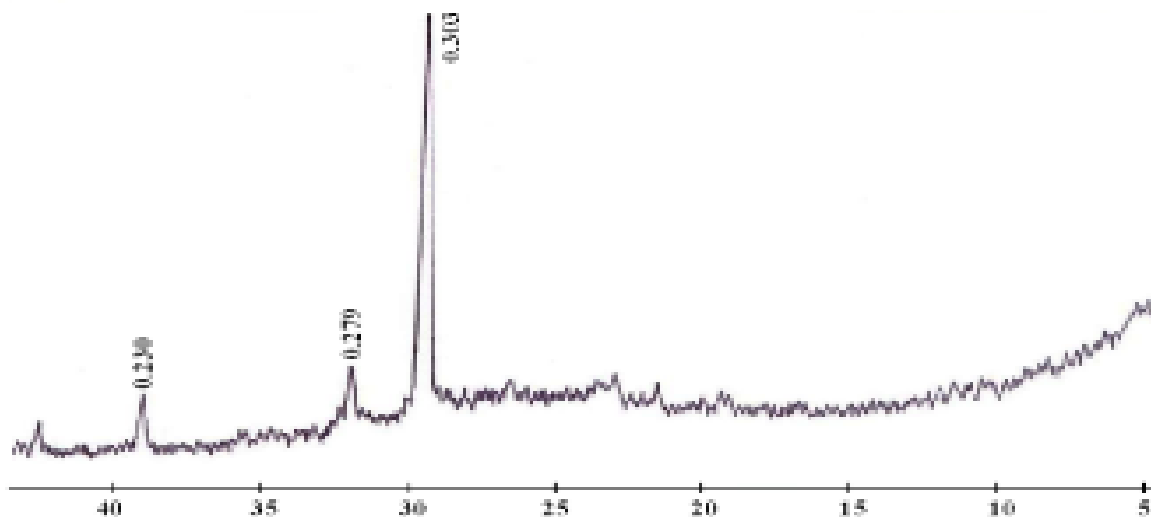
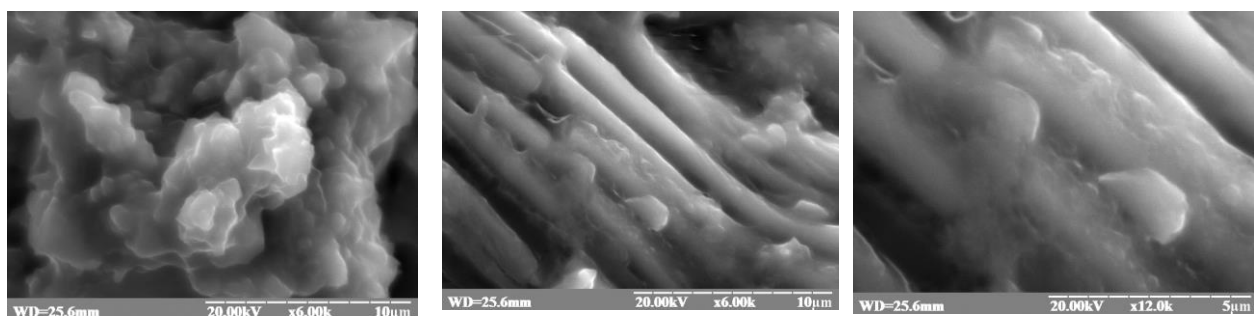


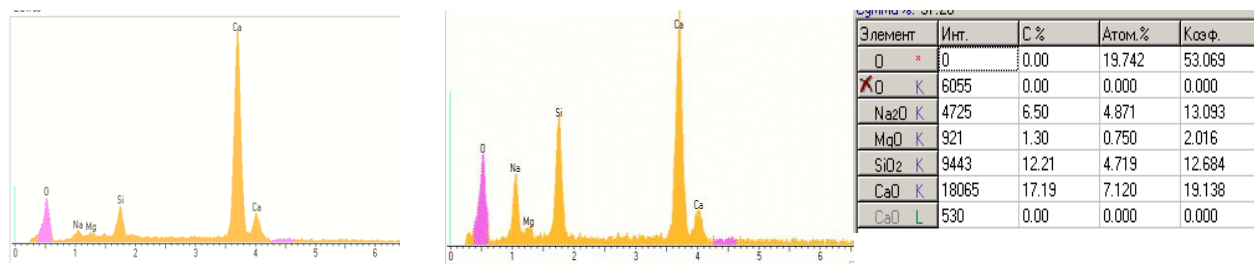
Рисунок 3.28 – Дифрактограма синтезованого нанокompозиту N-C-S-H-PCE

Згідно з даними растрової електронної мікроскопії (рис. 3.29, а), поверхня хімічно-синтезованого золь-гелю C-S-H (зразок 2 – C-S-H-PCE(1)) сильно сегментована, тобто ці частинки є агломератами первинних частинок посіву. Як видно рис. 3.29, в, для гелю (зразок 3 - C-S-H-PCE(2)) характерні частинки менших розмірів (50-100 нм). Утворення високоосновних зародків посіву C-S-H (II) - $C/S=1,56-1,83$ (зразок 2) та низькоосновних C-S-H (I) - $C/S=1,18-1,43$ (зразок 3) підтверджується також даними мікрзондового рентгеноспектрального аналізу (рис. 3.29, б, г).

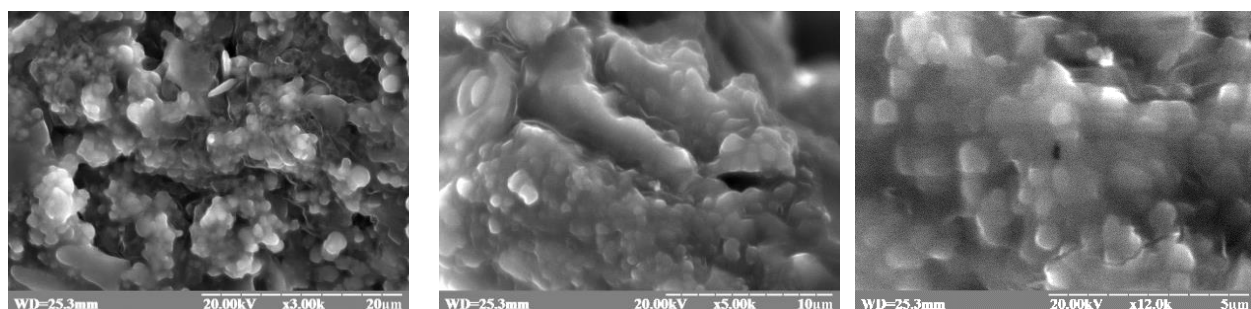
Завдяки невеликому розміру частинки посіву мають розвинуту площу поверхні та відповідають складу лужного нанокompозиту N-C-S-H, що виступає місцем зародження надмалих зародків гідратних C-S-H-фаз на особливо ранньому етапі гідратації цементів. Стимулюючи подальше зародження, ці перші зародки сприяють більш швидкому подальшому розвитку гідратних фаз у цементному камені. Це свідчить, що нанокompозит N-C-S-H-PCE може бути успішно синтезований шляхом спільного осадження водних розчинів Na_2SiO_3 та $Ca(NO_3)_2$ у розчині PCE з утворенням зародків посіву гідросилікатів кальцію різної основності.



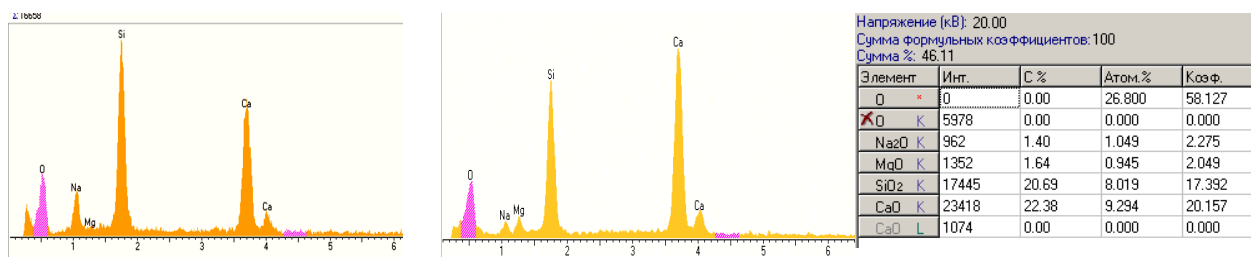
а



б



в



г

Рисунок 3.29 – Електронні мікрофотографії (а, в) та мікрзондовий рентгеноспектральний аналіз (б, г) синтезованого лужного нанокompозиту:
а, б - N-C-S-H-PCE (1) (зразок 3, утворення високоосновних зародків посіву C-S-H (II), C/S=1,56-1,83); в, г - N-C-S-H-PCE (2) (зразок 3, утворення низькоосновних зародків C-S-H (I), C/S=1,18-1,43)

Дослідженнями впливу синтезованого лужного нанокompозиту на процеси раннього структуроутворення СЕМ II/В-М(S-P-L) 32,5 R встановено, що добавка лужного наномодифікатора типу N-C-S-PCE(2) (зразок 3) призводить до прискорення термінів тужавіння композиційного портландцементу ($HGT=0,26$) на 20-30 хв. Міцність каменю на основі наномодифікованого композиційного портландцементу в ранній період (через 12 та 24 год) зростає у 4,9 та 2,8 рази порівняно з СЕМ II/В-М без добавок і досягає значень – 6,9 і 12,5 МПа відповідно; через 7 і 28 діб міцність збільшується в 1,4-1,3 рази і становить 58,1 та 71,7 МПа (рис. 3.30), при цьому капілярна пористість наномодифікованого цементного каменю зменшується до 3,8%.

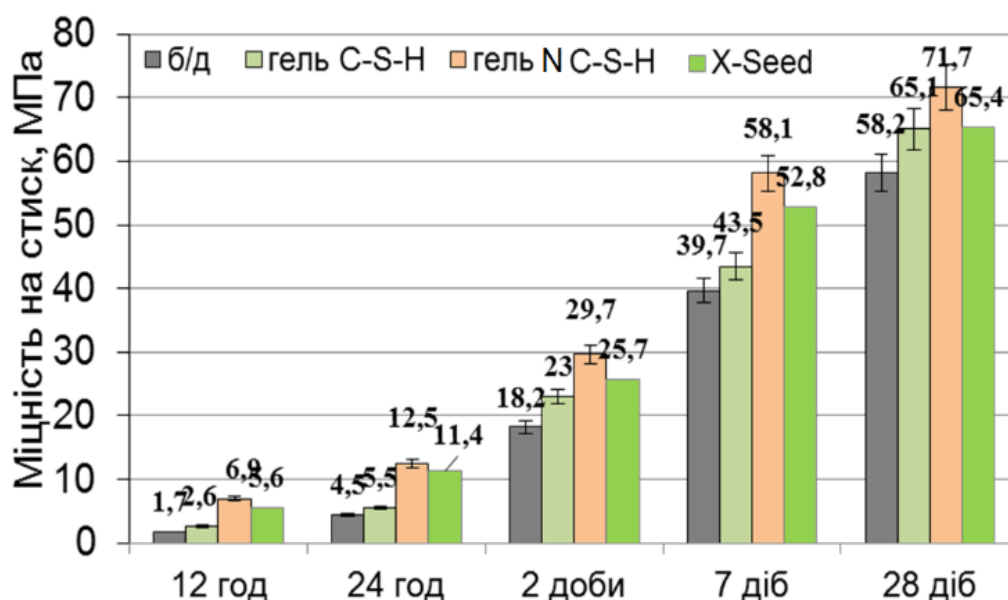
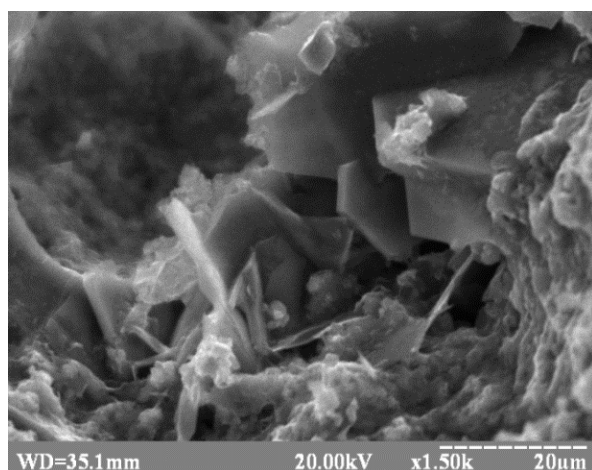
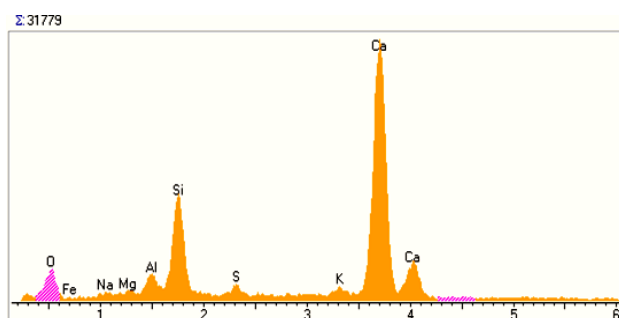


Рисунок 3.30 – Міцність каменю на основі композиційного портландцементу з добавками нанокompозитів

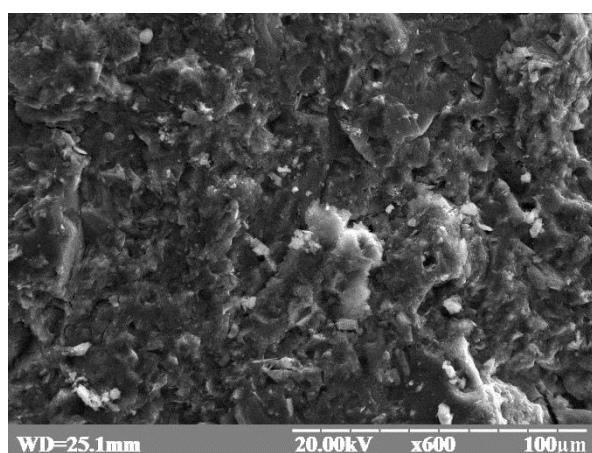
Методом растрової електронної мікроскопії показано, що для каменю на основі СЕМ II/В-М, модифікованого нанокompозитом (зразок 1 – гель C-S-H) характерна пориста структура (капілярна пористість $P_v=18,6\%$) з утворенням неоднорідної порової структури, яку кольматують гексагональні поодинокі кристали портландиту (рис. 3.31, а, б).



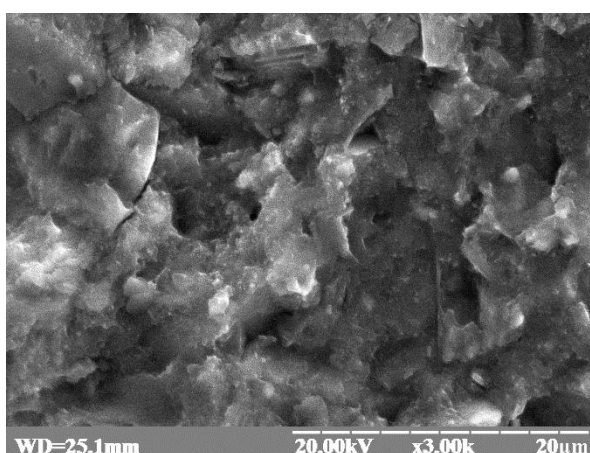
а



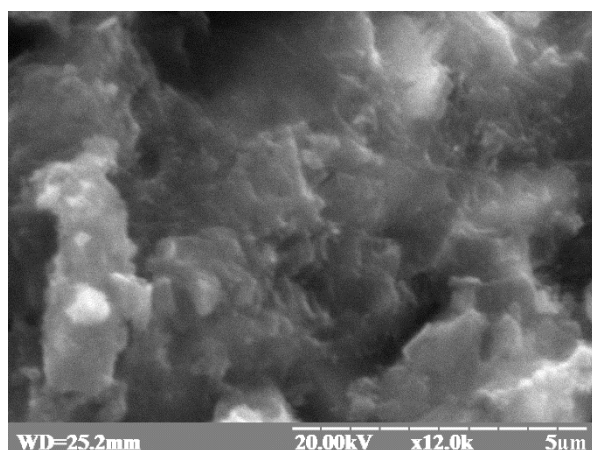
б



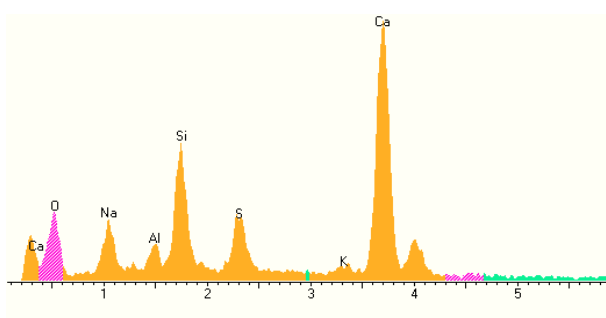
в



г



д



е

Рисунок 3.31 – Електронні мікрофотографії (а, в-д) та мікрозондовий рентгеноспектральний аналіз (б, е) композиційного цементного каменю з добавками: а, б – нанокомпозит С-С-Н (зразок 1), в-е – лужний нанокомпозит N-C-S-H-PCE (зразок 3)

При введенні 2,0 мас. % N-C-S-H-PCE (зразок 3) цементний камінь ущільнюється з утворенням більшої кількості низькоосновних C-S-H (рис. 3.31, в-е). Мікрозондовим рентгеноспектральним аналізом підтверджена наявність AF_t -фаз та лужних гідроалюмосилікатів кальцію. Підвищена поверхнева активність нанопосівів N-C-S-H-PCE забезпечує значний прискорюючий ефект у ранній період структуроутворення. З віком тверднення змішані гідросилікати натрію/кальцію нестабільної структури розкладаються і при наявності алюмінатних аніонів служать матрицею для утворення гелю N-A-S-H, що складається з нанокристалів цеолітного характеру.

Одна з головних проблем композиційних цементів з пониженим клінкер-фактором – це відносно низька міцність в особливо ранній період тверднення (8-24 год), так як пуцоланові реакції починаються із значною затримкою порівняно з реакціями клінкерних фаз. Новий тип інноваційних прискорювачів представляє собою рідку добавку, яка містить лужні наносполуки N-C-S-H, стабілізовані полікарбоксилатними полімерами, що діють як катализатор реакцій гідратації силікатів кальцію. Перевагою таких прискорювачів порівняно з традиційними є те, що зростання ранньої міцності відбувається без зниження кінцевої міцності. При цьому лужний наноккомпозит N-C-S-H-PCE також стимулює взаємодію активних мінеральних добавок, що в комплексі забезпечує значний приріст особливо ранньої міцності багатокomпонентних цементуючих систем.

Таким чином, реалізація концепції лужних наноккомпозитів, що полягає у введенні синтезованих N-C-S-H зародків для керування процесами раннього структуроутворення з утворенням низькоосновних волокнистих гідратних фаз, забезпечує в ранній період направлене формування на нанорівні структури цементного каменю, а з віком тверднення – утворення стабільних цеолітоподібних гідроалюмосилікатів N-A-S-H каркасної будови, що має першочергове значення для створення клінкер-ефективних композиційних цементів з особливо високою ранньою міцністю.

Висновки до розділу

1. Наведено механізми впливу солей лужних металів, суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу та наномодифікаторів на процеси структуроутворення багатокомпонентних цементуючих систем. Встановлено, що сполуки натрію і калію відіграють роль структуроутворюючих компонентів, які сприяють синтезу лужних алюмосилікатних цеолітоподібних новоутворень, що дозволяє отримувати на їх основі штучний камінь підвищеної довговічності. Мікрозондовим рентгеноспектральним аналізом показано, що в портландцементному клінкері атоми калію з'єднуються з сіркою та концентруються локально в порах на границі розділу фаз з утворенням водорозчинного арканіту K_2SO_4 . Внаслідок взаємодії водорозчинного арканіту з двоводним гіпсом утворюється сингеніт $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, який на ранній стадії структуроутворення може викликати деструктивні явища в цементному камені.

2. Методом експериментально-статистичного моделювання досліджено вплив двоводного гіпсу і добавки сульфату натрію на властивості цементуючих матеріалів. На основі ізопараметричних діаграм впливу добавок $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ та Na_2SO_4 на структуроутворення цементуючої системи (50 мас.% клінкер; 25 мас.% ГДШ; 12,5 мас.% суперцеоліт; 12,5 мас.% зола-винесення, $S_{пит}=4600$ см²/г) встановлено, що найвища рання міцність через 8 год ($R_{c8}=35,5$ МПа) досягається при введенні 2,5 мас.% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ та 2,0 мас.% Na_2SO_4 . Підвищений вміст (3...4 мас. %) добавки сульфату натрію забезпечує більший приріст ранньої міцності, проте з віком тверднення максимальна міцність проявляється для малогіпсового цементу з добавкою 2,0 мас.% Na_2SO_4 . При введенні суперпластифікатора (1,0 мас.% РСЕ) кінетика набирання особливо ранньої міцності каменю ($R_{ст\ 8год} \leq 0,8$ МПа) значно сповільнюється.

3. Обґрунтовано механізм лужно-сульфатної активації композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М (клінкер-фактор – 0,65) у відповідності до стехіометрії продуктів гідратації. Встановлено, що в процесі гідратації швидкотверднучих клінкерних мінералів C_3S та C_3A , вміст яких в СЕМ ІІ/В-М

складає відповідно 40,0 та 4,5 мас.%, утворюється відповідно 37,0% C-S-H(II) та 13,3% Ca(OH)₂, а в результаті взаємодії 2,7% C₃A та 5,0% двоводного гіпсу синтезується 13,2% раннього еtringіту. Показано, що гідроксид натрію в кількості 1,13 мас.% взаємодіє з реактивними оксидами SiO₂ та Al₂O₃ з утворенням початково змішаних високоосновних Ca, Na-гідросилікатів (Ca+Na/Si≥1), які внаслідок різкого порушення локального балансу валентностей розкладаються з переходом до цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів каркасної будови N-A-S-H, а залишковий гідроксид кальцію частково зв'язується в нанодисперсні фази C-S-H(I).

4. Встановлені закономірності впливу ПАР на процеси структуроутворення композиційних цементів. При введенні сульфатів лужних металів інтенсифікуються процеси поліконденсації SiO₄-тетраедрів у C-S-H-фазах, а плівка з молекул ПАР на поверхні C₃A внаслідок утворення еtringіту руйнується, що призводить до інтенсифікації процесу гідратації цементуючої системи. Заміна частини дигідрату гіпсу на більш розчинний сульфат натрію відкриває шлях до підвищення ефективності лужно-сульфатної активації модифікованих портландцементних систем.

5. Багатомасштабне моделювання структури гідросилікатних фаз сприяє розробленню спеціальних нанокомпозитів C-S-H-PCE. Із застосуванням методу золь-гель технології синтезовано лужний нанокомпозит N-C-S-H-PCE, що представляє собою нанодисперсні змішані гідросилікати натрію/кальцію з високою гранулометричною однорідністю. Методом ІЧ-спектроскопії виявлені структурні особливості різних функціональних груп нанокомпозитів, що підтверджують наявність C-S-H(I) з Ca/Si<1,5. Згідно з даними лазерної дифракції, для лужного нанокомпозиту N-C-S-H-гелю в діапазоні 0,1...1,0 мкм зосереджено 90% ультрадисперсних частинок ($K_{isamax} = 45 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$), що на порядок перевищує поверхневу активність високодисперсних фракцій композиційного портландцементу. Частинки посіву мають розвинуту площу поверхні та відповідають складу лужного

нанокompозиту N-C-S-H, що виступає місцем зародження надмалих зародків гідратних C-S-H-фаз на особливо ранньому етапі гідратації цементів.

6. Лужний нанокompозит N-C-S-H-PCE забезпечує підвищення міцності цементного каменю на основі СЕМ II/В-М у особливо ранній період тверднення (через 12 та 24 год – відповідно у 4,9 та 2,8 разів) із зменшенням його капілярної пористості до 3,8%. З віком тверднення луги зв'язуються активними мінеральними добавками з утворенням стабільних цеолітоподібних каркасних гідроалюмосилікатів N-A-S-H, які сприяють підвищенню довговічності цементуючої матриці. Направлене регулювання процесів структуроутворення в системі $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ лужними нанокompозитами відкриває нові можливості для підвищення ефективності композиційних портландцементів типу СЕМ II/В-М.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Значний потенціал зниження енергоємності та зменшення викидів CO_2 в секторі будівництва досягається впровадженням нових видів екоцементів. У цьому плані перш за все слід відзначити групу гідравлічних в'язучих речовин, які запропоновані науковою школою ім. В. Д. Глуховського і за кваліфікаційною ознакою хімічного складу основних структуроутворюючих сполук віднесені до лужних цементів [60, 144, 145, 223]. Цей принципово новий клас цементів відрізняється тим, що сполуки лужних металів в них використовуються не тільки як активатори тверднення, але й виступають у ролі структуроутворюючих елементів, які формують у складі цементного каменю лужні та змішані лужно-лужноземельні гідроалюмосилікати, новоутворення яких представлені переважно аналогами природних цеолітів.

Основні технічні характеристики лужних цементів представлені в ДСТУ Б В.2.7-181:2009 «Цементи лужні. Технічні умови» [34]. Галузь використання таких цементів відповідає виготовленню бетонів загальнобудівельного призначення, при цьому їх максимальна ефективність проявляється в напрямку спеціального будівництва (корозійна стійкість, водонепроникність та ін.) [28, 29, 132]. За речовинним складом такі лужні цементы (ЛЦЕМ) поділяють на п'ять типів, які за міцністю при стиску у віці 28 діб забезпечують марки від 300 до 1000. В той же час, з практичної точки зору даний стандарт доцільно доповнити групою лужноактивованих портландцементів, які за речовинним складом відповідають цементам СЕМ II/A та СЕМ II/B із вмістом алюмосилікатних компонентів відповідно в межах 5-20 та 21-35 мас.%. При цьому вміст сполук лужних металів може бути значно зменшений, так як вказані типи цементів відрізняються високою гідравлічною активністю. Разом з тим, клінкер-ефективний портландцемент СЕМ II/B-М

характеризується недостатньо високою ранньою міцністю, яка може бути забезпечена, як показано вище, за рахунок лужно-сульфатної активації.

Особливість механізму гідратації лужноактивованих композиційних портландцементів полягає в тому, що незначна кількість лугів (1,0-2,0 мас.%) суттєво не змінює фазового складу новоутворень, а структуроутворюючими гідратними фазами в таких системах залишаються гідратні фази, які є характерними при твердненні звичайного портландцементу [18, 145, 229, 282]. На основі такого підходу слід розглянути різновиди лужноактивованих композиційних портландцементних систем. При цьому також важливо визначити основні принципи, що регулюють поведінку лужно-сульфатноактивованих композиційних цементів та їх компатибільність з різними видами суперпластифікаторів та наномодифікаторів.

4.1. Лужно-сульфатноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю

Для розроблення швидкотверднучих лужно-сульфатноактивованих композиційних портландцементів застосовано комплексний підхід щодо оцінки їх механічних, фізичних та хімічних вимог, фізико-хімічних та фізико-механічних характеристик. Методом растрової електронної мікроскопії проведено дослідження порошку композиційного портландцементу СЕМ II/B-M(S-P-L) 32,5 R ($S_{\text{пит}}=415 \text{ м}^2/\text{кг}$). Як видно з рис. 4.1, а, для композиційного портландцементу проявляється широкий гранулометричний склад частинок різної форми. Методом рентгеноспектрального мікрозондового аналізу встановлені основні елементи дрібної фракції композиційного цементу. Відповідно до спектру EDX (рис. 4.1, б), основні елементи представлені кальцієм, кремнієм та алюмінієм, вміст сульфату в дрібних частинках

перевищує його середній показник у портландцементі в 1,5 рази, при цьому у дрібних фракціях також фіксується незначна кількість калію.

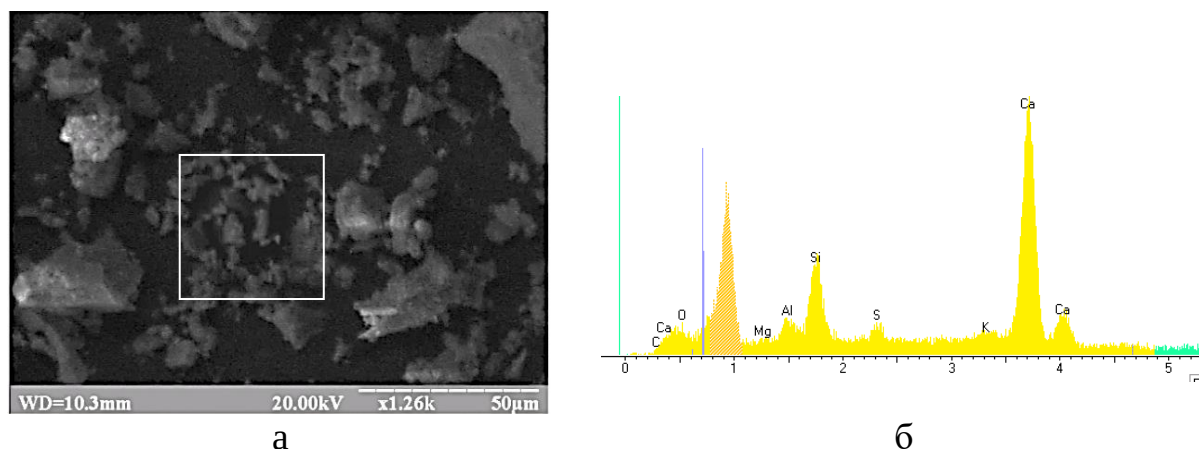


Рисунок 4.1 – Електронна мікрофотографія (а) та спектр EDX (б) композиційного портландцементу СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5 R

На сучасному етапі ефективно вирішення різноманітних рецептурно-технологічних завдань в технології цементів та бетонів значною мірою досягається за допомогою добавок-модифікаторів цементуючих систем [6, 130, 197, 243]. У цьому плані, як показано вище, доцільним є комплексне використання лужно-сульфатного активатора та полікарбоксилатного суперпластифікатора.

Для вирішення труднощів фізико-хімічного та рецептурно-технологічного планів, пов'язаних з розумінням і регулюванням хімічними добавками процесів раннього структуроутворення в композиційних дисперсних системах, використано високоінформаційні методи калориметрії; при цьому експерименти проведені в калориметричному центрі ХНУБА [125, 126]. Як показано О. В. ЇУшеровим-Маршаком [123], механізми дії добавок селективно впливають на ранні стадії гідратації, визначаючи тим самим інтенсивність і повноту взаємодії, а також свою функціональність і ефективність. При цьому екзотермічний характер реакцій і процесів зумовлює доцільність і високу результативність застосування методів калориметрії для якісної та кількісної оцінки ефективності добавок в технології цементу та бетону. Термокінетичні і/або температурно-кінетичні залежності $dQ/dt = f(\tau)$;

$Q = f(\tau), \Delta t = f(\tau)$ і $T\tau = f(\tau)$ дозволяють результативно виділяти основні періоди ранніх стадій структуроутворення.

Дослідження впливу активаторів та суперпластифікатора PCE на кінетику тепловиділення при гідратації композиційних портландцементів, проведено методом напівдіабатичної калориметрії з використанням цементних паст (В/Ц=0,40). Встановлено, що при твердненні композиційного портландцементу основний температурний максимум досягається через 13,2 год при $\Delta t_{\max}=2,4$ год, індукційний період триває 3,3 год; температурно-часовий показник через 24 год становить $48^{\circ}\text{C}\cdot\text{год}$ (табл. 4.1). При введенні полікарбоксилатного суперпластифікатора PCE показники швидкості та повноти тепловиділення сповільнюються в 1,87 рази (індукційний період відтягується до 8,4 год), тобто основний температурний максимум досягається лише через 24,8 год, що свідчить про гальмування особливо ранньої гідратації за рахунок адсорбційних, електростатичних і стеричних взаємодій. З іншої сторони, інтенсифікація гідратаційних процесів відбувається при введенні лужно-сульфатного активатора Na_2SO_4 – індукційний період прискорюється до 3,1 год при $\Delta t_{\max}=11,7$ год. При цьому температурно-часовий показник через 24, 48 та 72 год зростає в 1,27-1,24 рази та досягає 61, 91 та $102^{\circ}\text{C}\cdot\text{год}$.

Отже, результати термокінетичного аналізу впливу комплексної добавки $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{PCE}$ на процеси структуроутворення композиційного портландцементу СЕМ II/В-М свідчать про прискорення гідратаційних процесів та їх інтенсифікування з швидким утворенням складних гідратних фаз типу еtringіту. Характерно, що введення такого комплексного модифікатора дозволяє прискорити індукційний період до 6 год при $\Delta t_{\max}=22,1$ год та досягнути більшої інтенсифікації процесів через 30 год. На рис. 4.2 представлені термокінетичні залежності впливу добавок на швидкість $dQ/d\tau$ та повноту Q тепловиділення при твердненні композиційного портландцементу СЕМ II/В-М, які в наглядній формі підтверджують табличні результати калориметричних досліджень.

Таблиця 4.1

**Температурно-часові показники композиційного портландцементу
СЕМ ІІ/В-М 32,5 R з лужними активаторами та РСЕ**

№ з/п	Добавка	Перший екзо- ефект, °C	Індукційни й період τ_i , год	Основний температурний максимум $\Delta t_{\max}$		Температурно- часовий показник $T\tau$, °C·год, год		
				момент досягнення, год	величина, °C	24	48	72
1	-	2,2	3,3	13,2	2,4	48	72	82
2	РСЕ	2,2	8,4	24,8	2,3	35	71	82
3	Na ₂ SO ₄	2,9	3,1	11,7	3	61	91	102
4	РСЕ+ Na ₂ SO ₄	2,7	6	22,1	2,61	45	85	98
5	РСЕ+ПТ	2,5	3,4	10	2,9	51	70	81

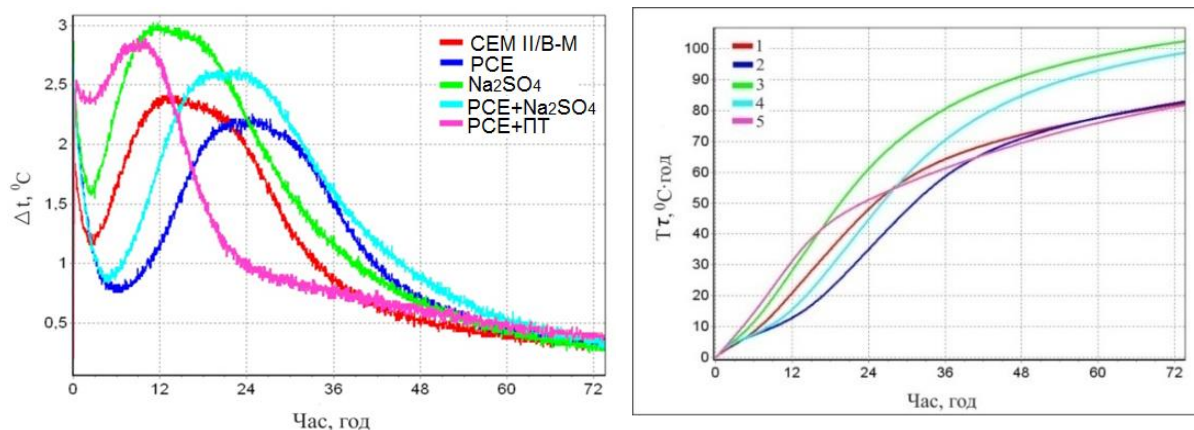


Рисунок 4.2 – Термокінетичні залежності швидкості $dQ/d\tau$ (а) та повноти Q (б) тепловиділення при твердненні СЕМ ІІ/В-М з добавками

Результати випробувань композиційного портландцементу з лужно-сульфатним активатором Na₂SO₄, згідно з ДСТУ Б EN 196-1:2015 вказують, що міцнісні показники лужноактивованого цементу зростають як в ранній період тверднення, так і через 28 діб порівняно з СЕМ ІІ/В-М. Як видно з рис. 4.4, а, при введенні 2,0 мас.% Na₂SO₄ (В/Ц = 0,50, РК = 170 мм) через 2, 7 та 28

дів тверднення міцність збільшується на 30, 25 та 24% порівняно з цементом без добавок. Слід відзначити, що при поєднанні добавок 2,0 мас.% Na_2SO_4 + 1,0 мас.% PCE при $R_K = 170$ мм ($\Delta B/C=25\%$) міцність на стиск через 2 доби зростає в 1,5 рази (24,5 МПа), через 7 діб - у 1,36 рази (39,2 МПа) через 28 діб - у 1,33 рази (46,9 МПа). Питома міцність при цьому становить $R_{c2}/R_{c28}=0,51$ 0,68. При цьому значення границі міцності на згин також підвищуються у всі терміни тверднення. Це свідчить, що композиційний портландцемент СЕМ II/В-М 32,5 R за рахунок лужно-сульфатної активації та модифікування ефірами полікарбоксилату за характеристиками міцності на стиск може бути переведений до вищого класу (42,5 R), включаючи ранню міцність і за властивостями відповідати чистоклінкерному портландцементу СЕМ I 42,5 R.

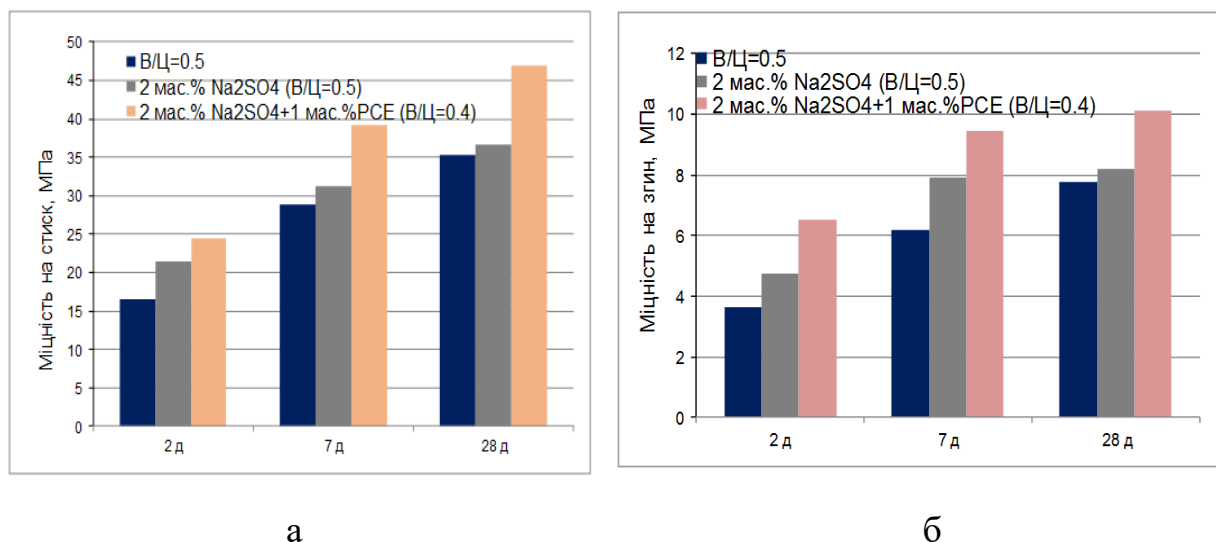


Рисунок 4.3 – Міцність на стиск (а) та згин (б) композиційного портландцементу з добавками Na_2SO_4 та PCE

За результатами досліджень [225] розроблений лужноактивованим композиційний портландцемент АСЕМ II/В-М(S-P-L) (клінкер-фактор $K_{\phi}=0,65$), модифікований добавками Na_2SO_4 +PCE, характеризується високою ранньою міцністю та відповідає класу 42,5R. Комплексне введення 2,0 мас.% Na_2SO_4 +1,0 мас.% PCE призводить до зниження деформацій усадки лужноактивованого композиційного портландцементу. Для стандартного цементно-піщаного розчину на основі СЕМ II/В-М(S-P-L) 32,5 R ($B/C=0,50$)

через 28 діб тверднення у повітряно-сухих умовах деформації усадки становлять 0,43 мм/м, при повному насиченні у воді ($t=20 \pm 2^\circ\text{C}$) – 0,25 мм/м (рис. 4.4, а, б).

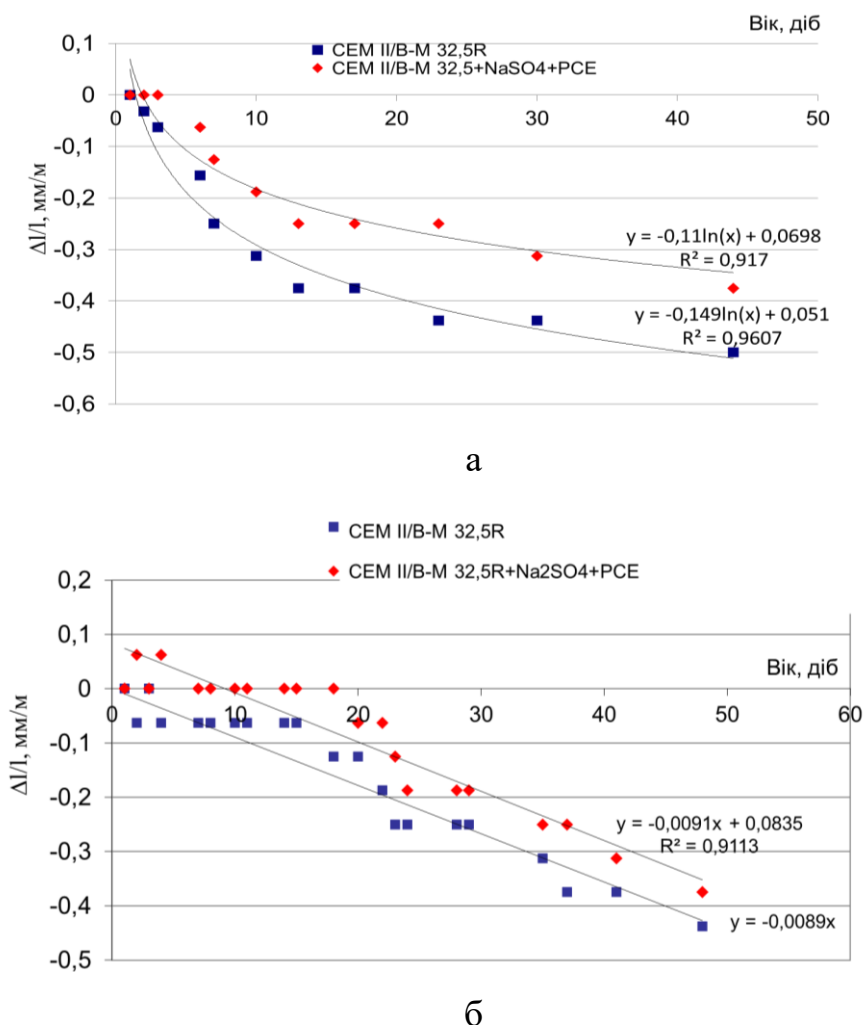


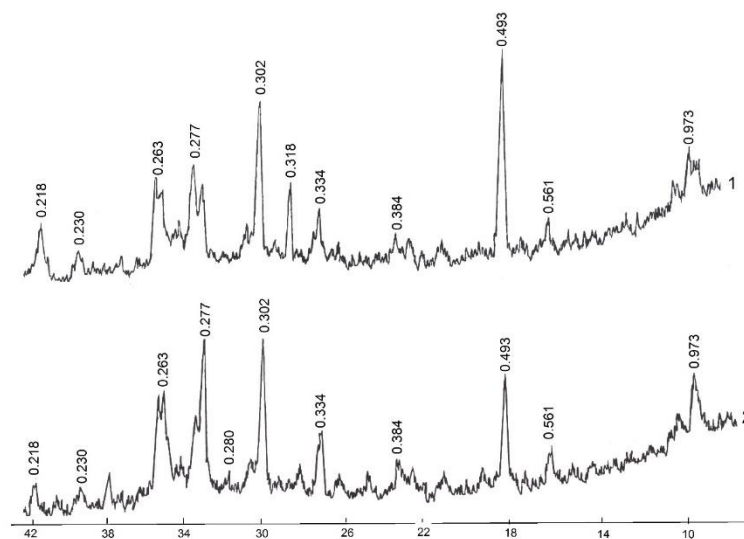
Рисунок 4.4 – Деформації усадки лужноактивованого композиційного портландцементу з добавками: а – у повітряно-сухих умовах; б – у воді

Комплексна добавка PCE+Na₂SO₄ призводить до зменшення усадочних деформацій зразків у 1,5 та 1,3 рази відповідно. Слід відзначити, що для лужноактивованого композиційного портландцементу під час тверднення у віці 45 діб показники вирівнюються і досягають значення 0,38 мм/м. Застосування лужно-сульфатного активатора та суперпластифікатора полікарбоксилатного типу зумовлює зміну процесів раннього структуроутворення та зростання міцності цементного каменю на основі АСЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R. При водоредукуючому ефекті ($\Delta B/C=30,5\%$)

міцність цементного каменю на основі СЕМ І 42,5 R без добавок ($\text{НГТ}=0,29$) через 1 та 2 доби тверднення становить 21,8 та 36,5 МПа, а каменю на основі лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R – 29,4 і 54,7 МПа відповідно.

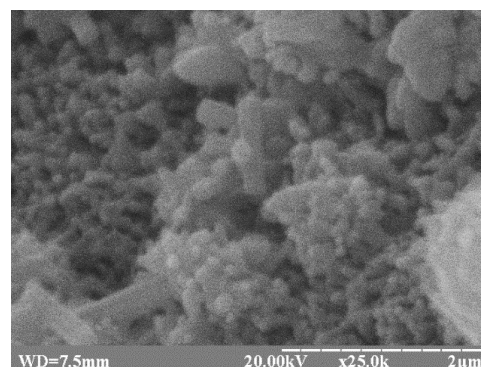
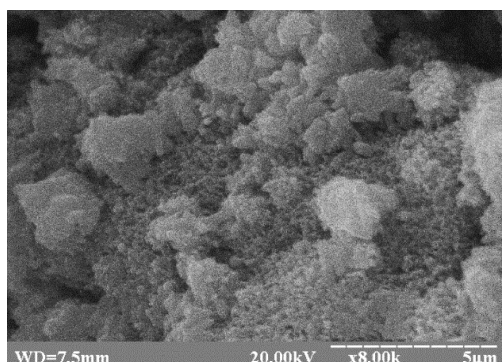
Згідно даних рентгенофазового аналізу (рис. 4.5, а) через 1 добу гідратації для портландцементів характерними фазами є еtringіт ($d/n=0,973$; 0,561; 0,256 нм) та кальцію гідроксид ($d/n=0,493$; 0,263; 0,193 нм). Слід відзначити, що на дифрактограмі каменю на основі лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R спостерігається зменшення рефлексів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в 1,6 рази), що зумовлено вмістом високоактивної пуцолани порівняно з СЕМ І 42,5 R. Ступінь гідратації лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R, що містить $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PCE}$, через 1 добу становить 42%. Методом растрової електронної мікроскопії показано, що для каменю на основі лужноактивованого композиційного портландцементу через 1 добу гідратації характерна щільна структура із новоутвореними кристалічними AF_m і AF_t – фазами високої дисперсності внаслідок явища адсорбційного модифікування етерами полікарбоксилатів. З електронних мікрофотографій (рис. 4.5, б) видно, що дрібнодисперсні кристали еtringіту (довжина – 200-300 нм) та гексагональні кристали портландиту заповнюють та кольматують поровий простір лужноактивованого цементного каменю.

Згідно термогравіметричного аналізу (рис. 4.5, в, г) показано, що для цементного каменю на основі чистоклінкерного портландцементу, гідратованого 1 добу кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ становить 18,5%, тоді як для лужноактивованого композиційного портландцементу його вміст зменшується в 4 рази і досягає 4,5%. При цьому в камені на основі лужноактивованого композиційного портландцементу кількість CaCO_3 зростає в 1,8 рази, що зумовлено наявністю у складі композиційного портландцементного карбонатного мікронаповнювача – вапняку.

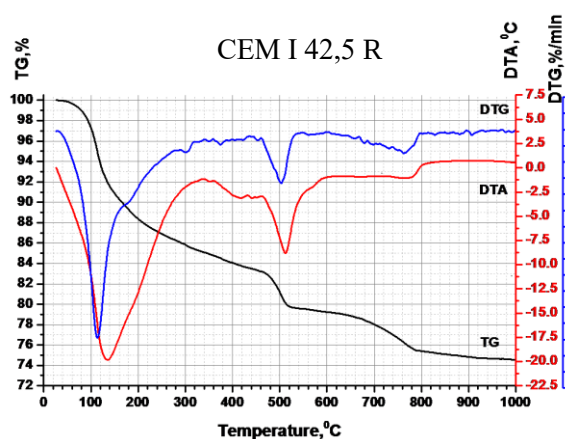


1- CEM I 42,5 R, 2- CEM II/B-M 32,5 R+ Na₂SO₄ + PCE

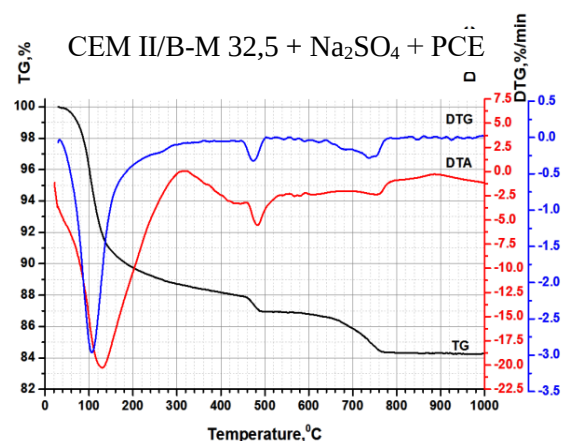
a



б



в



г

Рисунок 4.5 – Дифрактограми (а), електронні мікрофотографії каменю на основі CEM II/B-M + Na₂SO₄ + PCE (б), дериватограми каменю на основі CEM I 42,5 R (в) та CEM II/B-M 32,5 R + Na₂SO₄ + PCE (г) через 1 добу гідратації

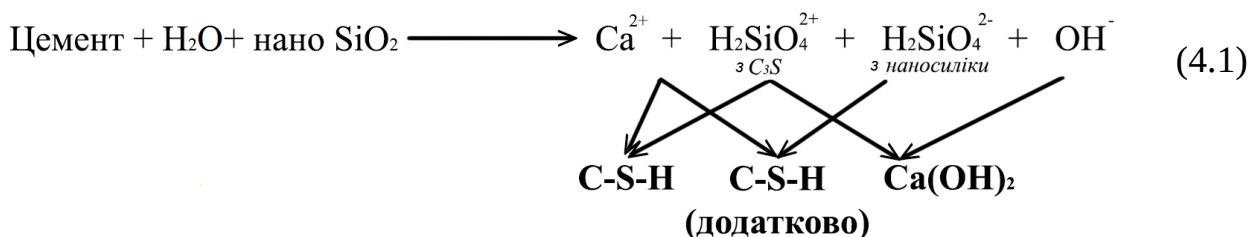
Результати фізико-хімічних досліджень свідчать, що в ранній період структуроутворення добавка Na_2SO_4 забезпечує підвищення ступеня гідратації алітової фази композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М, модифікованого полікарбоксилатними етерами. При цьому вміст гідроксиду кальцію дещо знижується за рахунок його перетворення в хімічно-активний дигідрат гіпсу з подальшим утворенням раннього еtringіту, який збільшує об'єм твердого тіла на 164%, тоді як при утворенні С-S-H-фаз збільшення об'єму складає всього 17,5%.

Природні цеоліти, особливо високодисперсні як суперцеоліт, мають здатність до гідролізу, а висока інтенсивність цього процесу обумовлена підвищенням рН середовища внаслідок обмінної здатності цеолітового мінералу - кліноптилоліту. Підвищене значення рН та перехід іонів Na^+ у розчин створюють сприятливі умови для лужної активації гранульованого доменного шлаку в складі змішаних цементів [146, 211]. Однак ця активація відбувається протягом тривалого періоду часу. Гідроксид натрію сприяє прискоренню пуцоланових реакцій і в процесі лужної активації внаслідок деструкції первинних алюмосилікатних фаз можливе утворення лужного гідроалюмосилікату ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), що сприяє зміцненню цементуючої системи.

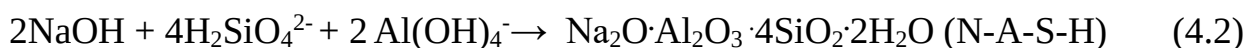
Таким чином, синергетичне поєднання тонкодисперсних активних мінеральних добавок (ГДШ, суперцеоліту), карбонатного мікронаповнювача та лужно-сульфатних активаторів у чотирикомпонентних композиційних портландцементів, модифікованих полікарбоксилатними етерами РСЕ, забезпечує активізацію процесів раннього структуроутворення та сприяє значному підвищенню їх міцності як в ранній період, так і з віком тверднення. Лужноактивованій композиційний портландцемент АСЕМ ІІ/В-М, модифікований етерами полікарбоксилатів, за показниками міцності відповідає чистоклінкерному портландцементу СЕМ І 42,5 R; в той же час при виробництві бетонів такий цемент забезпечує зниження енергоємності та викидів CO_2 в 1,46 рази порівняно з СЕМ І.

4.2. Вплив наномодифікаторів на ранню міцність композиційних цементів з лужною активацією

Ефективним способом ще більшого прискорення процесів раннього структуроутворення лужноактивованих композиційних портландцементів та одержання бетонів підвищеної довговічності є застосування нанотехнологічних підходів [135, 299, 304]. У цьому плані перспективним способом покращення цілого ряду характеристик цементуючих систем є використання ультрадисперсних добавок, серед яких найбільше поширення отримав нанокремнезем [183, 184, 229]. Згідно [158], пуцоланова реакція взаємодії нанокремнезему в ранній період структуроутворення портландцементу має наступний вигляд (4.1):



В той же час, при ранній гідратації лужно-сульфатноактивованого портландцементу гідроксид кальцію переходить в двоводний гіпс, а тоді в еtringіт. У рідкій фазі залишається гідроксид натрію, який при взаємодії з кремнегелем утворює більш розчинний силікат натрію. Тому при наявності алюмінатних аніонів може проходити наступна реакція (4.2):



В присутності активних молекул полікарбоксилатних етерів можуть утворюватись також лужні нанокомпозити, що сприяють утворенню вже на ранній стадії гідратів лужного алюмосилікатного складу.

Звідси витікає, що нанокремнезем в ранній період гідратації відіграє важливу роль не стільки як нанонаповнювач, а як суперактивна нанопуцолана,

що може служити структуроутворюючим компонентом для формування цеолітоподібних гідралюмосилікатів натрію N-A-S-H.

В якості наномодифікатора застосовано дисперсію колоїдного розчину нано-SiO₂ Levasil CB з частинами розміром від 2 до 150 нм (вміст сухої речовини - 50 мас.%). Як видно з мікрофотографії (рис. 4.6, а), частинки мають сферичну форму і можуть формувати слабоструктуровані агрегати з рентгеноаморфного нанокремнезему (рис. 4.6, б).

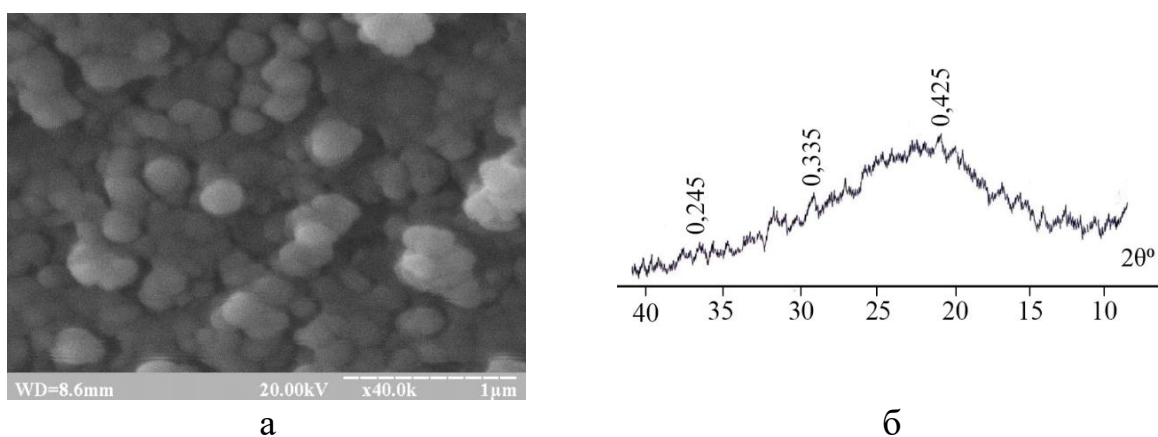


Рисунок 4.6 – Електронна мікрофотографія (а) та дифрактограма (б) добавки нано-SiO₂

Для оцінки швидкості та повноти протікання вищенаведених хімічних реакцій слід провести порівняння показників дисперсності композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(S-P-L) 32,5 R та нано-SiO₂ з використанням методу лазерної дифракції. Для СЕМ ІІ/В-М геометрична питома поверхня відповідає 420 м²/кг, а для нано-SiO₂ - 28 400 м²/кг; середні діаметри D[4;3] та D[3;2] для СЕМ ІІ/В-М та нано-SiO₂ складають відповідно 25,9 і 4,38 та 0,209 і 0,200 мкм (табл. 4.2). При цьому для СЕМ ІІ/В-М активна фракція менше 1,0 мкм за об'ємом складає 4,75 об.%. Більш повну інформацію про поверхневу активність дає розподіл розмірів частинок за питомою поверхнею. Як видно з рис. 4.7, для СЕМ ІІ/В-М найвище значення поверхневої енергії ($K_{isa}=5,92$ мкм⁻¹·об.%) відповідає розміру частинок 0,314 мкм. В той же час, для нано-SiO₂, незважаючи на часткову агломерацію, всі частинки розміщуються в діапазоні до 0,3 мкм, при цьому для ультрадисперсних частинок з розміром 0,188 мкм досягається $K_{isa}=761,17$ мкм⁻¹·об.% (рис. 4.7, б), що в 128 раз вище порівняно з

СЕМ II/В-М. Це свідчить, що навіть при незначній кількості (1,5 мас.%) ультрадисперсні частинки нано-SiO₂ вносять суттєвий вклад (на рівні 45%) у розвиток питомої поверхні всієї цементуючої системи на основі СЕМ II/В-М.

Таблиця 4.2

Показники дисперсності СЕМ II/В-М та нано-SiO₂

Матеріал	S _{пит} , м ² /кг	Ø<1 мкм, %	D ₁₀ , мкм	D ₅₀ , мкм	D[3;2] мкм	D[4;3] мкм	D _{Kmax} , мкм	A/V, мкм ⁻¹	K _{isa} , мкм ⁻¹ ·об. %
СЕМ II	420	4,75	2,13	20,5	4,38	25,9	0,314	19,1	5,92
нано-SiO ₂	28400	100,0	0,155	0,204	0,200	0,209	0,188	31,91	761,17

Відповідно до стехіометрії продуктів гідратації лужно-сульфатно-активованого портландцементу СЕМ II/В-М (див. розділ 3.4), при добавці 2,0 мас.% Na₂SO₄ утворюється 1,13 мас.% NaOH. Важливе значення для вказаних реакцій має вміст Al₂O₃, який для СЕМ II/В-М складає 6,05 мас.%, що перевищує значення для СЕМ I (4,86 мас.%). Звідси витікає, що в реакції (4.2) взаємодії лугів з алюмінатними фазами приймає участь лише тонка фракція СЕМ II/В-М із вмістом до 20 мас.%, розміром частинок не більше 2,5 мкм та поверхневою активністю K_{isa}=3,00...5,95 мкм⁻¹·об. %.

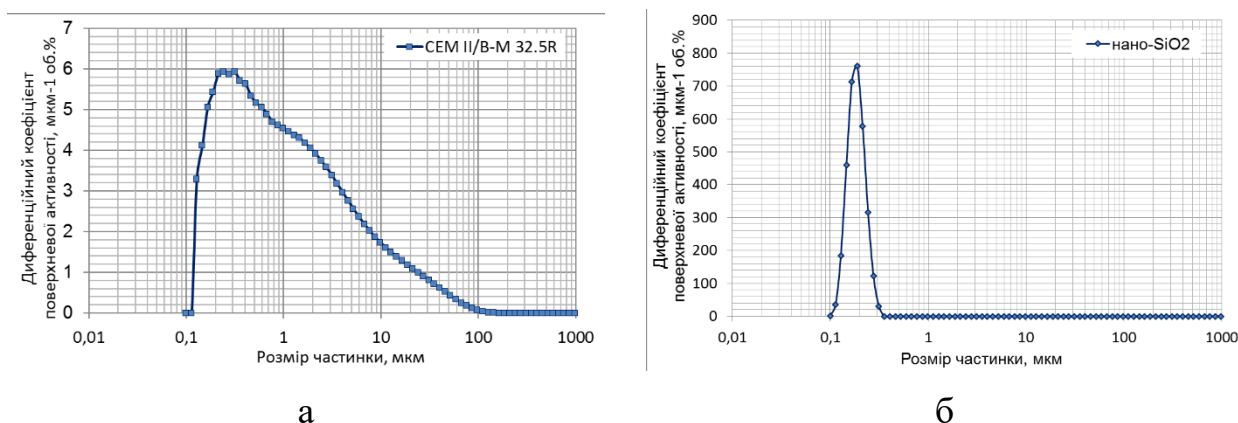


Рисунок 4.7 – Диференційний коефіцієнт поверхневої активності:

а – композиційний портландцемент СЕМ II/В-М (S-P-L) 32,5 R, б – нано-SiO₂

Висока активність нано-SiO₂ також підтверджується підвищеною здатністю до хімічної взаємодії з Ca(OH)₂ - через 2, 28 і 150 діб поглинання

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ нанодобавкою становить 55, 346 і 394 мг $\text{CaO}/\text{г}$, що перевищує активність добавки мікрокремнезему в середньому в 1,6 рази.

При дослідженні впливу нанокремнезему на фізичні властивості композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R встановлено, що під час введення 3,0 мас. % суспензії нано-SiO_2 спостерігається деяке збільшення водопотреби тіста ($\text{НГТ} = 30,5\%$), терміни початку і кінці тужавіння складають 180 та 260 хв відповідно. Як видно з рис. 4.8, найвищим водовідділенням – через 120 хв $K_v = 23,2\%$, характеризується композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М. При введенні 3,0 мас.% нано-SiO_2 водовідділення суспензії знижується до 8,2 %, що забезпечує стабілізацію суспензії до розшарування та дозволяє керувати процесами раннього структуроутворення лужноактивованих композиційних портландцементів. У разі введення в наномодифіковану лужноактивовану композиційну портландцементну систему 1,0 мас.% РСЕ через 60 хв проходить седиментаційне розділення фаз, що свідчить про зв'язування нанокремнезему в гідратні новоутворення.

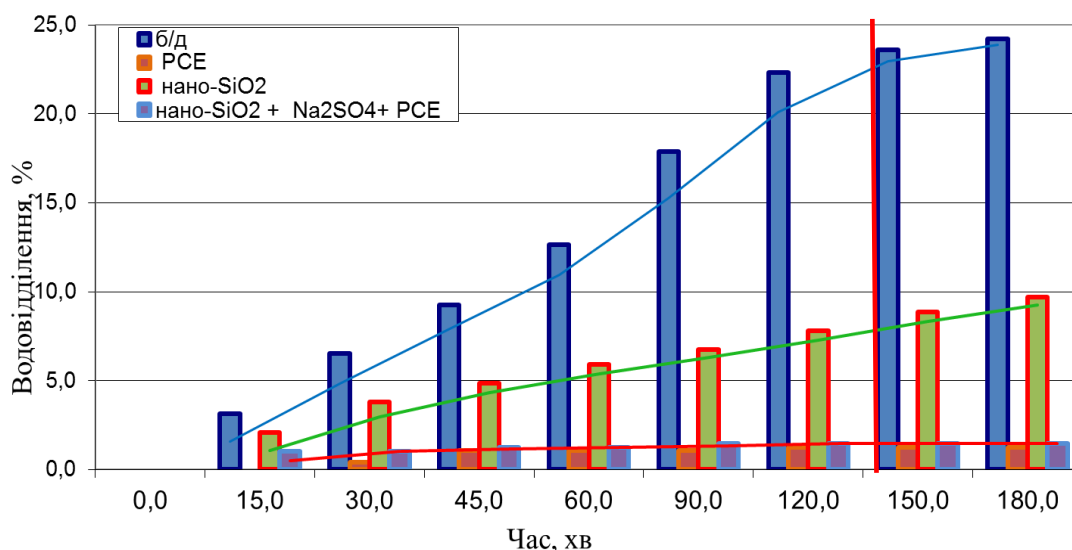
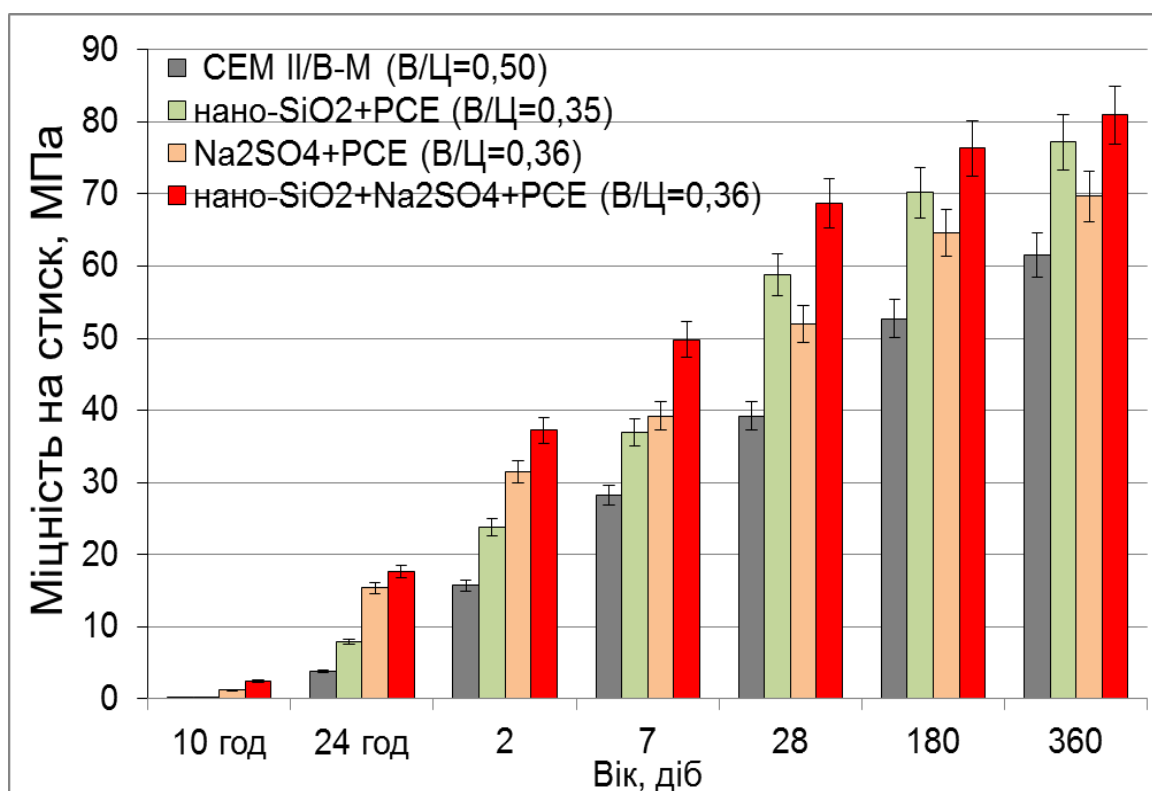


Рисунок 4.8 – Водовідділення композиційного портландцементу з добавками Na_2SO_4 , РСЕ та нано-SiO_2

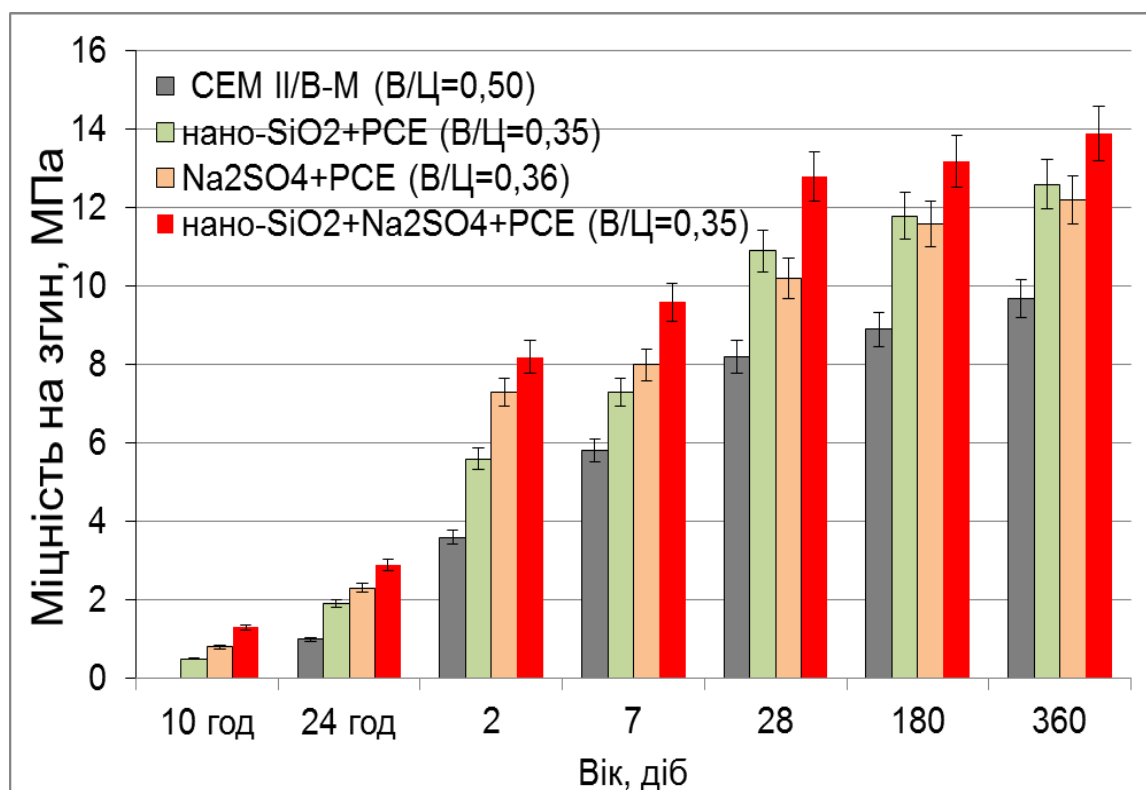
При дослідженні впливу $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{нано-SiO}_2 + \text{РСЕ}$ на міцність СЕМ ІІ/В-М 32,5 R ($S_{\text{пит}} = 430 \text{ м}^2/\text{кг}$) для досягнення нормальної густоти тіста водопотреба становить 22,5%, а початок тужавіння прискорюється на 50 хв, порівняно з композиційним портландцементом без добавок. Результати досліджень згідно

ДСТУ Б EN 196-1:2015 свідчать, (рис. 4.9, а), що композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М 32,5 R (В/Ц=0,50, РК=200 мм) характеризується сповільненою кінетикою наростання ранньої міцності - через 10 год, 24 год та 2 доби границя міцності на стиск складає 0,1, 3,8, та 15,7 МПа. При введенні 3,0 мас.% нано-SiO₂ + 1,0 мас.% PCE до складу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R (В/Ц=0,35, РК=195 мм) міцність на стиск збільшується у всі терміни тверднення порівняно з композиційним портландцементом без добавок. Для наномодифікованого лужно-сульфатноактивованого композиційного портландцементу з комплексною добавкою Na₂SO₄ + нано-SiO₂ + PCE за рахунок водоредукуючого ефекту (Δ В/Ц=30%) РК=195 мм, рання міцність на стиск збільшується через 10 год - у 2,3 рази (2,5 МПа), 24 год – у 4,6 рази (17,6 МПа), 2 доби – у 2,4 рази (37,2 МПа); стандартна міцність досягає 68,7 МПа. Через 180 і 360 діб міцність зростає до 76,3 та 80,9 МПа. Аналогічна кінетика наростання міцності спостерігається і при випробуванні на згин (рис. 4.9, б). Отже, за рахунок поєднання фізичного та хімічного підходів шляхом використання лужного активатора, полікарбоксилатного суперпластифікатора та нанокремнезему створюється можливість одержання особливошвидкотверднучих ($R_{c1}/R_{c28}=44,9\%$; $R_{c2}/R_{c28}=96,2\%$) високоміцних портландцементних композицій на основі СЕМ ІІ/В-М 32,5 R. Результати досліджень лужноактивованого композиційного портландцементу з добавками нано-SiO₂ + Na₂SO₄ + PCE представлені в роботах [65, 226, 229].

Дослідженнями термокінетичних залежностей гідратації цементно-піщаного розчину (Ц:П=1:1,5, В/Ц=0,4) показано, що при введенні 3,0 мас.% суспензії нано-SiO₂ до СЕМ ІІ/В-М проявляється незначний прискорюючий ефект протягом 24 год та відбувається збільшення основного температурного максимуму від 3,2 до 3,4 °С. Слід відзначити, що для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R температура гідратації (T=68,2°C) досягається через 12 год, тоді як при введенні комбінованої добавки 2,0 мас.% Na₂SO₄+1,0 мас.% PCE + 3,0 мас.% нано-SiO₂ відбувається прискорення тепловиділення (τ =9,3 год) при максимумі температури гідратації 78,2 °С.



а



б

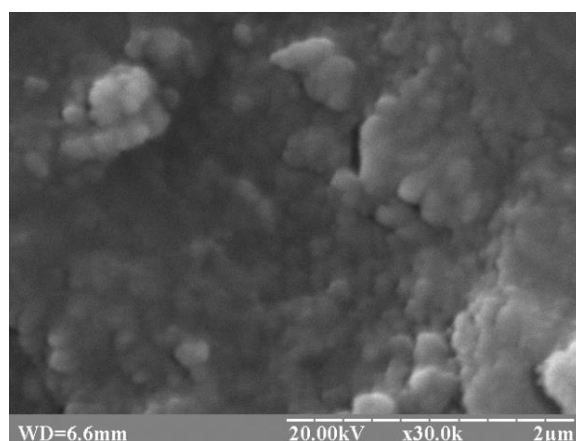
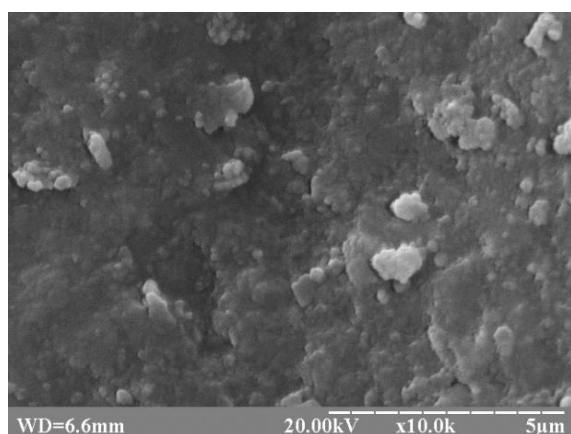
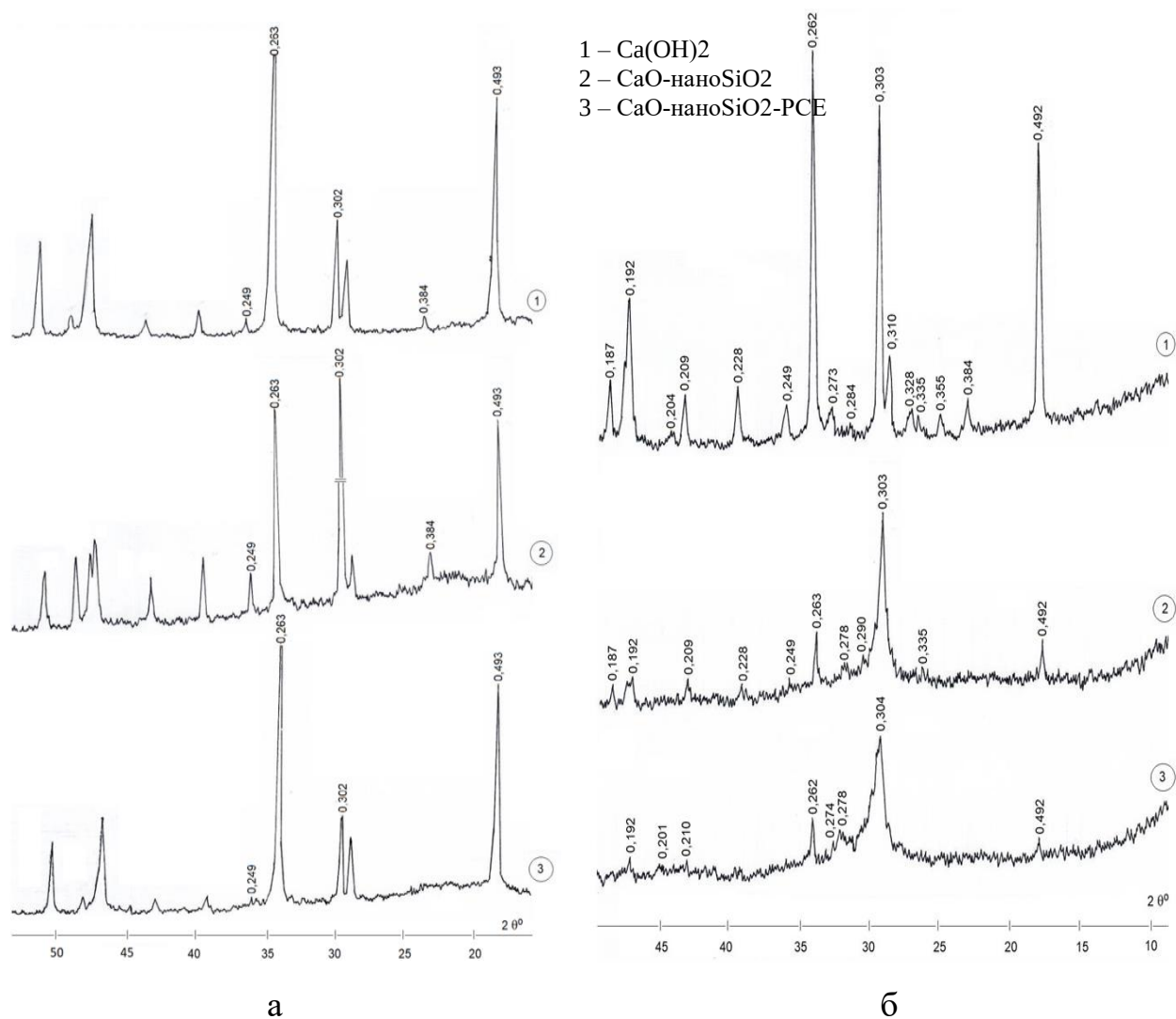
Рисунок 4.9 – Міцність на стиск (а) та згин (б) композиційного портландцементу з добавками Na₂SO₄, нано-SiO₂ та PCE

Визначення показника рН в суспензії (1:10) дозволяє оцінити особливості фізико-хімічних процесів у ранній період структуроутворення в'язучих. Так, для суспензії на основі СЕМ II/В-М 32,5 R через 1 хв рН складає 12,02; в подальшому рН зростає і через 24 год досягає значення рН=12,36. При сумісному введенні 2,0 мас.% Na_2SO_4 + 1,0 мас.% PCE до суспензії на основі СЕМ II/В-М через 1 хв рН зменшується до 11,79, а через 24 год - збільшується до 12,38. Для наномодифікованого композиційного портландцементу з добавками 3 мас.% нано- SiO_2 + 2 мас.% Na_2SO_4 + 1,0 мас.% PCE значення рН зростає від 11,56 (через 1 хв) до 12,31 (через 24 год).

Для виявлення механізмів пуцоланової взаємодії нано- SiO_2 проведено дослідження модельної системи « CaO – нано- SiO_2 » у співвідношенні, яке визначається стехіометрією продуктів реакції. Процеси взаємодії у модельній системі « CaO - нано- SiO_2 » описуються хімічною реакцією (4.3):



Так, через 1 добу тверднення камінь на основі CaO практично немає міцності, тоді як для систем « CaO - нано- SiO_2 » та « CaO - нано- SiO_2 »+2,0 мас.% PCE міцність становить 1,02 та 2,4 МПа відповідно. Через 28 діб тверднення міцність вапняного каменю складає 1,25 МПа, а для модельних систем « CaO – нано- SiO_2 » і « CaO - нано- SiO_2 » + 2,0 мас.% PCE збільшується до 9,8 і 34,8 МПа відповідно. В той же час, через 40 діб міцність модифікованої системи « CaO - нано- SiO_2 » + 2,0 мас.% PCE зростає до $R_{c40}=40,2$ МПа. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в результаті взаємодії високоактивної нанопуцолани нано- SiO_2 через 1 добу інтенсивність ліній Ca(OH)_2 ($d/n=0,263$; 0,493 нм) зменшується в 1,2-1,4 рази (рис. 4.10, а), а через 40 діб тверднення лінії Ca(OH)_2 майже не ідентифікуються (рис. 4.10, б). Як видно з мікрофотографій (рис. 4.10, в), для модифікованого каменю на основі модельної системи « CaO - нано- SiO_2 » + 2,0 мас.% PCE характерна щільна, однорідна мікроструктура, яка кольматована кластерами агрегатів наночастинок.



В

Рисунок 4.10 – Дифрактограми модельних систем через 1 добу (а) і 40 діб (б) тверднення та мікроструктура модельної системи $\text{CaO-nano-SiO}_2\text{-PCE}$ через 40 діб тверднення (в)

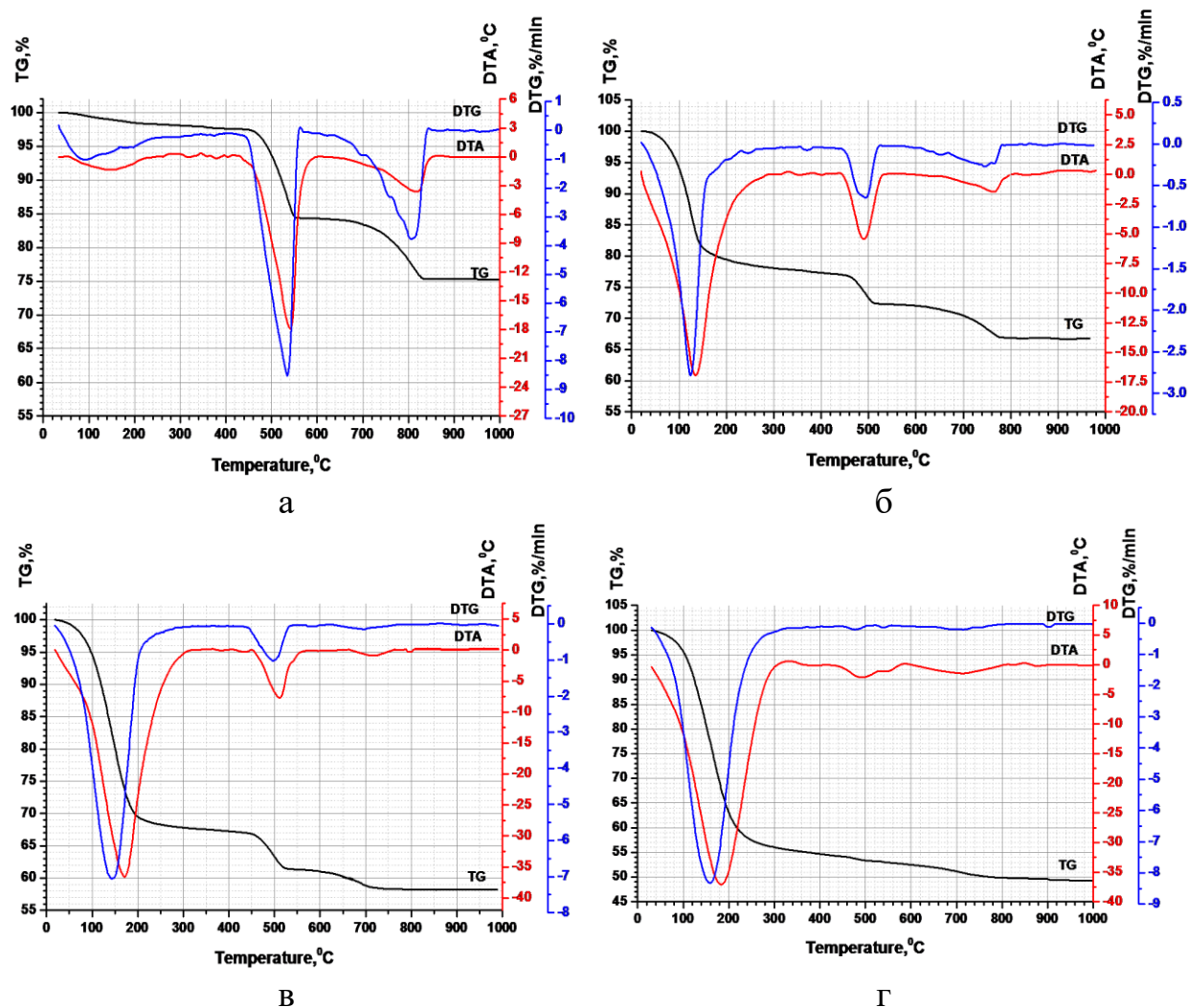


Рисунок 4.11 – Дериватограми каменю на основі CaO (а, б) та модельної системи CaO – нано-SiO₂ – PCE (в, г): а, в – через 1 добу, б, г – через 40 діб тверднення

Як свідчать дані термогравіметричного аналізу (рис. 4.11, а-г), для каменю на основі модельної системи «CaO - нано-SiO₂» + 2,0 мас.% PCE через 1 добу тверднення вміст Ca(OH)₂ зменшується в 2,6 рази, а через 40 діб гідроксид кальцію майже повністю зв'язується в C-S-H-фази.

За методом рухомої межі, що базується на швидкості руху межі між забарвленою колоїдною системою і прозорою боковою рідиною в зовнішньому електричному полі, розраховано ξ -потенціал частинок суспензії нано-SiO₂. Швидкість руху межі поділу фаз приймали рівною швидкості руху частинок дисперсної фази.

Швидкість руху u_0 наночастинок SiO_2 знаходили вимірюючи шлях h , пройдений рухомою межею, за час τ :

$$u_0 = h/t \quad (4.4)$$

Електрокінетичний потенціал, який виникав на поверхні частинок кремнію діоксиду знаходили з використанням рівняння Гельмгольца-Смолуховського:

$$\xi = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{u_0}{H} \quad \text{або} \quad \xi = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} u_{\text{еф}} \quad (4.5)$$

де: u_0 – лінійна швидкість руху частинки; η – в'язкість бокової рідини; H – градієнт потенціалу (напруженість) зовнішнього електричного поля; ε – відносна діелектрична проникливість бокової рідини; $u_{\text{еф}}$ – електрофоретична рухомість частинок; ε_0 – діелектрична проникливість вакууму ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Градієнт потенціалу електричного поля розраховували за рівнянням:

$$H = E/l, \quad (4.6)$$

в якому E – зовнішня різниця потенціалів, l – віддаль між електродами.

Електрофоретичну рухливість частинки знаходили за рівнянням:

$$u_{\text{еф}} = \frac{h \cdot l}{t \cdot E} \quad (4.7)$$

В проведених дослідженнях боковою рідиною був 0,01 н розчин KCl, для якого $\eta = 0,001$ Па·с, $\varepsilon = 81$. Для визначення ξ -потенціалу встановлювали зовнішню різницю потенціалів $E = 220$ В, відстань між електродами $l = 0,23$ м. Результатами встановлено, що середнє значення електрофоретичної рухомості частинок становить $u_{\text{еф}} = 4,58 \cdot 10^{-8}$ м²/с·В (пройдений межею шлях - 0,02 м за час - 460 с). Електрокінетичний потенціал наночастинок SiO_2 становить:

$$\xi = \frac{0,001}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \cdot 4,58 \cdot 10^{-8} = 0,064 \text{ В} \quad (4.8)$$

Високодисперсні частинки нано- SiO_2 підвищують в'язкість рідкої фази, зменшують сегрегацію та покращують реологічні характеристики лужноактивованого композиційного портландцементу. При вивченні процесів раннього структуроутворення показано, що введення комплексу добавок нано-

$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ сприяє підвищенню міцності композиційного портландцементу (тісто 1:0) через 10–24 год тверднення. При дослідженні лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ II/В-М 42,5 R з нано- SiO_2 спостерігається деяке збільшення водопотреби тіста ($\text{НГТ} = 30,5\%$), термін початку тужавіння складає 140 хв. Водночас прискорюються процеси раннього структуроутворення – через 6 і 12 год тверднення міцність складає 12,6 і 24,5 МПа (для композиційного портландцементу $R_{\text{с6год}}=0,9$ МПа; $R_{\text{с12год}}=2,6$ МПа).

Методом ртутної порометрії показано, що пористість каменю на основі композиційного портландцементу складає 19,582 %, середній діаметр пор відповідає 0,017 мкм, середній об'єм пор становить 0,074 $\text{см}^3/\text{г}$ з середньою площею поверхні 5,357 $\text{м}^2/\text{г}$ (рис. 4.12, а, б). Для лужноактивованого композиційного портландцементу з нано- SiO_2 пори діаметром 0,050-0,070 мкм займають найбільший об'єм 0,013 $\text{см}^3/\text{г}$, тоді як для СЕМ II/В-М їх об'єм у 1,71 разів менший. Таким чином, нанопуцолана блокує мікропори та зумовлює утворення в більшій кількості пор ще меншого діаметру, що сприяє зменшенню проникності і збільшенню щільності наномодифікованої цементуючої матриці.

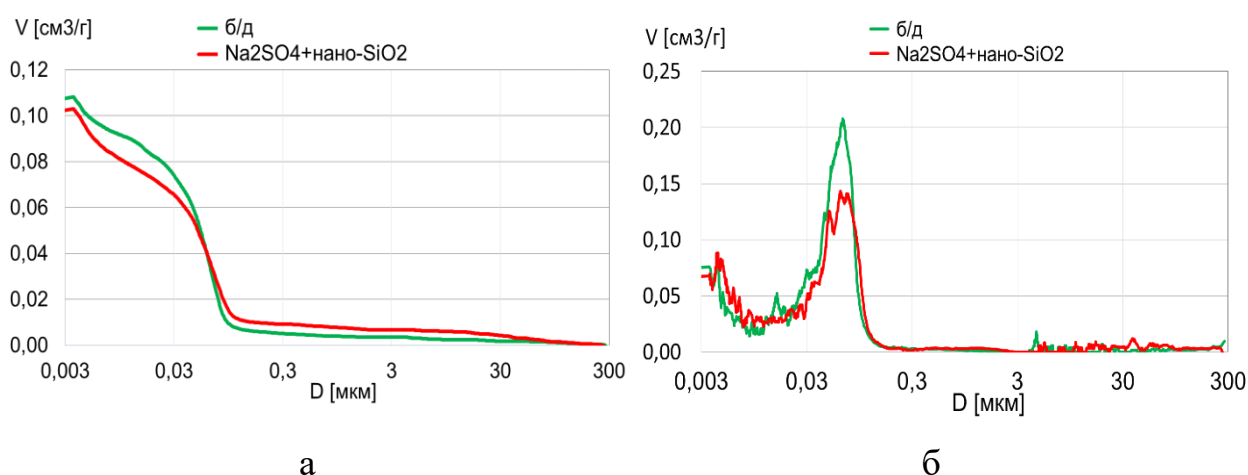


Рисунок 4.12 – Розподіл пор у цементному камені на основі

лужноактивованого композиційного портландцементу з добавкою нано- SiO_2

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, на дифрактограмах цементного каменю через 1 та 28 діб тверднення фіксуються лінії кальциту

($d/n=0,303$; 0,249 нм), кальцію гідроксиду ($d/n=0,493$; 0,263 нм) та еtringіту ($d/n=0,973$; 0,561 нм). Слід відзначити, що нанокремнезем в камені лужноактивованого композиційного портландцементу через 1 та 28 діб гідратації забезпечує зменшення інтенсивності рефлексів гідроксиду кальцію в 1,2 та 2,6 рази порівняно з чистоклінкерним портландцементом. Згідно даних термогравіметрії, втрата маси цементного каменю з трикомпонентною добавкою нано- $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PCE}$ при температурі до 400 °C через 1 добу зростає на 3,5%, що свідчить про утворення більшої кількості C-S-H-фаз.

Методом електронної мікроскопії показано, що через 1 добу для каменю на основі композиційного портландцементу з добавкою $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{нано-SiO}_2 + \text{PCE}$ (тісто 1:0, В/Т=0,4) спостерігається утворення в порах тонких гексагональних пластинчатих кристалів еtringіту, а також фіксуються дрібнодисперсні кристали еtringіту (рис. 4.13, а). Введення нано- SiO_2 сприяє утворенню дрібнокристалічних AF_m - і AF_t - фаз, при цьому його підвищена реакційна здатність сприяє прискоренню пуцоланової реакції з додатковим утворенням кластерів C-S-H гелю.

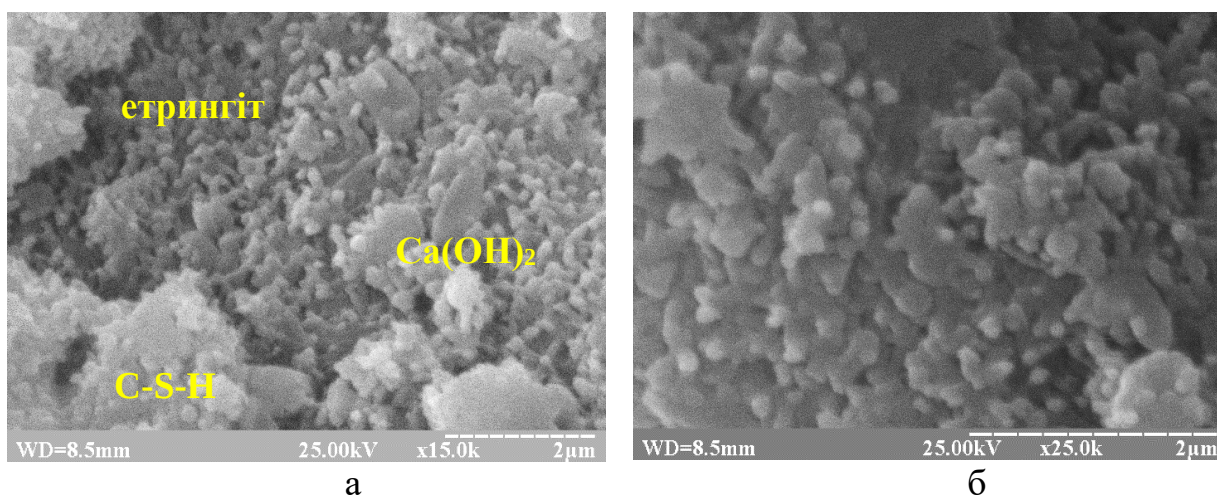


Рисунок 4.13 – Електронні мікрофотографії поверхні сколу цементного каменю на основі СЕМ II/В-М з комбінованою добавкою нано- $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{PCE}$ через 1 добу тверднення

Мікроструктура наномодифікованого лужноактивованого цементного каменю є більш щільною, а також кольматується дрібнодисперсними (0,2-1,8 мкм) кристалами еtringіту (рис. 4.13, б). Слід відзначити, що "прискорюючий

ефект" нано-SiO₂ у поєднанні з РСЕ і лужним активатором (Na₂SO₄) дозволяє частково компенсувати сповільнену швидкість гідратації в композиційних портландцементях, які містять підвищений вміст мінеральних добавок. Дослідженнями композиційних портландцементів встановлено, що введення нано-SiO₂ призводить до зниження втрати маси як в повітряно-сухих умовах тверднення (рис. 4.14, а), так і при понижених додатних температурах (рис. 4.14, б).

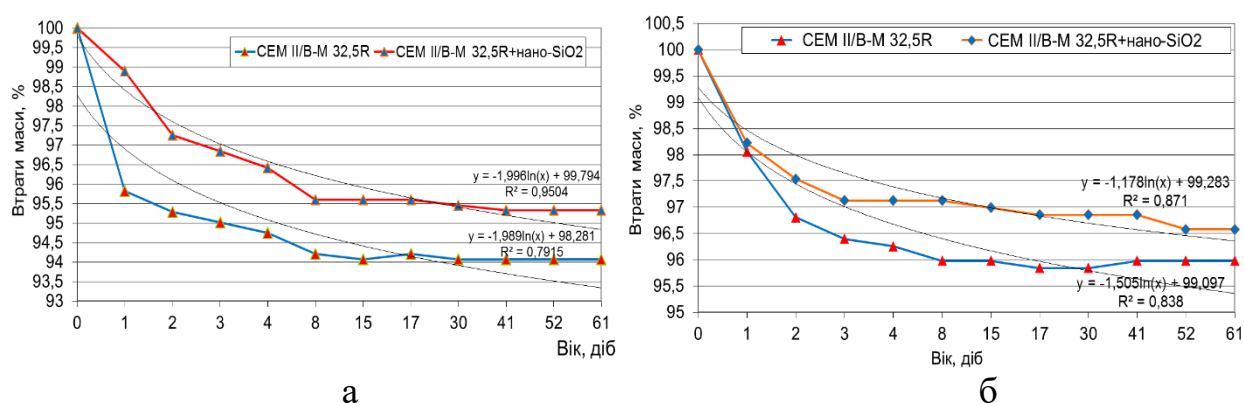


Рисунок 4.14 – Втрати маси лужноактивованого композиційного портландцементу: а – повітряно-сухі умови ($t=18^{\circ}\text{C}$), б – понижені додатні температури ($t=5^{\circ}\text{C}$)

Для прискорення процесу гідратації композиційного портландцементу на ранніх термінах (6-12 год) тверднення використано модифікатор з прискорюючим ефектом - суспензію з активними частинками Master X-Seed 100 (BASF) (рис. 4.15). За рахунок введення добавки в цементуючій матриці між зернами цементу утворюються додаткові центри кристалізації гідросилікатів кальцію С-S-H, що дозволяє прискорити приріст ранньої міцності. Методом електронної мікроскопії показано, що суспензія насичена мікрОВОлокнами (товщина – 500-931 нм), які агрегуються між собою.

Методом калориметричного аналізу показано, що введення 2,0 мас. % X-Seed до складу цементно-піщаного розчину на основі СЕМ II/В-М-32,5 зумовлює незначне прискорення раннього процесу тверднення протягом 24 год. При цьому індукційний період зменшується від 4,9 до 3,7 год та спостерігається збільшення основного максимуму від 3,2 до 3,5 °С. При

сумісному введенні добавки X-Seed+PCE індукційний період становить 4,5 год, а температурний максимум – 3,6 °С. Незначне збільшення повноти протікання реакції при введенні добавки X-Seed та її комплексу з PCE спостерігається протягом 72 год.

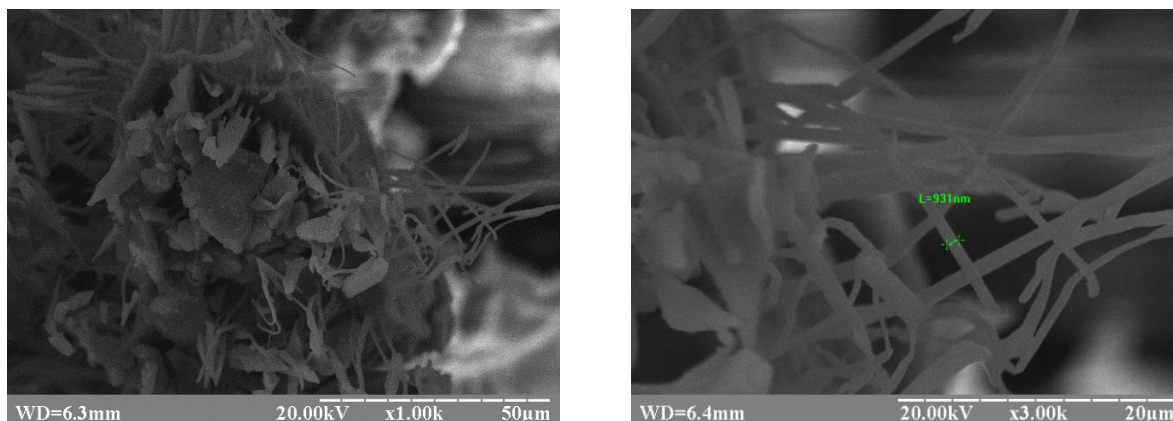


Рисунок 4.15 – Електронні мікрофотографії мікрОВОЛОКОН добавка X-Seed

Значний практичний інтерес представляє розроблення низькоемісійних лужноактивованих композиційних цементів типу СЕМ V/A (клінкер-фактор - 0,50). Композиційний цемент типу СЕМ V/A одержано в лабораторних умовах шляхом змішування 50 мас.% СЕМ I 42,5 R + 20 мас.% ГДШ + 25 мас.% суперцеоліту + 5 мас.% вапняку. Для пришвидшення процесів раннього структуроутворення застосовано мікрокремнезем (МК) та лужний наноккомпозит N-C-S-H.

Методом лазерної дифракції показано, що для композиційного цементу фракції частинок діаметром Ø1, Ø5 та Ø20 мкм становлять 9,41, 34,85 та 52,76% відповідно, розмір зерен D10, D50 та D90 відповідає 1,14, 9,15 та 49,6 мкм. Середній об'ємний діаметр D[4;3] для композиційного цементу СЕМ V/A відповідає 20,5 мкм, тоді як для МК - 10 мкм. У той же час, середній діаметр за питомою поверхнею D[3;2] становить 2,72 мкм, тоді як для МК - 0,41 мкм. Дослідженнями дисперсності встановлено, що для СЕМ V/A ($S_{\text{пит}}=650 \text{ м}^2/\text{кг}$) максимальне значення $K_{\text{isa}}=8,72 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$ досягається для фракції 0,31 мкм, для фракції 1,0 мкм становить 6,34 $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$, а для фракції 10 мкм зменшується в 3,2 рази. Для найбільш реакційноздатних фракцій

мікрокремнезему максимум коефіцієнту поверхневої активності збільшується у 6,8 рази порівняно з композиційним цементом СЕМ V/A.

Слід зауважити, що показники швидкості та повноти тепловиділення при твердненні композиційного цементу СЕМ V/A знижуються внаслідок зменшення клінкер-фактору до 0,50. Так, значення першого екзоефекту залежності $dQ/d\tau = f(\tau)$ проявляється через 5 хв і становить 8,9 мВт/год; тривалість індукційного періоду становить 3,2 год. Теплота гідратації через 48 год досягає 198 Дж/г. Введення лужного активатора (Na_2SO_4) призводить до прискорення тепловиділення та зменшення індукційного періоду.

Згідно ДСТУ Б EN 196-1 показано, що композиційний цемент СЕМ V/A характеризується низькою міцністю в ранньому та стандартному віці. При введенні 5,0 мас.% мікрокремнезему (МК) (В/Ц=0,50, РК=175 мм) показники міцності збільшуються в усі терміни тверднення (рис. 4.16). В той же час, за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta\text{В/Ц}=38,0\%$) при введенні комплексної добавки 5,0 мас.% МК+ 1,0 мас.% РСЕ+ 2,0 мас.% N-C-S-H спостерігається значний приріст міцності – через 12 і 24 год міцність збільшилася в 4,6 і 2,6 разів відповідно ($R_{c12}=11,5$ МПа та $R_{c24}=19,7$ МПа). Через 2 і 7 діб значення границі міцності на стиск становили 32,6 та 63,9 МПа, що на 24,0 та 3,7% більше порівняно із цементом з добавкою МК+РСЕ. Для лужноактивованого композиційного цементу міцність на стиск через 28 та 180 діб складає 63,2 і 78,2 МПа, що в 1,7 і 1,5 рази більше порівняно з композиційним цементом без добавок.

Методом рентгенофазового аналізу підтверджено, що в результаті лужно-сульфатної активації інтенсифікується раннє еtringітоутворення. Одночасно внаслідок пуцоланічних реакцій при додатковому введенні мікрокремнезему інтенсивність ліній гідроксиду кальцію зменшується в 3,5 рази. Згідно даних растрової електронної мікроскопії, через 1 добу гідратації мікроструктура каменю заповнена аморфним гелем С-S-H фаз та ущільнена дрібнодисперсними кристалами еtringіту. Згідно даних термогравіметрії, кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ складає 2,4%.

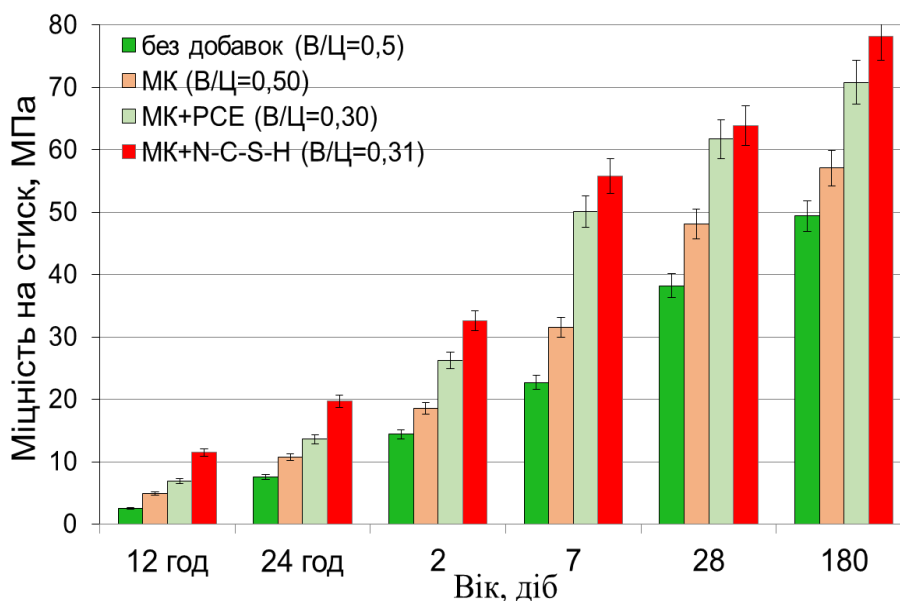


Рисунок 4.16 – Міцність модифікованих композиційних цементів

Таким чином, розроблення лужно-сульфатноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю, що базується на принципах композиційної побудови цементуючих матеріалів нового покоління, які передбачають комплексний аналіз речовинного складу цементів, лужних і сульфатних компонентів та органічних модифікаторів полікарбоксилатного типу, а також інноваційний нанотехнологічний підхід, пов'язаний із оптимізацією на нанорівні гранулометричного складу складників та направленим керування процесами раннього структуроутворення цементуючої матриці шляхом лужної та сульфатної активації ультрадисперсних алюмосилікатів та енергетично-активних нанорозмірних частинок.

4.3. Модифіковані пуцоланові цементи підвищеної сульфатостійкості з лужною активацією

Для забезпечення довговічності бетонів під час дії агресивного навколишнього середовища використовуються сульфатостійкі цементи [62,

84, 119, 141, 210, 312]. Основними умовами високої сульфатостійкості таких цементів є їх хіміко-мінералогічний склад (понижений вміст C_3A та C_3S), а також швидкість охолодження клінкеру під час його виготовлення. Сульфатостійкі цементи розроблені для забезпечення довговічної експлуатації бетонів у агресивних середовищах, у яких концентрація солей може бути в десятки разів вищою порівняно з ґрунтовими водами. Таким середовищем з високим вмістом сульфатів є морська вода та агресивні стоки, характерні для промислових і сільськогосподарських об'єктів.

На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» виготовляється сертифікований сульфатостійкий портландцемент ССПЦ 400-Д0 з нормованим мінералогічним складом (вміст: C_3S – не більше 50%, C_3A – не більше 5%, сума C_3A і C_4AF – не більше 22%) відповідно до ДСТУ Б В.2.7-85. Разом з тим, особливість мінералогічного складу вищевказаного сульфатостійкого портландцементу вимагає зміни складу сировинної суміші для одержання клінкеру, що спричиняє додаткові затрати на його виготовлення та призводить до зростання собівартості.

Одним із напрямків підвищення сульфатостійкості цементів є використання добавок пуцоланічної дії [82, 142, 164]. В роботі розроблено ряд цементів з пуцоланою (суперцеоліт) з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/A-P класів 32,5 R та 42,5 R, що виготовлені на основі клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 59,82; C_2S – 14,62; C_3A – 6,46; C_4AF – 12,47; вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2O_e - 0,8).

Слід відзначити, що заміна клінкерної складової суперцеолітом у різних співвідношеннях призводить до зниження вмісту мінералів C_3S і C_3A , підвищений вміст яких призводить до зниження сульфатостійкості цементного каменю. Так, при введенні 12,0 мас. % добавки суперцеоліту та 5,0 мас. % двоводного гіпсу вміст вказаних мінералів у цементі СЕМ II/A-P 42,5R складає відповідно 49,65 мас. % C_3S та 5,36 мас. % C_3A . Суперцеоліт характеризується підвищеною пуцолановою активністю (через 28 діб поглинання $Ca(OH)_2$ складає 200-250 мг/г), при цьому вміст гідроксиду

кальцію в камені на основі СЕМ II/A-P 42,5 R стає меншим порівняно з сульфатостійким портландцементом ССПЦ 400-Д0. Для портландцементу СЕМ II/A-P 42,5 R ($S_{\text{пшт}}=380 \text{ м}^2/\text{кг}$) нормальна густота цементного тіста досягається при водопотребі 29,5%, початок і кінець тужавіння складають відповідно 150 і 230 хв, водовідділення становить 15,6%. При випробуванні портландцементу СЕМ II/A-P 42,5 R згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 ($R_K=112 \text{ мм}$) границя міцності на стиск через 2; 7 та 28 діб тверднення становить відповідно 33,7; 46,9 та 56,4 МПа.

Дослідженнями впливу агресивних хімічних середовищ класу ХА ДСТУ Б В.2.7-176:2008 на стійкість СЕМ II/A-P 42,5 R до корозії встановлено, що для зразків-призм (40x40x160 мм) при твердненні в умовах сульфатного середовища згідно ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 коефіцієнт корозійної стійкості K_c через 56, 180 та 365 діб складає 1,16; 1,04; 0,98 відповідно, тоді як для зразків на основі СЕМ I 42,5R коефіцієнт K_c зменшується в 1,2-1,3 рази (рис. 4.17, а). Під час дослідження зразків цементно-піщаних розчинів на основі СЕМ I 42,5 R та СЕМ II/A-P 42,5 R в умовах магнезіального середовища спостерігається зменшення коефіцієнту до значень 0,95-0,98 (рис. 4.17, б).

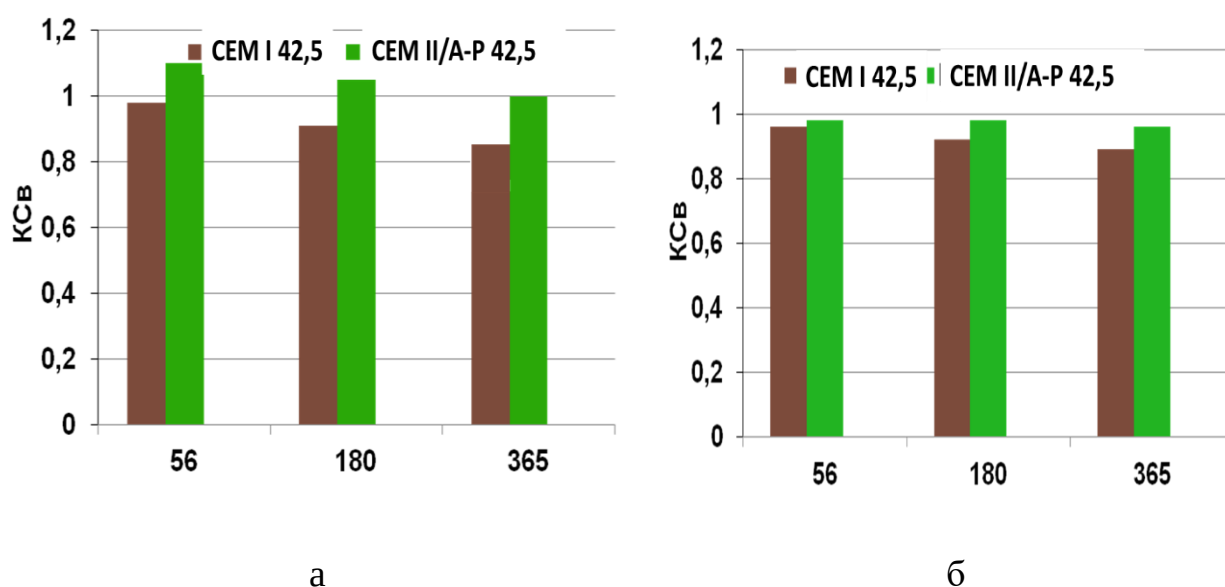


Рисунок 4.17 – Корозійна стійкість портландцементів: а - сульфатне середовище (концентрація $[\text{SO}_4^{2-}] = 10 \text{ г/л}$), б - магнезіальне середовище (концентрація $[\text{Mg}^{2+}] = 10 \text{ г/л}$)

На основі проведених досліджень портландцементів з добавкою суперцеоліту в умовах ПрАТ «Івано-Франківськцемент» розроблено сульфатостійкий пуцолановий цемент з високою ранньою міцністю: умовне позначення СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR (табл. 4.3). Такий портландцемент характеризується підвищеною водоутримувальною здатністю (99,2%), незначними деформаціями усадки (0,5 мм/м).

Таблиця 4.3

Основні показники сульфатостійкого пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю ДСТУ Б EN 197-1:2015 – СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR

Основні показники		Вимоги стандарту	Значення
Композиція і складові, вміст пуцолани, мас. %		21–35	23,0
Нормальна густина тіста, %		–	30,5
Терміни тужавлення, хв	початок	≥ 60	110
	кінець	–	220
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм		$\leq 10,0$	0
Границя міцності на стиск, МПа	2 доби	$\geq 20,0$	29,0
	28 діб	$\geq 42,5 \leq 62,5$	51,6
Середня активність при пропарюванні, МПа		$\geq 32,0$	42,0
Група ефективності при пропарюванні згідно ДСТУ Б В.2.7-112		-	I
Ознаки хибного тужавіння		немає	немає
Вміст трикальцієвого алюмінату в клінкері, %		$< 9,0$	7,8

Методом калориметричного аналізу встановлено, що зниження вмісту портландцементного клінкеру (клінкер-фактор – 0,77) за рахунок введення суперцеоліту дозволяє понизити теплоту гідратації тіста ($B/C=0,4$) на основі цементів з пуцоланою СЕМ II/B-P 42,5 R та СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR через 48 год до 254 і 264 Дж/г. При цьому для сульфатостійкого портландцементу перший екзоефект досягається через 8 хв при $dQ/dt=16,8$ мВт/г, а другий (основний) екзоефект фіксується через 10,3 год при $dQ/dt=3,8$ мВт/г; індукційний період триває 1,9 год. Дослідженнями встановлено, що збільшення вмісту суперцеоліту сприяє підвищенню водопотреби цементів, в

тому числі сульфатостійкого пуццоланового цементу CEM IV/A(P) 42,5 R-SR, що може призвести до зниження довговічності конструкцій. Суттєвий водоредукуючий ефект для CEM IV/A(P) 42,5 R-SR досягається за рахунок використання високоефективних полікарбоксилатних суперпластифікаторів PCE. Разом з тим, такі PCE призводять до сповільнення кінетики набирання їх особливо ранньої міцності, що визначає необхідність у застосуванні лужно-сульфатної активації.

Проведено дослідження кількісної оцінки впливу лужних активаторів тверднення, полікарбоксилатних суперпластифікаторів на термодинамічні властивості сульфатостійкого цементу з пуццоланою (тісто 1:0, В/Ц=0,40) методами калориметрії. Як видно з рис. 4.18, а, б, найвища різниця температур $\Delta t=11,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ сульфатостійкого цементу досягається через 8,7 год для основного екзоефекту при введенні 2,0 мас.% Na_2SO_4 .

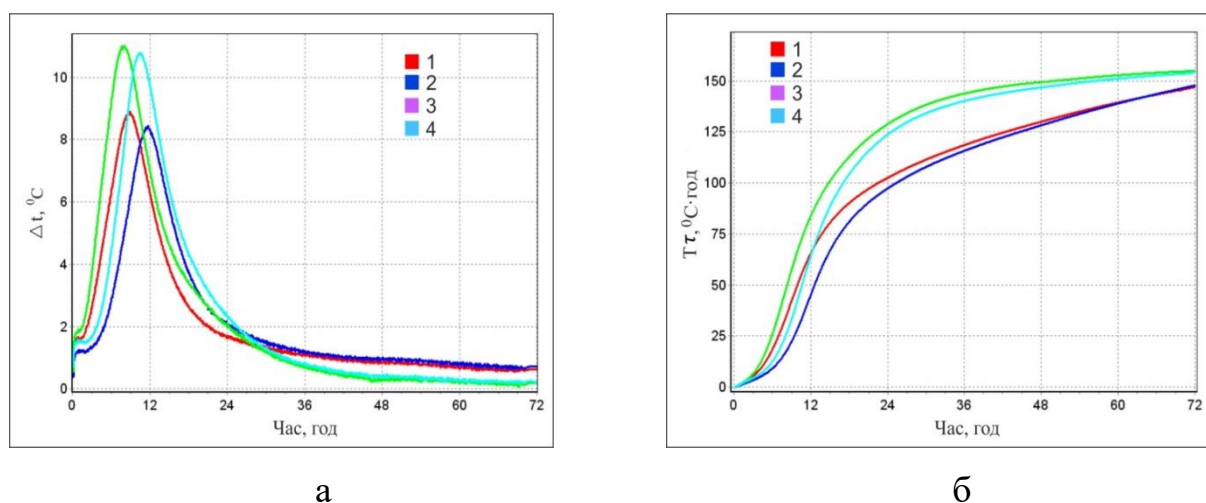


Рисунок 4.18 – Термодинамічні залежності при твердненні сульфатостійкого цементу CEM IV/A(P)42,5 R-SR в присутності добавок: 1 – без добавок, 2 – PCE, 3 – Na_2SO_4 , 4 – PCE + Na_2SO_4

Характерно, що введення 1,0 мас.% PCE призводить до сповільнення процесів гідратації сульфатостійкого цементу – температурний максимум проявлення основного екзоефекту є нижчим на $3,7^{\circ}\text{C}$ і досягається через 9,5 год. Комплексне поєднання PCE+ Na_2SO_4 активізує процеси гідратації ($\tau=10,2$ год, $\Delta t=10,9\text{ }^{\circ}\text{C}$) модифікованого сульфатостійкого цементу з пуццоланою.

Після тверднення в умовах сульфатного (концентрація $[\text{SO}_4^{2-}] = 10$ г/л) та магнезійного (концентрація $[\text{Mg}^{2+}] = 10$ г/л) середовищ згідно ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 для СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR (зразки призми 40x40x160 мм) коефіцієнт корозійної стійкості K_c через 90, 180, 365 складає 1,95; 1,62; 1,35, 0,96 та 1,18; 1,09; 0,98 відповідно, тоді як для зразків на основі СЕМ I коефіцієнт K_c зменшується в 1,1-1,3 рази. При дослідженні впливу агресивного хімічного середовища, спричиненого хлоридами з морської води (клас XS ДСТУ Б В.2.7-176:2008), встановлено зменшення K_c від 1,0 до 0,96, що задовільняє вимоги щодо корозійної стійкості в середовищі хлоридів ($K_{c6} = 0,91$) згідно даної методики. Це свідчить, що сульфатостійкий цемент з пуцоланою характеризується підвищеною корозійною стійкістю.

В той же час, проведено дослідження впливу водоцементного відношення на корозійну стійкість стандартних цементно-піщаних розчинів (Ц:П=1:3, стандартний поліфракційний пісок СЕН) на основі портландцементу СЕМ I 42,5 R, портландцементу з пуцоланою СЕМ II/B-P 42,5 R та сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR без хімічних добавок. Зразки (20x20x80 мм) після 28 діб тверднення у воді витримувались в агресивному сульфатному (концентрація $[\text{SO}_4^{2-}] = 100$ г/л) та магнезійному (концентрація $[\text{Mg}^{2+}] = 100$ г/л) середовищах протягом 90 діб. Як видно з рис. 4.19, а, б, через 90 діб тверднення у магнезійному та сульфатному середовищах портландцемент СЕМ I 42,5 R дещо збільшує свою міцність, проте при подальшому витримуванні відбувається руйнування зразків. Для сульфатостійкого цементу з пуцоланою значення коефіцієнту знаходиться в межах 1,02-0,98. В той же час, при зменшенні водопотреби цементно-піщаної суміші ($\Delta B/C = 40\%$) найвищою корозійною стійкістю характеризується цемент типу СЕМ II/B-P 42,5 R ($K_{c90} = 1,47$) в умовах сульфатного середовища.

Для підвищення легковкаладальності сумішей додатково вводили високоалюмінатну золу-виношення. Згідно з даними лазерної дифракції, середній діаметр за об'ємом $D[4; 3]$ для СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR відповідає 20,9

мкм, а для золи-винесення - 53,7 мкм. У той же час, середній діаметр по поверхні D[3; 2] для СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR становить 4,01 мкм, а для золи-винесення – 7,16 мкм.

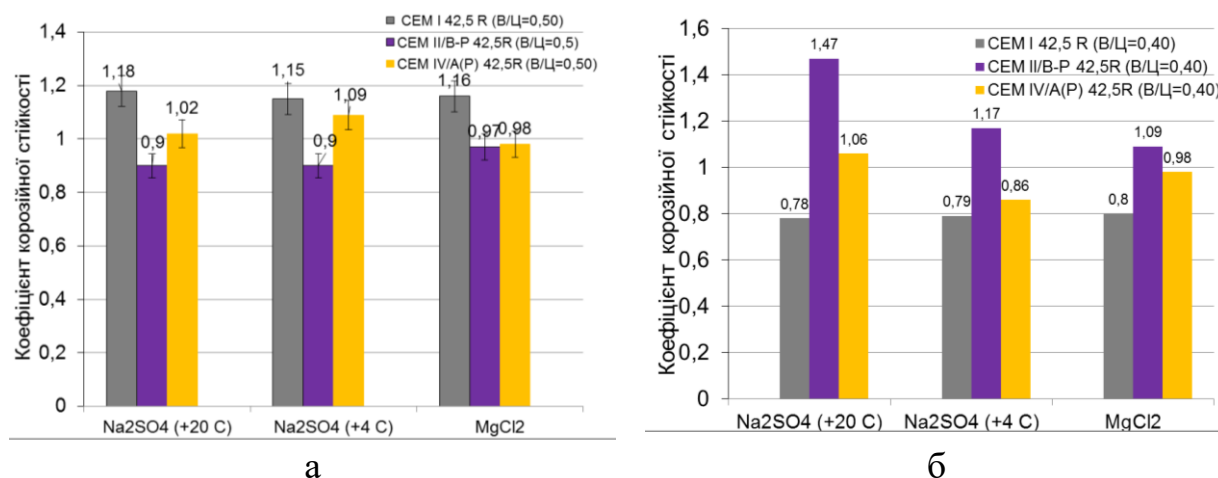


Рисунок 4.19 – Корозійна стійкість цементів під час впливу сульфатного та магnezіального агресивного середовищ при випробуванні міцності через 90 діб тверднення: а – В/Ц=0,50, РК=180-190 мм, б – В/Ц=0,40, РК=106-110 мм

Як видно з рис. 4,20, а, для СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR та золи-винесення спостерігається мономодальний розподіл частинок з максимумом 22,6 і 28,5 мкм і з вмістом високодисперсної фракції до 1,0 мкм в кількості 6,05 та 2,21 об. %. В той же час, для СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR і золи-винесення спостерігається бімодальний розподіл частинок за питомою поверхнею. Як видно з рис. 4.20, б, максимумами коефіцієнта поверхневої активності для СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR досягають значень 5,35 та 4,82 мкм⁻¹·об.%, а для золи-винесення - 3,81 та 2,42 мкм⁻¹·об.%.

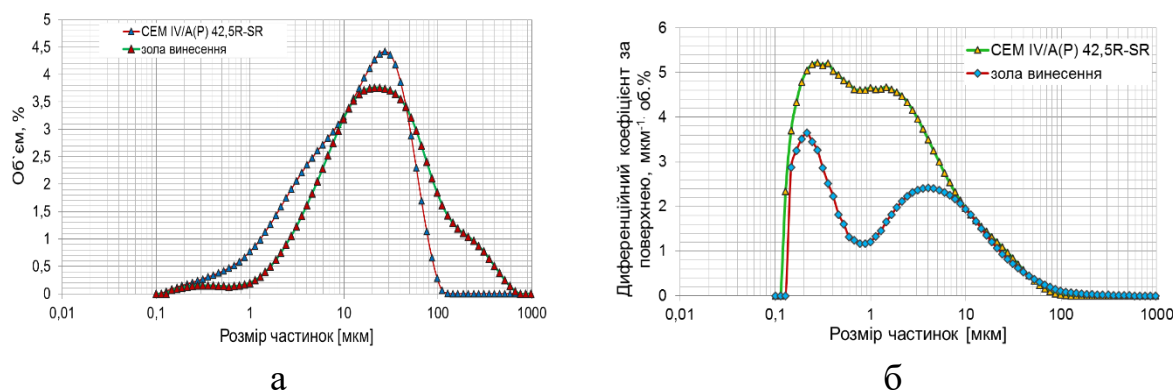


Рисунок 4.20 – Розподіл частинок за об'ємом та питомою поверхнею сульфатостійкого цементу СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR та золи-винесення

Технологічно-оптимізований лужноактивований сульфатостійкий пуцолановий цемент АСЕМ IV/A(P) (клінкер-фактор – 0,78, $S_{\text{пнт}} = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$) одержано за технологією роздільного помелу із введенням суперцеоліту на підприємстві ПрАТ «Івано-Франківськцемент». Як видно з табл. 4.4, для при випробуванні СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR згідно ДСТУ EN 196-1 досягається клас міцності на стиск через 1; 2; 7 та 28 діб - відповідно 20,0; 34,3; 57,0 та 69,6 МПа; через 180 діб міцність на стиск становить 86,6 МПа. Дослідженнями впливу розробленого лужного нанокompозиту N-C-S-H на показники міцності сульфатостійкого цементу з пуцоланою встановлено, що при введенні комплексної прискорюючої добавки 1,0 мас.% PCE + 2,0 мас.% N-C-S-H за рахунок водоредукуючого ефекту $\Delta B/C=30\%$ (РК=192 мм) міцність на стиск через 1; 2 та 28 діб збільшується на 44,7; 33,0 та 13,7%, через 180 діб – на 21,4%. В той же час, при введенні золи-винесення до складу лужноактивованої наномодифікованої цементної композиції водоредууючий ефект зростає ($\Delta B/C=40\%$) і при РК=190 мм забезпечується збільшення міцності на стиск у ранній період тверднення в 2,1 і 1,8 рази ($R_{c1}=43,1 \text{ МПа}$ та $R_{c2}=62,7 \text{ МПа}$), а через 28 і 180 діб – в 1,4 рази ($R_{c28}=97,2$ та $R_{c180}=120,6 \text{ МПа}$). Така високоміцна цементна композиція АСЕМ IV/A(P) 52,5 R-SR відноситься до надшвидкотверднучих ($R_{ct1}/R_{ct28}=61,9\%$; $R_{ct2}/R_{ct28}=90,1\%$).

Таблиця 4.4

Фізико-механічні властивості лужноактивованих наномодифікованих сульфатостійких пуцолановий цемент

Добавки, модифікатори	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на згин/стиск, МПа, у віці, діб				
			1	2	7	28	180
-	0,50	193	4,7/20,0	34,3	57,0	9,1/69,6	12,5/86,6
PCE + N-C-S-H	0,35	192	7,1/36,2	51,2	73,5	11,2/80,2	13,2/105,2
ЗВ+ PCE + N-C-S-H	0,30	190	8,0/43,1	62,7	87,0	13,9/97,2	14,2 120,6

При дослідження впливу сульфатного (концентрація $[\text{SO}_4^{2-}]=50 \text{ г/л}$) та магnezіального (концентрація $[\text{Mg}^{2+}]=50 \text{ г/л}$) середовищ на властивості

сульфатостійкого цементу з пуцоланою встановлено, що найвищою міцністю через 8 місяців тверднення при стиску ($R_{c(Na_2SO_4)} = 85,5$ МПа і $R_{c(MgCl_2)} = 83,3$ МПа) та згині ($R_{з(Na_2SO_4)} = 4,6$ МПа і $R_{з(MgCl_2)} = 4,2$ МПа) характеризується модифікований лужноактивований пуцолановий цемент з добавкою золи виносення (рис. 4.21, а, б). При цьому найбільше значення коефіцієнту корозійної стійкості лужноактивованого сульфатостійкого пуцоланового цементу за приростом міцності ($K_c = 1,23$) досягається в сульфатному середовищі (рис. 4.21, в). Після витримування зразків у магnezіальному середовищі найбільшою корозійною стійкістю $K_c = 0,97-0,99$ характеризуються лужноактивований та наномодифікований сульфатостійкі пуцоланові цементи (рис. 4.21, г).

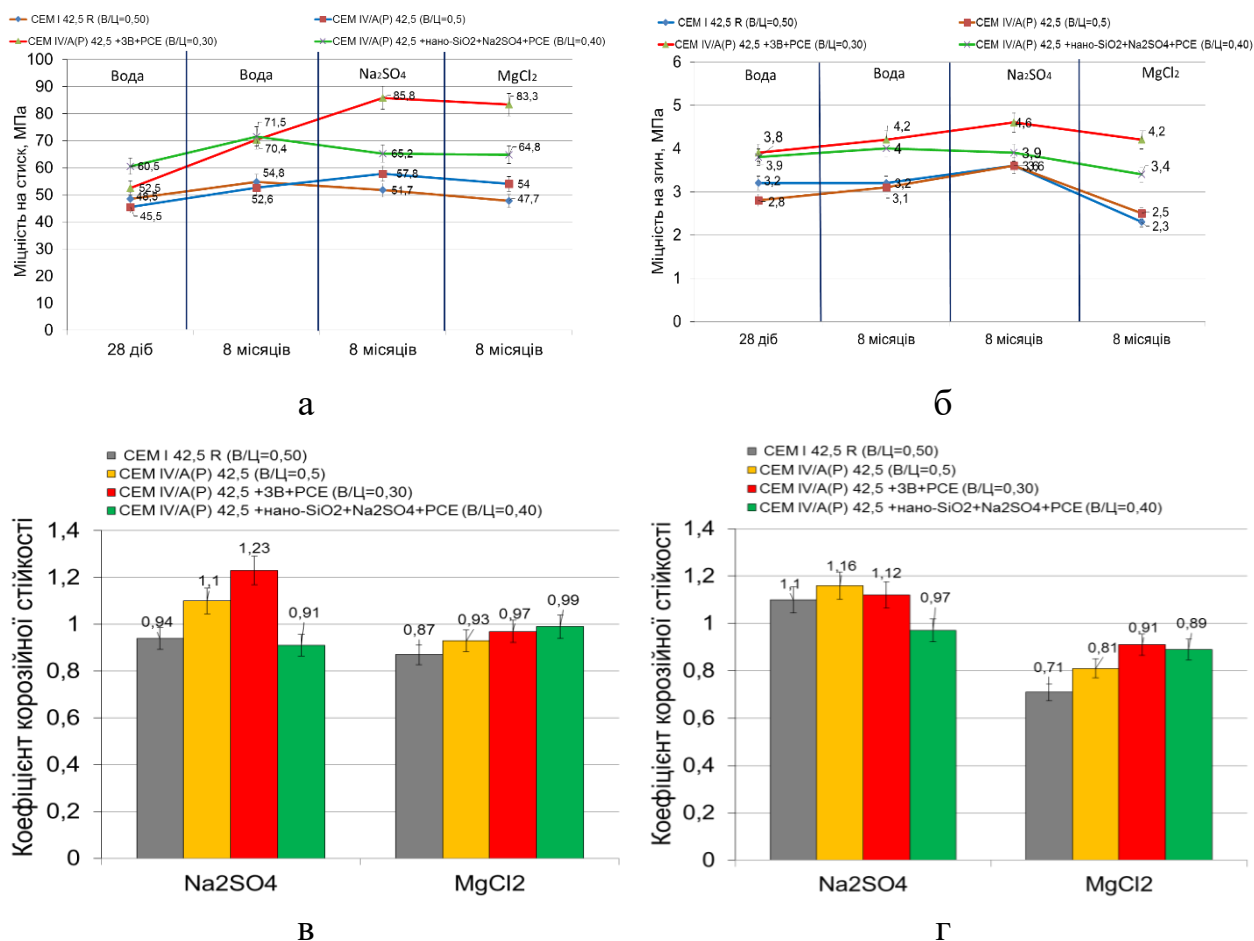


Рисунок 4.21 – Міцність при стиску (а) та згині (б) та корозійна стійкість при визначенні міцності при стиску (в) та згині (г) цементів після 8 місяців тверднення у агресивних середовищах

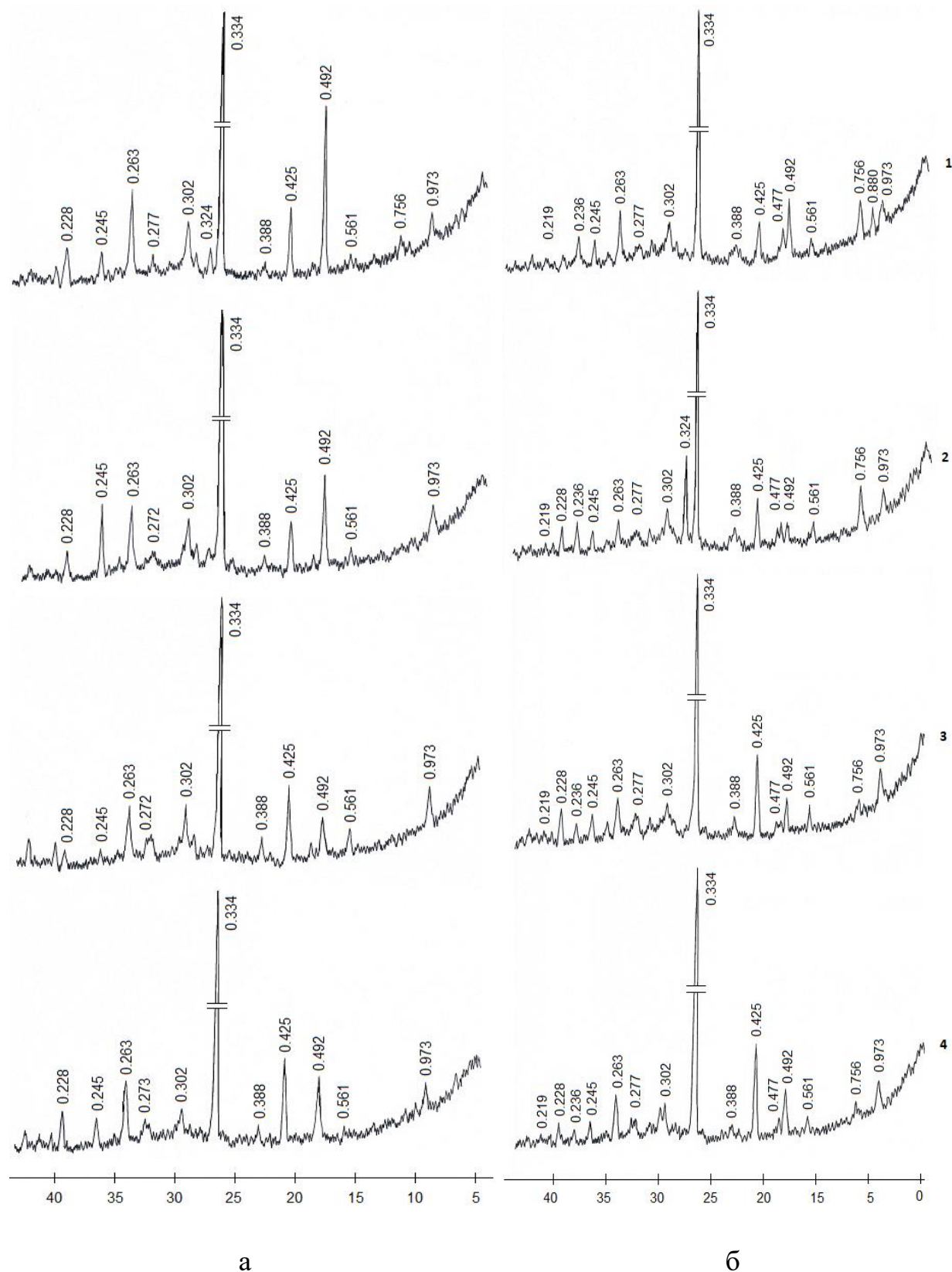


Рисунок 4.22 – Дифрактограма каменю після дії агресивного сульфатного (а) та магнезіального (б) середовищ протягом 8 місяців: 1 - СЕМ І; 2 - СЕМ ІV/А(Р), 3 - СЕМ ІV/А(Р)+ Na_2SO_4 +нано- SiO_2 +PCE; 4 - СЕМ ІV/А(Р)+ЗВ+PCE

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.22, а) після восьми місяців тверднення у агресивному сульфатному середовищі цементно-піщаних розчинів на основі СЕМ IV А(Р) (зразки 2, 3 та 4) кількість гідроксиду кальцію зменшується в 2-3 рази порівняно з чистоклінкерним портландцементом (зразок 1). При цьому для зразків усіх складів спостерігаються лінії двоводного гіпсу ($d/n=0,756$; $0,427$ нм) та лінії еtringіту незначної інтенсивності. В той же час, у більш агресивному магнезіальному середовищі для цементів СЕМ I та СЕМ IV спостерігаються лінії бруситу $Mg(OH)_2$ ($d/n=0,477$; $0,236$) та гідромонохлориду алюмінату кальцію $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Для модифікованого пуцоланового цементу СЕМ IV/А(Р) 52,5 R-SR інтенсивність вказаних лінії значно менша, що свідчить про його підвищену корозійну стійкість в умовах магнезіальної корозії (рис. 4.22, б).

Характерними властивостями лужноактивованого сульфатостійкого пуцоланового цементу є висока швидкість тверднення, підвищена стійкість до хімічної корозії та менше тепловиділення під час монолітного бетонування. Завдяки специфічній пуцолановій добавці - суперцеоліту, даний цемент відрізняється від цементів типів СЕМ I 42,5 R та СЕМ II/А-S 42,5 R меншим водовідділенням, що надає йому переваги. Використання модифікованих лужно-сульфатноактивованих цементів з пуцоланою, отриманих на основі алюмосилікатів природного і техногенного походження, відкриває нові можливості в напрямку підвищення корозійної стійкості залізобетонних конструкцій.

4.4. Низькоенергоємні лужноактивовані багатокомпонентні цементи

Однією із найважливіших проблем реконструкції старовинної забудови міст є відновлення декоративних архітектурних частин і фасадів будівель.

Відомим в'яжучим для реставрації та оздоблення будівель є романцемент. Встановлено, що романцемент відноситься до декоративних в'яжучих (коефіцієнт відбиття за ступенем білизни становить 60%). Хімічний склад романцементу складає відповідно 51,1 мас.% CaO; 33,0 мас.% SiO₂; 8,54 мас.% Al₂O₃; 2,34 мас.% Fe₂O₃; 2,01 мас.% MgO; 1,33 мас.% K₂O; 0,4 мас.% Na₂O; 0,87 мас.% SO₃. Методом лазерної гранулометрії встановлено, що для романцементу ($S_{\text{пит.}}=800 \text{ м}^2/\text{кг}$; $A_{008}=4,0\%$) вміст фракцій Ø1; Ø10; Ø20 і Ø60 мкм становить відповідно 14,5; 48,7; 59,4 і 88,3 %, а розмір зерен D10; D50 і D90 відповідає 0,79; 11,8 і 69,61 мкм. На основі даних гранулометричного аналізу розраховано диференційний коефіцієнт поверхневої активності (K_{isa}), який показує внесок кожного розміру частинок в загальну поверхню цементної системи. Так, у розвиток питомої поверхні визначальним є внесок дрібних фракцій і максимальне значення $K_{\text{isa}}^{\text{макс}}=10,0 \text{ мкм}^{-1} \text{ об.}\%$ досягається для фракції 0,6 мкм, в той час як для фракції 42,0 мкм з максимальним вмістом частинок (2,8 мас. %) K_{isa} складає всього $0,43 \text{ мкм}^{-1} \text{ об.}\%$. Висока дисперсність таких частинок в значній мірі визначає їх поверхневу енергію та призводить до значної водопотреби в'яжучого.

Калориметричним аналізом встановлено, що романцемент характеризується коротким індукційним періодом ($\tau=12 \text{ хв}$) та низькою теплотою гідратації (29,8 Дж/г). Високореакційні фази типу CA, C₁₂A₇ визначають швидке тужавіння та міцність на ранніх стадіях, а з віком тверднення приріст міцності відбувається за рахунок гідратації белітової фази. При цьому початок та кінець тужавіння романцементу (НГТ=0,40) становить відповідно 3 і 8 хв, а міцність каменю через 1; 3; 7 та 28 діб тверднення складає 4,9; 6,1; 7,6 та 20,8 МПа. Для цементно-піщаного розчину на основі романцементу (Ц:П=1:3; РК=115 мм; В/Ц=1,0) досягається марка за міцністю М100.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, на дифрактограмах негідратованого романцементу (рис. 4.23, а) крім ліній основних клінкерних мінералів проявляються додатково лінії геленіту ($d/n=0,285$; $0,176 \text{ нм}$),

кальциту ($d/n=0,303; 0,277; 0,208; 1,912$ нм) та кварцу ($d/n=0,424; 0,334; 0,249; 0,228$ нм). При цьому вміст SiO_2 та CaCO_3 становить відповідно 10 та 25 мас. %, що свідчить про неповний характер протікання реакцій твердофазового синтезу клінкерних мінералів романцементу. Через 28 діб гідратації на дифрактограмах додатково фіксуються лінії гідрокарбоалюмінату кальцію $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0,761; 0,380$ нм), а лінії портландиту практично відсутні. Ступінь гідратації белітової фази романцементу через 28 діб становить 71,0 %.

Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що для романцементного каменю характерна структура з великою кількістю капілярних пор. В романцементному камені розвивається магістральна усадочна тріщина шириною розкриття 3,31 мкм, що утворюється внаслідок об'єднання закритих лускоподібних субмікроскопічних мікротріщин в кристалоагрегатах і між ними (рис. 4.23, б).

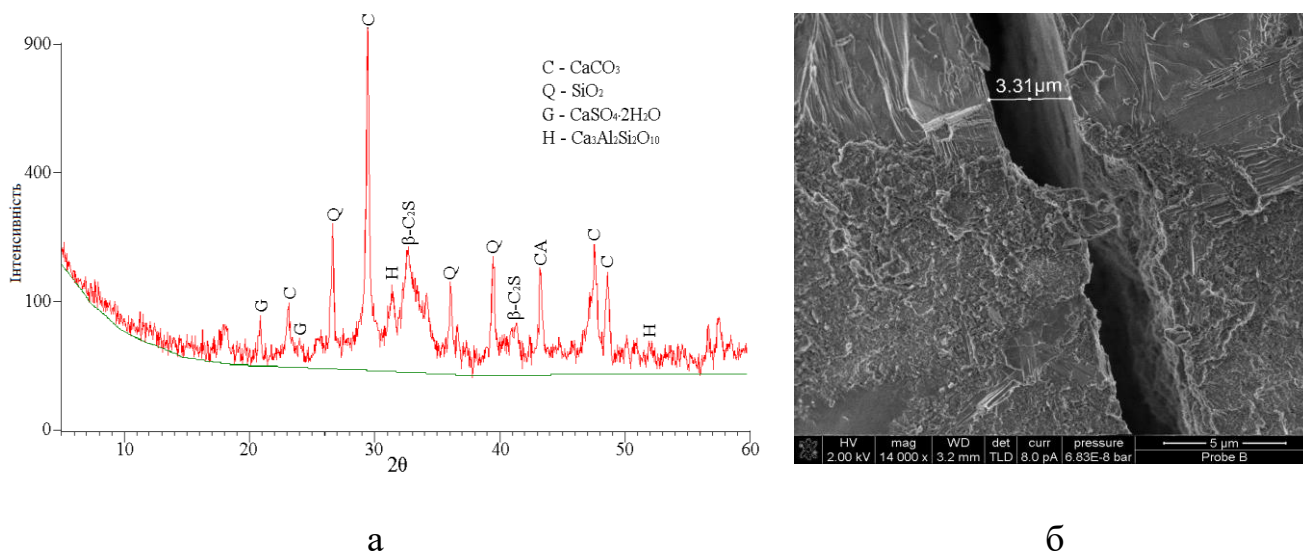


Рисунок 4.23 – Дифрактограма негідратового романцементу (а) та усадочна тріщина романцементного каменю (б)

Отже, особливості хіміко-мінералогічного складу та висока дисперсність романцементу визначають суттєве зростання його водопотреби, що призводить до підвищення пористості штучного каменю, утворення різного роду тріщин і можливих відшарувань штукатурок. Тому виникає

необхідність розроблення аналога романцементу за хімічним складом – декоративного в'язучого з відповідними фізико-механічними властивостями.

Аналізом хімічних складів різних типів декоративних цементів показано (рис. 4.24), що основними їх компонентами є такі оксиди, як CaO , SiO_2 , Al_2O_3 та Fe_2O_3 . Для білого портландцементу вміст головного компоненту CaO становить 70,5 мас.%, а для романцементу та белітового цементу спостерігається закономірне зниження вмісту CaO до 52,9 та 53,0 мас.%, водночас вміст SiO_2 та Al_2O_3 в романцементі зростає в 1,7 та 2,1 рази порівняно з білим портландцементом СЕМ І 52,5 N і становить відповідно 31,0 і 8,4 мас.%. На основі поєднання білого портландцементу та мінеральних добавок різних типів запроектовано усереднений хімічний склад декоративного багатокомпонентного цементу, мас.%: CaO – 49,3; SiO_2 – 28,9; Al_2O_3 – 8,2; Fe_2O_3 – 0,64.

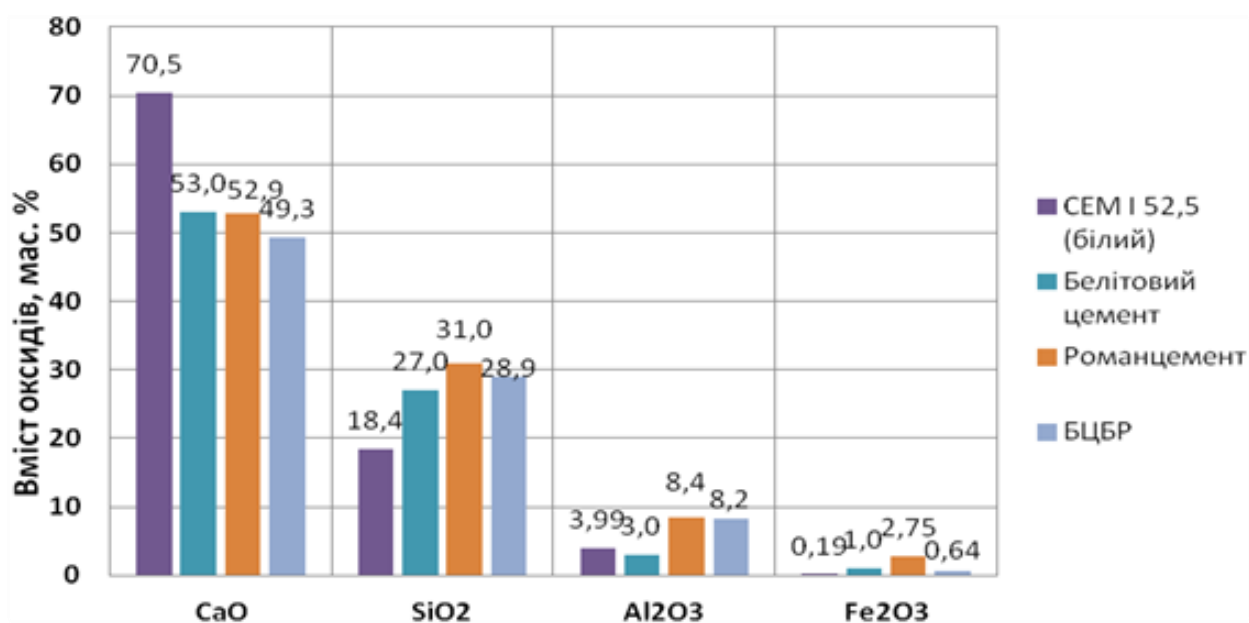


Рисунок 4.24 – Вміст основних оксидів декоративних цементів

Декоративні багатокомпонентні цементи для будівельних розчинів (БЦБР) одержували шляхом сухого змішування білого портландцементу СЕМ І 52,5 N або портландцементів ПрАТ "Івано-Франківськцемент", активних мінеральних добавок світлих відтінків (метакаолін, цеоліт, кремнезем), карбонатного мікронаповнювача та ін. в різних співвідношеннях [88]. Для

підвищення ранньої міцності багатокомпонентних цементів застосовано лужно-сульфатний активатор тверднення Na_2SO_4 . Вид і природа мінеральних добавок та наповнювачів має суттєвий вплив на кінетику тверднення та міцність багатокомпонентних цементних систем. При переході до цементів з підвищеним вмістом активних мінеральних добавок спостерігається закономірне сповільнення процесів їх раннього структуроутворення і зниження міцності [55-57].

Результати досліджень міцнісних характеристик свідчать (табл. 4.5), що для змішаного цементу (40 мас.% білого портландцементу СЕМ І 52,5 N+15 мас. % метакнолін+45 мас. % вапняк) при В/Ц=0,43, границя міцності на стиск через 2, 7 та 28 діб становить відповідно 6,4; 10,6 та 20,9 МПа. При використанні мармурового борошна ($S_{\text{пит}}=720 \text{ м}^2/\text{кг}$), границя міцності на стиск через 2; 7 та 28 діб тверднення зростає і становить відповідно 7,2; 11,6 та 22,9 МПа. Введення до складу БЦБР 15 мас. % кремнезему та 30 мас. % суперцеоліту, призводить до збільшення водо-цементного відношення (В/Ц=0,45) та зменшення міцності на стиск через 28 діб тверднення на 6 % порівняно зі складом без добавок. При збільшенні вмісту метакноліну до 30 мас. % в складі БЦБР водопотреба зростає до В/Ц=0,50, а міцність на стиск збільшується до 22-23 МПа. Зменшення вмісту клінкерної складової багатокомпонентного цементу до 30 мас.%, призводить до закономірного зниження міцності у всі терміни тверднення.

Для підвищення ефективності декоративних цементів в їх складах застосовують хімічні модифікатори - суперпластифікатори сульфонафталінформальдегідного типу (СНФ). Введення до БЦБР 1,5 мас.% СНФ дозволяє зменшити В/Ц від 0,49 до 0,39, при цьому границя міцності на стиск через 2; 7 і 28 діб тверднення збільшується відповідно на 12,7; 15,1 та 15,4 %, порівняно зі складом без хімічних добавок. При застосуванні 1,0 мас. % Na_2SO_4 в складі БЦБР В/Ц=0,39 границя міцності на стиск через 28 діб тверднення досягає 30,8 МПа.

Таблиця 4.5

Фізико-механічні властивості декоративних багатокомпонентних цементів

(Ц:П=1:3; РК=113-115 мм)

Склад цементу, мас. %							Вміст добавок, мас. %		В/Ц	Границя міцності на стиск МПа, у віці, діб		
СЕМ І 52,5 N	Кремне- зем	Цеоліт	Мета- каолін	Вапняк	Марму- рове борошно	Гіпс	СНФ	Na ₂ SO ₄		2	7	28
100	-	-	-	-	-	-	-	-	0,39	28,1	39,2	52,6
40	-	-	15	45	-	-	-	-	0,43	6,4	10,6	20,9
40	-	-	15	-	45	-	-	-	0,43	7,2	11,6	22,9
40	15	30	-	-	15	-	-	-	0,45	6,0	14,7	21,5
40	-	20	25	-	15	-	-	-	0,50	6,5	16,5	22,6
40	15	-	30	-	15	-	-	-	0,50	7,0	16,5	22,8
40	15	-	25	-	15	5	-	-	0,49	7,1	19,2	26,7
40	15	-	25	-	15	5	1,5	1,0	0,39	8,0	22,1	30,8
30	20	-	30	-	15	5	1,5	-	0,40	6,6	16,0	20,6
30	20	-	30	-	15	5	1,5	1,0	0,41	7,2	17,6	22,1

Оптимізовані склади лужноактивованих декоративних багатокомпонентних цементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок та наповнювачів ($K_f=0,30$) відповідають в'язучим типу БЦБР 200, БЦБР 300 і БЦБР 350 (табл. 4.6). Для декоративного багатокомпонентного цементу коефіцієнт відбиття складає 71%, що дозволяє його віднести за ступенем близьки до 3 сорту (ДСТУ Б В.2.7-257:2011). Коефіцієнт водовідділення (об'ємний) лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200 становить 21,5 %, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-124-2004.

Таблиця 4.6

Фізико-механічні властивості лужноактивованих декоративних цементів

Тип цементу	$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	A_{008} , мас. %	НГТ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
				поч.	кін.	2	7	28
БЦБР 200	820	0,8	33,0	3-20	4-10	8,6	17,3	26,8
БЦБР 300	840	0,6	34,0	3-40	4-50	6,2	23,0	30,1
БЦБР 350	850	0,5	34,0	3-30	4-50	7,2	32,9	36,9

Згідно з даними гранулометричного аналізу для лужноактивованого декоративного цементу БЦБР 200 ($S_{\text{пит}}=820$ м²/кг) вміст фракцій Ø1; Ø10; Ø20 і Ø60 мкм становить відповідно 8,0; 36,8; 52,2; 76,9 %, а розмір зерен D10; D50 і D90 відповідає 1,32; 18,86; 111,0 мкм. Максимум на диференційній кривій розподілу зерен відповідає розміру 34 мкм. Максимальне значення $K_{\text{isa}}^{\text{макс}}=5,0$ мкм⁻¹ об.% досягається для фракції 0,6 мкм, а для фракції 5 мкм цей коефіцієнт у 5 разів менший і при подальшому зростанні розміру частинок суттєво зменшується. Характерно, що частинки розміром до 10 мкм складають всього 35 мас.%, а їх вклад в питому поверхню перевищує 90%, при цьому основний внесок у розвиток питомої поверхні вносять частинки розміром до 3 мкм.

Дослідженнями термокінетичних характеристик декоративних цементів (рис. 4.25, а) показано, що для білого портландцементу перший екзоефект проявляється через 6 хв і становить 31,1 кал/(г·год). Індукційний період становить 1,25 год. Через 5,5 год спостерігається другий екзоефект, а через 9,5 год – третій, який становить 22,2 кал/(г·год). Теплота гідратації білого портландцементу протягом 48 год складає 288,9 Дж/г. Показник тепловиділення при твердненні лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу (рис. 4.25, б) знижується в 2 рази (148,9 Дж/г) внаслідок зменшення частки клінкеру до 30 мас.% та адсорбції пластифікатора на поверхні переважно гідратних новоутворень.

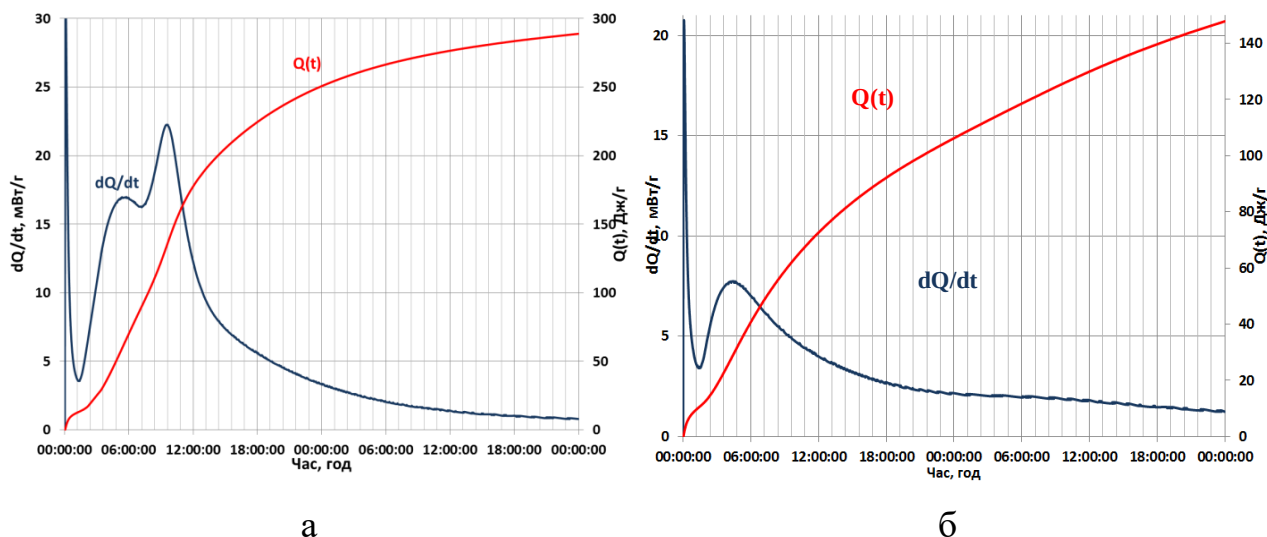


Рисунок 4.25 – Кінетика тепловиділення при гідратації білого (а) та лужноактивованого декоративного цементу (б)

Лужноактивований декоративний багатокомпонентний цемент БЦБР 200 з добавкою СНФ при В/Ц=0,39 характеризується розпливом стандартного конуса РК=140 мм (ДСТУ Б В.2.7-187:2009), що дозволяє віднести його до пластифікованих ДСТУ Б В.2.7-46:2010. За рахунок водоредукуючого ефекту забезпечується приріст ранньої міцності ($R_c^2/R_c^{28}=0,31$) та досягається задана активність в'язучого $R_{c28}=23,5$ МПа. При випробуванні згідно з EN 196 (В/Ц=0,50) пластифікуючий ефект складає $\Delta РК=30,6\%$, а міцність через 7 та

28 діб за рахунок водоредукуючого ефекту ($\Delta V/C=8\%$) підвищується і становить відповідно 15,5 та 27,5 МПа [221].

Методом ртутної порометрії встановлено, що в камені на основі лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200 найбільший об'єм ($0,237 \text{ см}^3/\text{г}$) займають пори розміром $0,013 \text{ мкм}$. Згідно з даними кількісного рентгенофазового аналізу (рис. 4.26, а, б) за методом внутрішнього стандарту (еталонна речовина ZnO), негідратований цемент БЦБР 200 характеризується вмістом клінкерних мінералів, мас. %: C_3S – 14,8; C_2S – 5,8; C_3A – 1,9; C_4AF – 0,5, а також кальцитом (29,2 мас. %), кварцом (6,8 мас. %) та гіпсом (4,8 мас. %), при цьому вміст аморфної фази складає 35,5 мас. %. Методом термічного аналізу встановлено, що в камені розрахункове значення кількості CaCO_3 становить 19,31 %, при цьому в.п.п. складають 32,5 мас.%, з них вміст адсорбційної та кристалізаційної води – 20 мас. %.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що для цементного каменю на основі лужноактивованого БЦБР 200 характерна щільна структура, що утворена рентгеноаморфною С-S-H-фазою, армованою кристалами еtringіту, а також включеннями зерен кварцу та кальциту (рис. 4.27, а, б). Згідно даних мікрозондового рентгеноспектрального аналізу у відкритій порі фіксуються поодинокі гексагональні пластинки портландиту в загальній масі фази С-S-H, а в міжпоровому просторі топохімічним способом кристалізується еtringіт у вигляді дрібних голкоподібних кристалів розміром $0,5\text{-}1,5 \text{ мкм}$, що сприяє синтезу міцності каменю за рахунок його ущільнення (рис. 4.27, д, е). Дрібнодисперсні зерна кварцу та кальциту в масі С-S-H-фази дозволяють зменшити деформації усадки декоративного в'язучого. В ранній період тверднення формування мікроструктури каменю на основі БЦБР 200 визначає процес гідратації алітової фази білого портландцементу. Через 28 діб тверднення в такому цементному камені кількість мінералів C_3S і C_2S зменшується відповідно до 1,3 та 3,0 мас. %.

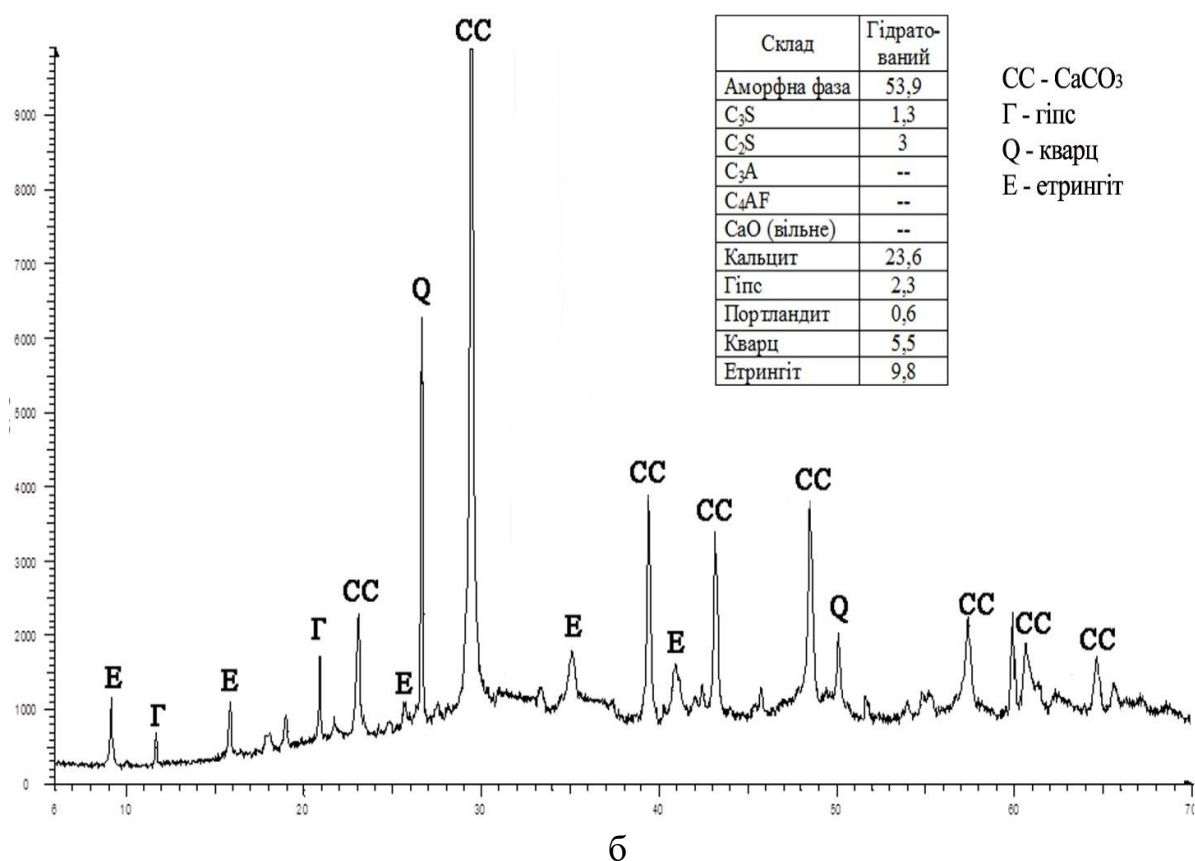
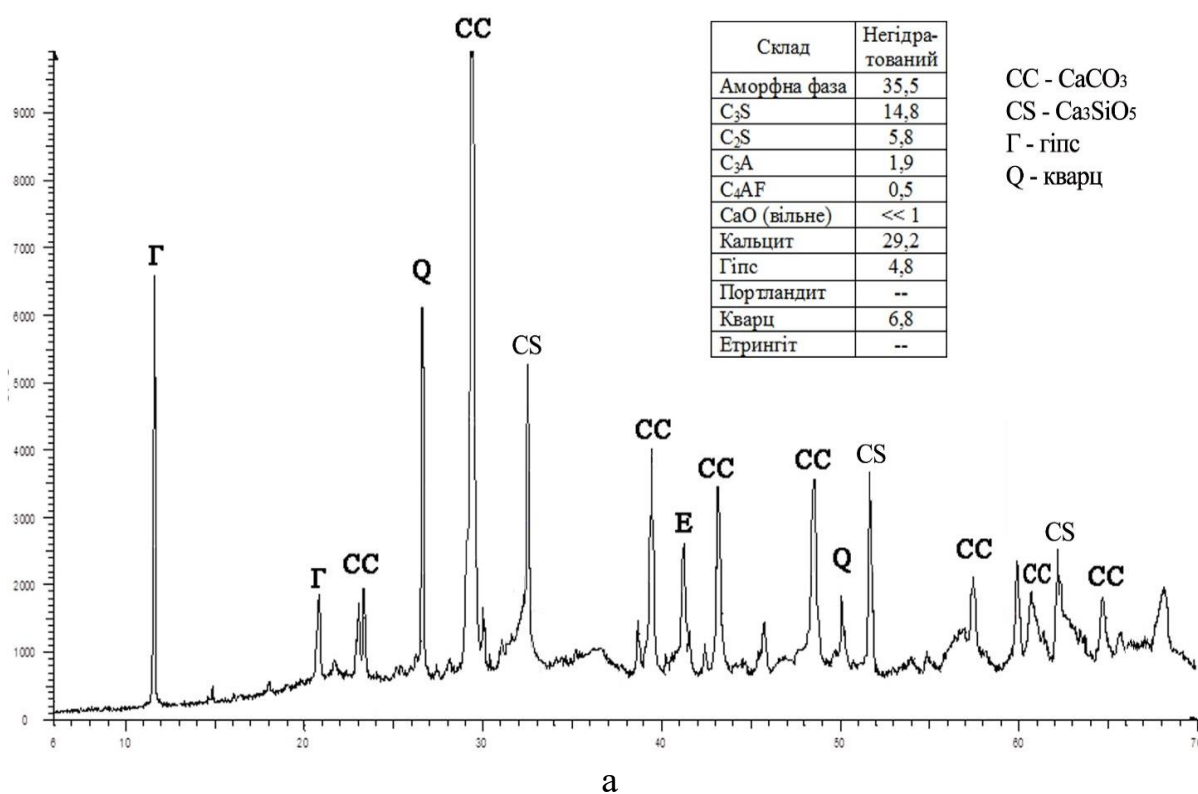


Рисунок 4.26 – Дифрактограми негідратованого (а) та гідратованого 28 діб (б) лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу

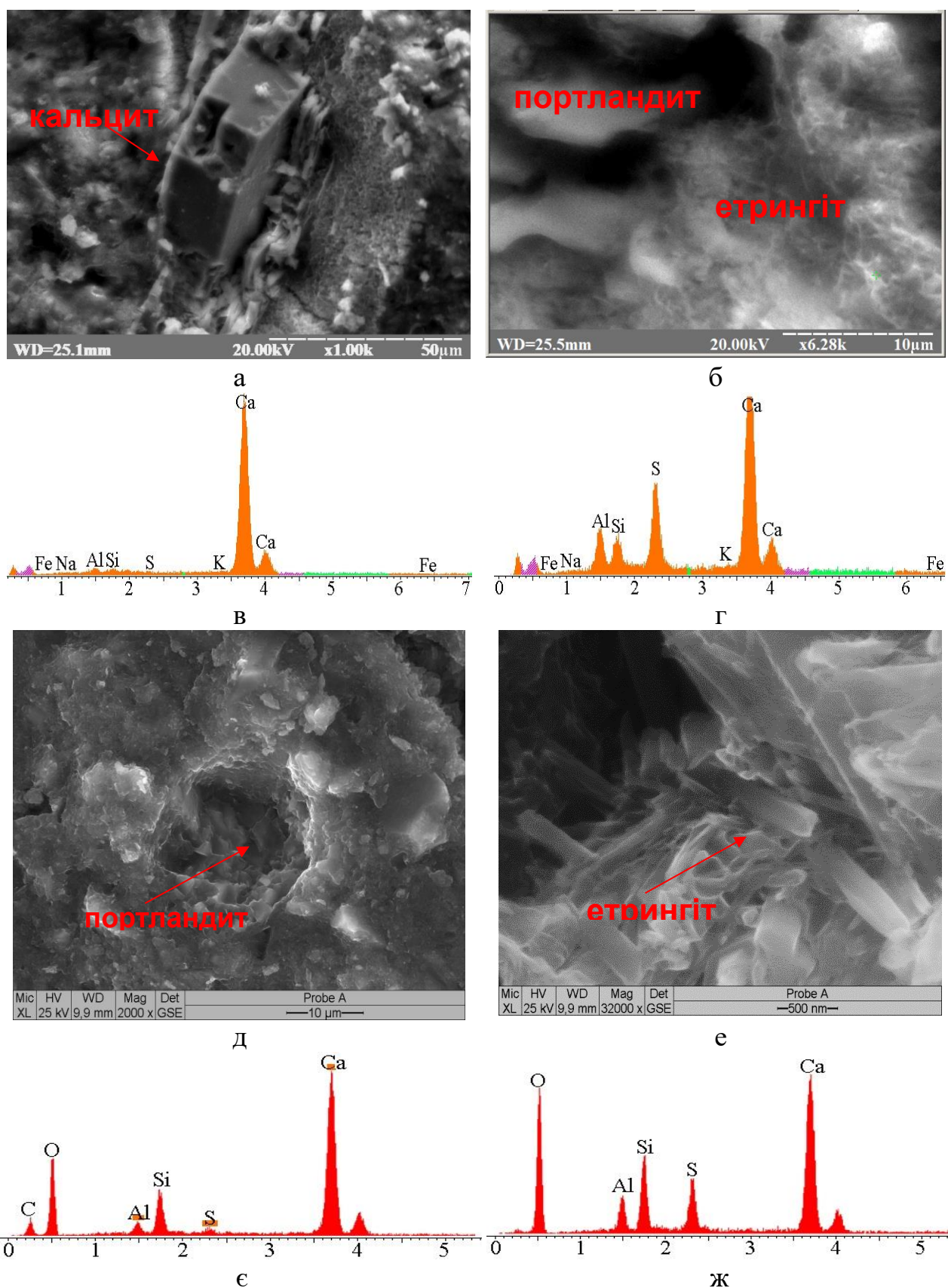


Рисунок 4.27 – Електронні мікрофотографії (а, б, д, е) та спектри рентгенівського характеристичного випромінювання (в, г, є, ж) з поверхні сколу лужноактивованого декоративного цементного каменю

Таким чином, комплекс проведених досліджень дозволяє обґрунтувати можливість одержання лужноактивованих декоративних багатокомпонентних цементів, які за своїм хімічним складом є максимально наближеними до романцементу за рахунок системного поєднання білого портландцементу, тонкодисперсних мінеральних добавок та наповнювачів, встановлено їх оптимальне співвідношення, що забезпечує направлене формування щільної мікроструктури цементного каменю підвищеної довговічності.

Висновки до розділу

1. Розроблено лужно-сульфатноактивовані композиційні цементи з високою ранньою міцністю, одержання яких базується на принципах композиційної побудови екоєфективних цементуючих систем, що займають проміжне місце між традиційними портландцементами і лужними цementsами. Технологічна оптимізація речовинного та гранулометричного складів основних компонентів портландцементів загальнобудівельного призначення в поєднанні з лужно-сульфатним активатором та суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу забезпечує у «стиснутих» умовах направлене керування процесами раннього структуроутворення саме високодисперсної фракції (20...25 мас.%) основних складників з розмірами частинок до 10 мкм з підвищеною поверхневою енергією ($K_{isa}=2,0...5,2 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$); при цьому невелика кількість (2,0...2,5 мас.%) сульфату натрію забезпечує значне прискорення процесів гідролізу алітової фази, формування раннього еtringіту та утворення гідросилікатів кальцію різної основності, а також лужних та змішаних лужно-лужноземельних гідроалюмосилікатів у цементному камені.

2. Методом калориметричного аналізу виявлено вплив модифікаторів на процеси раннього структуроутворення композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R і за результатами порівняльних досліджень встановлено, що для композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R індукційний період триває 3,3 год, основний температурний максимум досягається через

13,2 год при $\Delta t_{\max}=2,4$ год. Суперпластифікатор полікарбоксилатного типу призводить до збільшення індукційного періоду в 2,5 рази. Натрію сульфат значно прискорює процес гідратації – індукційний період пришвидшується до 3,1 год, а основний температурний максимум досягається через 11,7 год, що свідчить про визначальний вплив лужно-сульфатного активатора Na_2SO_4 як ефективного інтенсифікатора початкових гідратаційних процесів модифікованих композиційних портландцементів СЕМ II/В-М.

3. Розроблено лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення. Встановлено, що лужно-сульфатноактивований композиційний портландцемент з вмістом 2,0 мас.% Na_2SO_4 (В/Ц = 0,50, РК = 170 мм) характеризується прискореним набиранням ранньої міцності (через 2 доби тверднення міцність збільшується на 30% порівняно з СЕМ II/В-М без добавок). Введення комплексного модифікатора (2,0 мас.% Na_2SO_4 + 1,0 мас.% РСЕ) при РК = 170 мм, В/Ц = 0,40 забезпечує збільшення міцності – через 2 доби в 1,5 рази (24,5 МПа), через 7 діб у 1,36 рази (39,2 МПа), через 28 діб - у 1,33 рази (46,9 МПа). За рахунок лужно-сульфатної активації та модифікування ефірами полікарбоксилату композиційний портландцемент СЕМ II/В-М 32,5 R досягає вищого класу міцності на стиск (42,5 R), включаючи ранню міцність, і за властивостями може відповідати чистоклінкерному портландцементу СЕМ I 42,5 R. Розроблено клінкер-ефективний композиційний цемент АСЕМ V/A 42,5 R з високою ранньою міцністю ($K_F=0,50$; $R_{ct2}/R_{ct28}=51,5\%$; $R_{ct28}=61,2$ МПа).

4. З використанням нанотехнологічного підходу показано, що нанокремнезем у особливо ранній період гідратації відіграє важливу роль як суперактивна пуцолана ($K_{isa}=761,17$ мкм⁻¹·об.%), яка в лужному середовищі разом з алюмінатними фазами служить структуроутворюючим компонентом для формування цеолітоподібних гідралюмосилікатів натрію N-A-S-H. Композиція на основі СЕМ II/В-М 32,5 R з комплексною добавкою поліфункціональної дії (2,0 мас.% Na_2SO_4 + 1,0 мас.% РСЕ + 3,0 мас.% нано-

SiO₂) забезпечує значне підвищення особливо ранньої міцності, а саме через 10 год – у 25 раз ($R_c=2,5$ МПа), через 24 год – у 4,6 рази ($R_c=17,6$ МПа); через 2 доби міцність на стиск зростає в 2,4 рази ($R_{c2}=37,2$ МПа), а стандартна міцність - досягає $R_{c28}=68,7$ МПа; через 180 і 360 діб міцність зростає до 76,3 та 80,9 МПа. За рахунок поєднання фізичного та хімічного підходів шляхом використання лужно-сульфатного активатора, полікарбоксилатного суперпластифікатора та нанокремнезему одержано особливошвидко-тверднучі ($R_{c1}/R_{c28}=44,9\%$; $R_{c2}/R_{c28}=96,2\%$) високоміцні портландцементні композиції.

5. Методом ртутної порометрії встановлено, що для СЕМ II/B-M найбільший об'єм ($V=0,20$ см³/г) займають пори діаметром 0,050-0,070 мкм. Лужноактивованій композиційний портландцемент з нано-SiO₂ характеризується більшою (в 1,8-2,0 рази) кількістю нанопор діаметром 0,006-0,01 мкм, які займають об'єм $V=0,056-0,020$ см³/г. Згідно з даними термогравіметрії, для цементного каменю з добавкою Na₂SO₄+PCE+нано-SiO₂ через 1 добу тверднення втрати маси в інтервалі температур до 400 °С зростають на 3,5%, що свідчить про утворення більшої кількості C-S-H-фаз, які ущільнюють мікроструктуру цементного каменю. Встановлено, що за рахунок синергетичного поєднання нано-SiO₂ з лужним активатором (Na₂SO₄) та PCE забезпечується можливість для компенсації сповільненої кінетики тверднення композиційних портландцементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок.

6. Розроблено швидкотверднучі цементуючі композиції пуцоланової дії на основі сульфатостійкого цементу з пуцоланою СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR (клінкер-фактор – 0,78, $S_{пит}=460$ м²/кг), одержаних за технологією роздільного помелу шляхом змішування СЕМ I з суперцеолітом. Встановлено, що при введенні лужного наноконкомпозиту 2,0 мас.% N-C-S-H та 1,0 мас.% PCE при водоредуруючому ефекті ($\Delta B/C=30\%$, РК=192 мм), міцність на стиск через 1; 2; 28 та 180 діб тверднення зростає відповідно до 36,2; 51,2; 80,2 і 105,2 МПа. Додаткове введення високоалюмінатної золи винесення в більш повній мірі дозволяє реалізувати механізм лужної активації з використанням

нанокомпозиту N-C-S-H-PCE. При цьому водоредукуючий ефект зростає ($\Delta B/C=40\%$, $RK=190$ мм), міцність на стиск у ранній період тверднення збільшується до $R_{c1}=43,1$ МПа та $R_{c2}=62,7$ МПа, а через 28 і 180 діб досягає значень 97,2 та 120,6 МПа. Згідно з ДСТУ Б EN 196-1 наномодифікована лужноактивована пуцоланова композиція АСЕМ IV/A (P) 52,5 R-SR характеризується підвищеною ранньою міцністю ($R_{ct1}/R_{ct28}=61,9\%$; $R_{ct2}/R_{ct28}=90,1\%$) і належить до надшвидкотверднучих та високоміцних.

7. Випробуваннями пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR в умовах сульфатного та магнезійного середовищ згідно ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 встановлено, що значення коефіцієнту корозійної стійкості K_c через 90, 180, 365 діб складають 1,95; 1,62; 1,35 та 1,18; 1,09; 0,96 відповідно, тоді як для зразків на основі СЕМ I коефіцієнт K_c зменшується в 1,1-1,3 рази. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в більш агресивному магнезійному середовищі для цементів СЕМ I та СЕМ IV спостерігаються лінії бруситу $Mg(OH)_2$ та гідромонохлориду алюмінату кальцію $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Для модифікованого пуцоланового цементу СЕМ IV інтенсивність вказаних ліній значно менша, що свідчить про його підвищену корозійну стійкість в умовах магнезійної корозії. Показано, що модифікований пуцолановий цемент АСЕМ IV/A (P) 52,5 R-SR характеризується підвищеною корозійною стійкістю.

8. Розроблено низькоенергоємні лужноактивовані декоративні цементи (клінкер-фактор 0,40-0,30) для реставраційних і оздоблювальних робіт, які є аналогами романцементу. Модифікований цемент БЦБР 200 за рахунок водоредукуючого ефекту забезпечує приріст ранньої міцності ($R_c^2/R_c^{28}=0,31$) та активність в'язучого $R_{c28}=23,5$ МПа. Закономірності структуроутворення лужноактивованих багатокомпонентних цементів визначаються процесами зв'язування $Ca(OH)_2$ активними формами SiO_2 і Al_2O_3 у складі кремнезему та метакаоліну з утворенням гідросилікатів кальцію типу C-S-H(I), гідроалюмінатів та гідросульфоалюмінатів кальцію, що сприяє інтенсифікації процесів тверднення та забезпечує довговічність штучного каменю.

РОЗДІЛ 5. НАНОМОДИФІКОВАНІ ШВИДКОТВЕРДНУЧІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

Бетон, як багатокомпонентний і широкомасштабний композиційний будівельний матеріал, завдяки порівняно низькій ціні, різноманітності застосування, високій довговічності та екологічності, отримав широке застосування в будівництві. Слід відзначити, що портландцементи загальнобудівельного призначення і надалі будуть необхідним матеріалом для виготовлення бетону; при цьому передбачається широке використання мінеральних добавок для зниження клінкерної складової в бетоні, а також розроблення швидкотверднучих і високоміцних бетонів на основі композиційних цементів, проте зменшення вмісту клінкерної складової призводить до зниження швидкості тверднення бетонів [96, 165].

Л. Й. Дворкін, Є. М. Бабич, В. В Житковський. та ін. [17] теоретично та експериментально обґрунтували можливість створення високоміцних швидкотверднучих бетонів на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н шляхом використання ефективних супепластифікаторів і високоактивних мінеральних добавок (мікрокремнезем, метаолін та ін.). Проте в перспективі чистоклінкерний цемент необхідно буде повністю замінити більш складними бінарними, третинними або навіть четвертинними в'язучими [45, 157, 178], що вимагає всесторонньої зміни технології будівельного виробництва шляхом вдосконалення процесів, матеріалів та методів виготовлення бетону.

Авторами [179, 278] представлені напрямки розроблення низьковуглецевих бетонів з ефективним використанням цементуючих матеріалів, які включають наступні ключові етапи: вибір портландцементів високого класу за міцністю та екологічних мінеральних добавок, таких як вапняк, ГДШ, зола-виносаження та ін.; оптимізація водопотреби та цементуючого матеріалу в бетонній суміші, а також об'єму цементного тіста.

На основі експериментальних результатів показано [21, 39, 50, 65, 136, 175, 229, 308], що розроблення швидкотверднучих модифікованих клінкер-ефективних бетонів досягається шляхом використання композиційних цементів та комплексного підходу для проектування їх складів, що поєднує оптимізацію суміші компонентів на різних функціональних рівнях, введення суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу, лужних активаторів та наномодифікаторів.

5.1. Модифіковані клінкер-ефективні бетони на основі лужноактивованих композиційних портландцементів

Значний потенціал зниження емісії CO_2 вже закладений в композиційних портландцементів (для СЕМ II/B-M показник емісії складає близько 500 кг CO_2 /т цементу). Наступним етапом є мінімізація об'ємного вмісту цементу та цементозаміщуючих матеріалів, при цьому технологія виготовлення звичайних бетонів повинна бути модернізована відповідно до принципів одержання високофункціональних бетонів. Основна ідея такого підходу полягає у зменшенні кількості води настільки, щоб забезпечити зниження вмісту таких реакційноздатних компонентів, як клінкер, ГДШ та зола-винесення в бетонній суміші. В той же час, для забезпечення заданої легковкладальності бетонної суміші потрібний достатній вміст цементного тіста та ще надлишкова водопотреба, яка визначається підвищеним вмістом в'язучого та щільністю упаковки зернового складу суміші. Таким чином, пониження вмісту клінкеру в бетоні вимагає високоякісних цементів та витонченої бетонної технології, а при виборі правильного технологічного рішення можливе зниження вмісту клінкеру навіть до 50% [41, 174, 215].

Проектування складу бетону проведено з використанням портландцементів загальнобудівельного призначення, дрібного та крупного

заповнювачів для забезпечення заданої легковкладальності бетонної суміші та необхідних будівельно-технічних властивостей бетону. При цьому заповнювачі для бетонів (дрібний і крупний) за своїми основними властивостями (міцністю, зерновим складом, наявністю шкідливих домішок, морозостійкістю тощо) повинні відповідати вимогам, що наведені в національних нормативних документах на дані матеріали. Слід відзначити, що згідно ДСТУ Б В.2.7-32-95 зерновий склад піску для будівельних робіт знаходиться в межах 0,16...5,0 мм. В той же час, згідно норм ЄС зерновий склад піску складає 0-2 мм, а наступні фракції заповнювачів - відповідно 2-8 та 8-16 мм. В Україні при виготовленні бетонних сумішей часто використовують дуже дрібні піски ($M_k=1,0...1,5$) та крупні заповнювачі фракції 5-20 мм. Як правило, у бетонній суміші відсутні фракції від 2 до 5 мм, що призводить до збільшення міжзернової пористості в бетоні та перевитрати цементу [28, 31]. Тому на практиці виникає потреба порівняти результати випробувань бетонів, запроектованих згідно вітчизняних та європейських стандартів.

Отримання клінкер-ефективних бетонів проведено з використанням технологічно-оптимізованих портландцементів СЕМ І 42,5 R, СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R, СЕМ ІІ/А-Р 42,5 R ПрАТ "Івано-Франківськцемент", які виготовлені на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 60,82; C_2S – 14,62; C_3A – 6,76; C_4AF – 12,32; вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2O_e - 0,8) [16]. Особливий практичний інтерес в технології клінкер-ефективних бетонів визначає застосування композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 R (клінкер-фактор - 0,65).

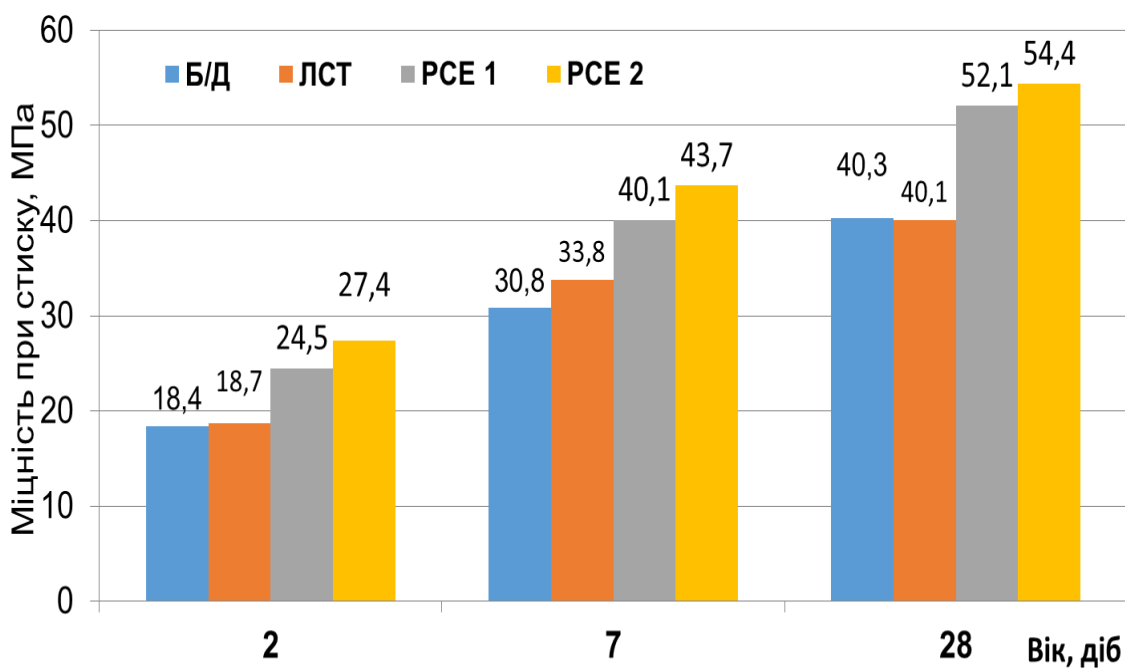
Для виготовлення модифікованих клінкер-ефективних бетонів застосовували кварцові піски Миколаївського ($M_k=1,21$) та Жовківського родовищ ($M_k=1,83$), гранітний щебінь двох фракцій: 2–5 мм та 5–20 мм. Для покращення показників якості бетонних сумішей та бетонів використано лігносульфонати технічні (ЛСТ), полікарбоксилатні суперпластифікатори Sika1020 (PCE-1) та Master Glenium® ACE 430 (PCE-2).

Типовий склад бетонної суміші, запроектований на основі високомарочного портландцементу СЕМ І 42,5 R, характеризувався кількісним співвідношенням компонентів Ц:П:Щ=1:1,81:3,46 (Ц=350 кг, В/Ц=0,61). Добавки суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу РСЕ-1 та РСЕ-2 забезпечують зниження В/Ц на 25...30%, тоді як водоредукуючий ефект лігносульфонатів ЛСТ досягає всього 10%. Як видно з рис. 5.1, а, для бетону з добавками полікарбоксилатів характерним є суттєвий (на 30...35%) приріст міцності на стиск у віці 28 діб порівняно з бетоном з добавкою ЛСТ; при цьому за кінетикою наростання міцності бетони з добавками РСЕ можна віднести до швидкотверднучих ($f_{cm2}/f_{cm28} \geq 0,5$). При цьому клінкер-інтенсивність для бетону без добавок складає 8,25 кг клінкеру/(м³·МПа), а для бетону з добавками РСЕ-1 та РСЕ-2 зменшується до 6,38...6,11 кг клінкеру/(м³·МПа), відповідно СО₂ інтенсивність зменшується від 21,46 до 16,60...15,90 кг СО₂/(м³·МПа).

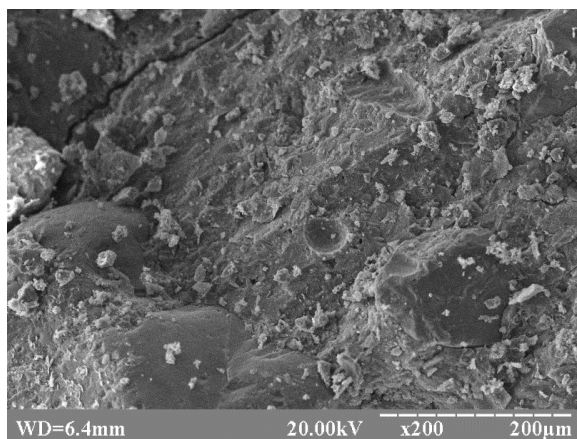
Слід відзначити, що показники клінкер- та СО₂-інтенсивності бетонів як без добавок, так і з добавками РСЕ в 2-3 рази перевищують мінімальні значення для клінкер-ефективних бетонів. Причиною таких низьких показників, окрім підвищених значень В/Ц бетонної суміші, є невідповідність кривої зернового складу бетону, що негативно впливає на його властивості, зокрема може викликати невідповідну легковкладальність бетонної суміші; проблеми з перекачуванням та ущільненням суміші; сегрегацію складників бетонної суміші; підвищену витрату цементу; високий вміст пор у бетоні; пониження параметрів міцності, а також погіршення експлуатаційних властивостей та довговічності бетону [210, 238].

Вплив водопотреби та фракційного складу компонентів вищенаведеного складу бетону наглядно виявляється методом растрової електронної мікроскопії при дослідженні мікроструктури цементуючої матриці поверхні сколу бетону без хімічних добавок. Так, на мікрофотографії (рис. 5.1, б, рівень мезоструктури - x200) спостерігається нібито монолітна структура цементуючої матриці; в той же час, як видно при великому збільшенні (x10000), цементні зерна контактують недостатньо щільно (рис. 5.1, в), що

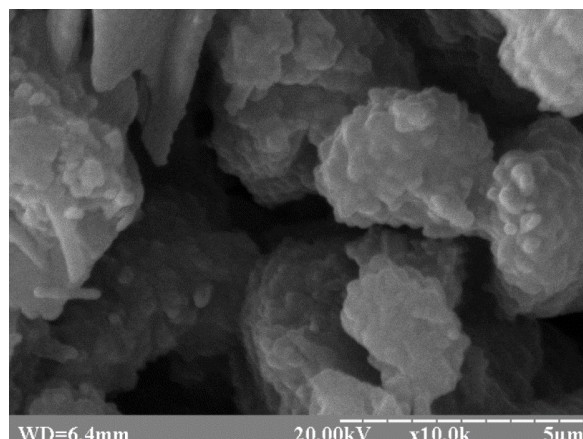
призводить до зростання капілярної пористості. Це свідчить про необхідність забезпечення щільності цементуючої матриці бетону, що досягається згідно вищенаведених принципів одержання клінкер-ефективних бетонів [179].



а



б



в

Рисунок 5.1 – Міцність бетону (а), мезо- (б) та мікроструктура (в) традиційного бетону (В/Ц=0,61) на основі портландцементу СЕМ І 42,5 R

Для підвищення клінкер-ефективності бетону в подальших дослідженнях використано композиційний портландцемент СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 R (клінкер-фактор – 0,65). Підбір складу бетонної суміші проводився з

згідно стандарту PN-B-06250:1988. Визначальним для щільності упаковки зерен є оптимізація гранулометричного складу компонентів, при цьому зерновий склад заповнювачів повинен забезпечити якомога менший вміст цементного тіста.

Результати досліджень поліфракційного зернового складу заповнювачів (пісок Жовківський фракції 0,125–2,0 мм, щебінь фракцій 2–4; 4–8; 8–16 мм), одержані методом сухого просіювання через набір сит згідно EN 933-1:2012-03, дозволяють більш повно оцінити вклад окремих фракцій для проектування кривої необхідного гранулометричного складу товарної бетонної суміші. Ситовим аналізом заповнювачів встановлено, що для піску найбільший вміст фракцій за розрахунком часткових залишків – 29,6 і 54,0 мас.% зосереджено на ситах 0,50 та 0,25 мм, що свідчить про підвищений вміст дрібної фракції. Для щебеню фракцій 2–4 мм максимальний розмір заповнювача на ситах 4,0 і 2,0 мм складає відповідно 69,1 і 24,7 мас.%. При просіюванні щебеню фракції 4–16 мм найбільший вміст зерен складав 30,2 і 61,9 мас.% на ситах 16,0 та 8,0 мм. За результатами розрахунків повних залишків побудовано криву зернового складу суміші заповнювачів. Як видно з рис. 5.2, запроектована крива суміші заповнювачів знаходиться між стандартними кривими в області допустимих зернових складів. В той же час, в області фракцій від 0,30 до 1,70 мм спостерігається незначне відхилення запроектованої кривої суміші від контрольної, що може призвести до деякого збільшення водопотреби суміші для одержання необхідної консистенції.

В цілому, крива зернового складу заповнювачів знаходиться в області задовільного гранулометричного складу, що гарантує відповідну легковкладальність та консистенцію бетонної суміші при якомога найменшій кількості води та цементу (розчинової складової), а також мінімальному вмісту повітря. Згідно [169], при цьому також забезпечується низька проникність бетону та його менша усадка.

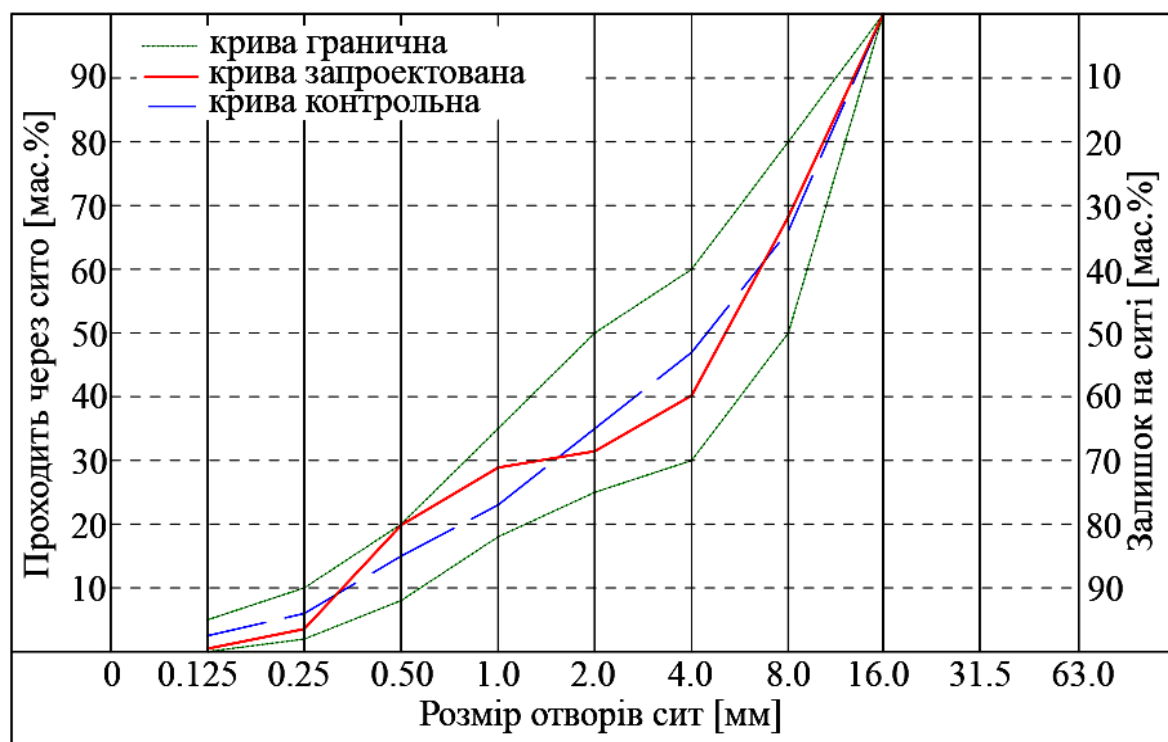


Рисунок 5.2 – Запроектована крива суміші заповнювачів (пісок фракції 0,125–2 мм, щебень фракції 2–4 і 4–16 мм)

На показники якості бетонів у значній мірі впливають такі фактори як зерновий склад заповнювачів та їх питома поверхня, які в значній мірі визначають кількість води, що витрачається на зволоження поверхні зерен. При цьому важливим є також відносний об'єм заповнювачів, який займають зерна. Дані фактори суттєво впливають на легковкладальність бетонної суміші та схильність до розшарування. Так, для базового складу №2 бетону з витратою цементу 370 кг/м^3 (рис. 5.3, а) загальна питома поверхня компонентів становить $159,6 \text{ тис. м}^2$ з розрахунку на 1 м^3 , з цього $92,7 \%$ - відповідає частині цементних зерен, а водо-цементне відношення $В/Ц=0,55$. В той же час, у продукти гідратації цементуючої матриці бетону зв'язується всього 20% води, а решта – випаровується, що призводить до зростання пористості бетону. Як видно з рис. 5.3, б, об'ємне співвідношення вода/цемент складає $1,68$, при цьому середня товщина плівки з молекул H_2O $d=1,3 \text{ мкм}$. Тому створення щільної упаковки компонентів бетону забезпечується за рахунок суттєвого зниження водо-цементного відношення бетонної суміші

шляхом введення вискоєфективних суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу.

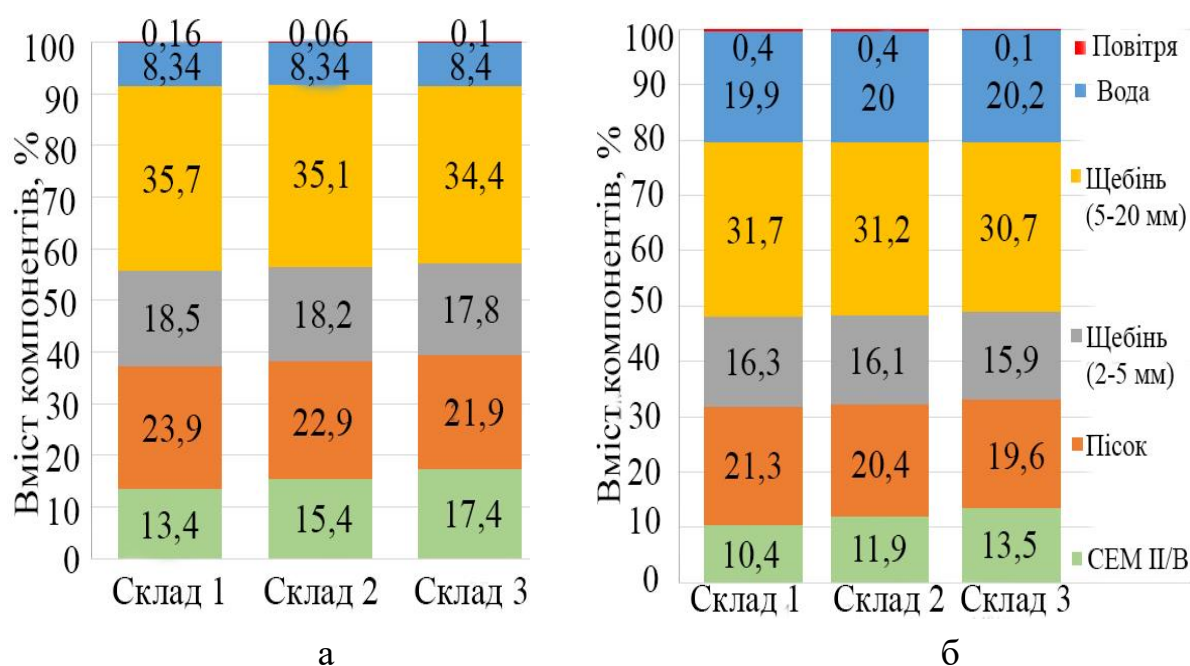


Рисунок 5.3 – Склад бетону на основі портландцементу композиційного СЕМ II/B-M 42,5 R: а – за масою; б – за об'ємом

Для оцінки впливу рецептурних і технологічних факторів було запроєктовано склади бетонних сумішей методом математичного планування експерименту. Експериментальні дослідження впливу витрати композиційного портландцементу СЕМ II/B-M 32,5R та суперпластифікатора РСЕ на показники ранньої міцності, а також ефективність клінкеру в бетоні, виконані відповідно до плану двофакторного трирівневого експерименту. В якості змінних факторів вибрано витрату СЕМ II/B-M 32,5 R ($X_1=320; 370; 420$ кг/м³) і кількість РСЕ ($X_2=0; 0,8; 1,6$ мас.%). В якості лужно-сульфатного активатора до складу цементу вводився сульфат натрію в кількості 2,0 мас.%. У результаті обробки планів та відповідних їм експериментальних даних за методом найменших квадратів отримано рівняння регресії водопотреби (Y_w), міцності на стиск через 1 та 2 доби (Y_{fc1} , Y_{fc2}) та ефективності клінкеру в бетоні (Y_{c2}), що адекватно описують залежність показників, як критеріїв оптимізації системи, від змінних факторів.

$$Y_w = 0,46 - 0,047X_1 - 0,085 X_2 + 0,007 X_1^2 + 0,042 X_2^2 + 0,020 X_{12}^2 \quad (5.1)$$

$$Y_{fc1} = 14,93 + 2,86X_1 + 6,88 X_2 - 0,30 X_1^2 - 3,65 X_2^2 + 1,02 X_{12}^2 \quad (5.2)$$

$$Y_{fc2} = 36,70 + 4,88X_1 + 11,38 X_2 - 2,35 X_1^2 - 6,05 X_2^2 + 2,60 X_{12}^2 \quad (5.3)$$

$$Y_{c2} = 6,43 - 0,05X_1 - 3,80 X_2 + 0,65 X_1^2 + 2,90 X_2^2 - 0,30 X_{12}^2 \quad (5.4)$$

Аналізом отриманих поліноміальних регресійних рівнянь і експериментально-статистичних моделей бетонів встановлено, що при збільшенні витрати лужноактивованого композиційного портландцементу від 320 до 420 кг/м³ для досягнення ОК=16–18 см спостерігається зниження В/Ц від 0,62 до 0,48 (рис. 5.4, а). При цьому бетон характеризується дещо сповільненою швидкістю наростання ранньої міцності (через 1 добу від 3,1 до 5,8 МПа). В той же час, при введенні 1,0–1,5 мас.% РСЕ за рахунок лужної активації та суттєвого водоредукуючого ефекту (34–27 %) міцність модифікованого бетону суттєво збільшується (в 4,6–3,5 рази) і досягає значень 14,4; 18,3 та 21,5 МПа (рис. 5.4, б). Як видно з рис. 5.4, в, через 2 доби тверднення найвищою міцністю ($f_{c2}=47,0$ МПа) характеризується модифікований бетон з витратою цементу 420 кг/м³ і РСЕ – 1,6 мас. %.

Слід відзначити, що найбільший приріст міцності (в 1,8–2,0 рази) спостерігається для модифікованого бетону при збільшенні витрати цементу від 320 до 380 кг/м³ та РСЕ – від 0,2 до 1,0 мас.%, в той час як найменший приріст міцності (в 1,1–1,2 рази) при витраті цементу від 380 до 420 кг/м³ та РСЕ – від 1,2 до 1,6 мас.%. Розрахунками клінкер-ефективності бетону встановлено, що при збільшенні міцності бетону на основі СЕМ II/В-М питома витрата клінкеру на одиницю міцності через 2 доби зменшується в 3,75 рази – від 15 до 4 кг/(м³·МПа) (рис. 5.4, г), а через 28 діб складає 3,5...3,1 кг/м³·МПа. Найвищі значення міцності у віці 28 діб ($f_{cm28}=80,0$ МПа) досягаються для модифікованого бетону з витратою цементу Ц=420 кг/м³ та суперпластифікатора 1,6 мас. % РСЕ (рис. 5.4, д). При цьому для модифікованого бетону питома витрата клінкеру на одиницю міцності через 28 діб зменшується до 4,5...3,0 кг/(м³·МПа) (рис. 5, е), а CO₂-інтенсивність складає 3,9... 2,6 кг CO₂/(м³ · МПа).

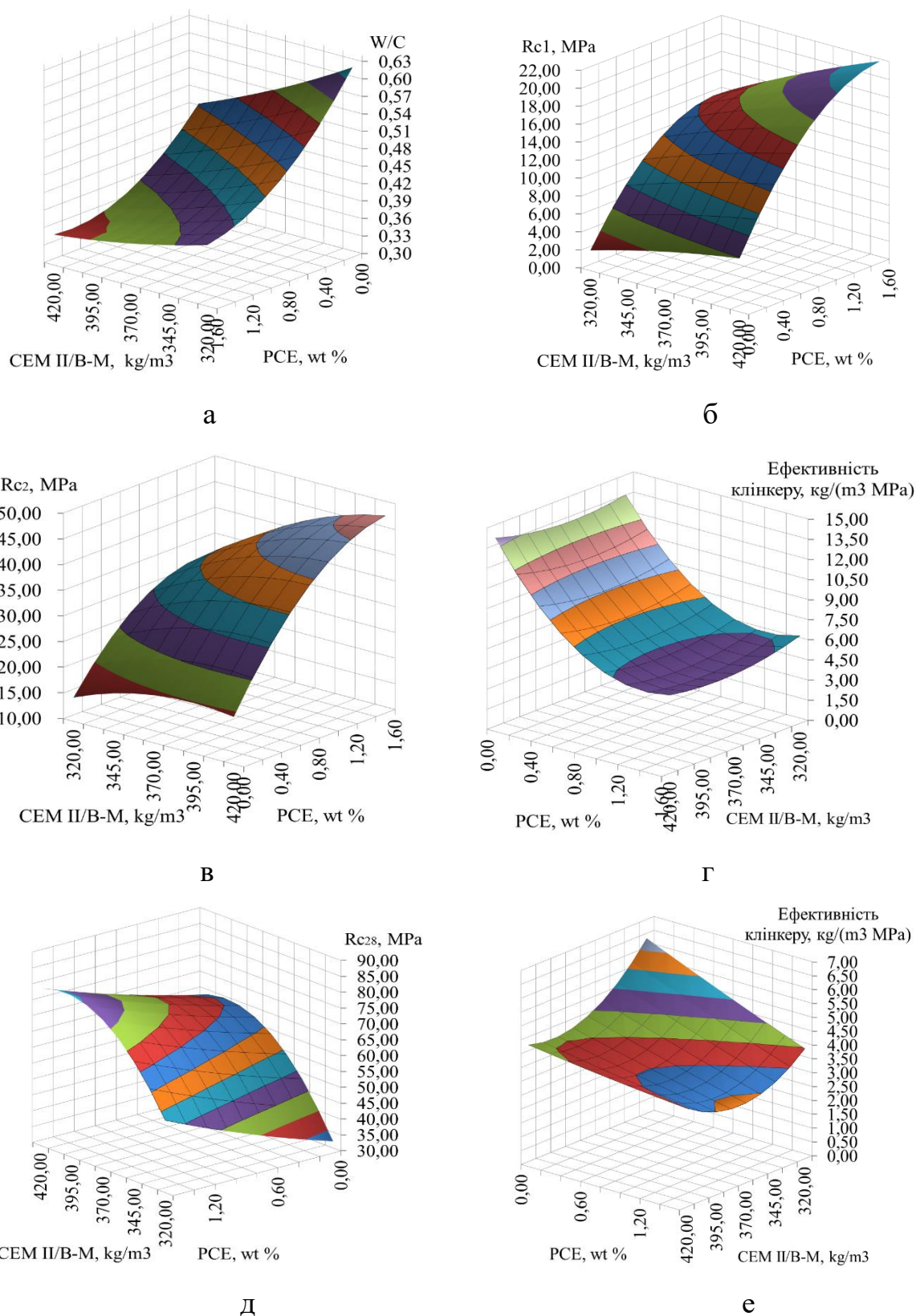


Рисунок 5.4 – Поверхні відгуку клінкер-ефективного бетону: а – водо-цементне відношення, б – міцність через 1 добу, в - міцність через 2 доби, г – клінкер-інтенсивність у віці 2 доби, д – міцність через 28 діб, е – клінкер-інтенсивність у віці 28 діб

Виходячи з цих результатів, можна констатувати наявність закономірності, що пов'язана з одночасним впливом показника ефективності клінкеру в бетоні на його технічні та екологічні показники [175]. На основі графічної інтерпретації математичних моделей встановлено, що найбільший приріст міцності бетону знаходиться в області витрати портландцементу 350...380 кг/м³ та кількості РСЕ – 0,8...1,2 мас.%. При цьому клінкер-ефективні модифіковані бетони класів С25/30...С35/45 за оцінкою питомої міцності характеризуються середнім її наростанням ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,32...0,39$).

Можливість широкого використання лужноактивованих композиційних портландцементів у технології будівельного виробництва в значній мірі визначається технологічними властивостями бетонних сумішей та будівельно-технічними властивостями бетону [145, 279]. Для одержання бетонних сумішей необхідної легковкладальності та життєздатності до складів бетону на основі лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ II/В-М 42,5 R вводили комплексну хімічну добавку (КХД): 0,3 мас.% ЛСТ + 1,0 мас.% РСЕ. Встановлено, що для бетонних сумішей ($\rho=380$ кг/м³) при введенні 1,25 мас.% РСЕ та 1,30 мас.% КХД марка за рухливістю Р4 (ОК=160-170 мм) досягається при В/Ц=0,38 та 0,42 відповідно; вміст захопленого повітря складає 2,5 і 3,5 %. Для бетонної суміші, модифікованої РСЕ, рухливість починає втрачатися вже через 40 хв і супроводжується стрімким її зменшенням – марка за осадкою конуса змінюється від Р4 до Р3 через 70 хв. В той же час, при введенні КХД життєздатність бетонної суміші відтягується до 160 хв. Бетонна суміш, модифікована РСЕ (марка за легковкладальністю Р4), характеризується водовідділенням - 0,7 % та розчиновідділенням – 1,0 %; при модифікуванні суміші КХД показник водовідділення зменшується до 0,6%, розчиновідділення складає 1,0%, що відповідає ДСТУ Б В.2.7-96-2000 щодо показників розшаровуваності. Разом з тим, при використанні КХД спостерігається деяке сповільнення ранньої ($f_{cm2}=15,2$ МПа) та проектної ($f_{cm28}=46,5$ МПа) міцностей та одержується

бетон класу С30/35. Через 180 та 365 діб тверднення міцність бетону досягає значень 65,3 та 85,8 МПа.

Дослідженнями параметрів пористої структури бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу, визначених за кінетикою водопоглинання (ДСТУ Б В. 2.7-170:2008) показано, що найбільший середній розмір пор ($\lambda_1=4,2$) і найменша однорідність пор за розмірами ($\alpha=0,38$) характерна для бетону без добавок (табл. 5.1). Введення модифікаторів забезпечує зменшення середнього розміру пор на 43-52% та одержання більш рівномірних розмірів пор ($\alpha=0,45$).

Таблиця 5.1

**Водопоглинання та пористість бетонів на основі АСЕМ II/В-М 42,5 R
(ОК=160-170 мм)**

Моди- фікатор	$\rho_{\text{сух}},$ кг/м ³	Водопог- линання, %		Пористість, %			Середній розміру пор, λ_1	Однорід- ність пор за розмірами, α
		W_m	W_v	П	П _в	П _з		
-	2360	2,29	5,41	8,17	5,41	2,76	4,2	0,38
1,25 % РСЕ	2420	1,00	2,42	5,89	2,41	3,48	2,0	0,45
1,0%РСЕ+ 0,3% ЛСТ	2405	1,06	2,55	6,05	2,55	3,5	2,4	0,45

Бетон, модифікований КХД (0,3% ЛСТ+1,0% РСЕ), у віці 28 діб характеризується щільно упакованою мезо- та мікроструктурою. Продукти гідратації модифікованої цементуючої матриці наростають на зернах кварцу, створюючи монолітний матеріал з мінімальною кількістю пор та пустот. Модифікування цементуючої матриці забезпечує міцне зчеплення між заповнювачем і матрицею та створює монолітну контактну зону, що визначає підвищені показники міцності та довговічність бетону.

Як видно з табл. 5.2, для бетону, модифікованого РСЕ, призмova міцність становить $f_{\text{cm, prism}}=54,2$ МПа, розрахункове значення модуля пружності складає $E_{\text{cd}}=30,5$ ГПа, що відповідає вимогам ДБН В.2.6-98:2009 щодо визначеного класу міцності С32/40. При введенні 0,3% ЛСТ+1,0% РСЕ

для модифікованого бетону кубикова та призмova міцності знижуються до 46,5 та 40,2 МПа, модуль пружності становить $E_{cd} = 28,9$ ГПа, що відповідає класу міцності С30/35.

Таблиця 5.2

Показники міцності та деформативності модифікованих бетонів на основі лужноактивованого композиційного портландцементу

АСЕМ II/В-М 42,5 R

Клас бетону	Кубикова міцність, $f_{cm, cube}$ МПа	Призмova міцність, $f_{cm, prism}$ МПа	Модуль пружності, $E_{cd} \cdot 10^{-3}$, МПа		Коефіцієнт Пуасона, ν
			Розрахункове значення	Норма ДБН В.2.6-98	
С32/40	54,2	48,5	30,5	28,5...32,0	0,17
С30/35	46,5	40,2	28,9	27,0...31,0	0,17

Дослідженнями морозостійкості встановлено, що зразки бетону на основі АСЕМ II/В-М 42,5 R, модифікованого КХД (0,3% ЛСТ+1,0% РСЕ), при випробуванні за прискореною методикою згідно з ДСТУ Б В.2.7-49-96 витримують 300 циклів поперемінного заморожування-відтавання (марка за морозостійкістю F300). Показники конструктивності складу, технологічності та призначення модифікованої бетонної суміші та бетону на основі СЕМ I 42,5R та АСЕМ II/В-М 42,5 R наведені в табл. 5.3.

При монолітному будівництві в зимових умовах для забезпечення необхідної кінетики набирання міцності та інтенсифікування процесу тверднення застосовують модифікатори прискорюючої дії з протиморозним ефектом. В якості протиморозної добавки для модифікованих бетонів в умовах понижених додатних і від'ємних температур використано добавку на основі нітрату кальцію Pozzolith (MasterPozzolith 501 HE), яка дозволяє попередити замерзання бетонної суміші під час її перевезення, а також бетонування монолітних залізобетонних конструкцій до початку теплової обробки або витримування за методом «термоса». При цьому прискорена кінетика набору

міцності дозволяє знизити час прогрівання та збільшити оборотність опалубки.

Таблиця 5.3

**Показники конструктивності, технологічності та призначення
модифікованого бетону на основі СЕМ І 42,5 R та АСЕМ ІІ/В-М 42,5 R
(Ц=400 кг/м³)**

Показник	Одиниці вимірювання	Значення	
		СЕМ І 42,5 R	АСЕМ ІІ/В-М 42,5 R
В/Ц	-	0,40	0,38
Повітровміст	%	2,6	2,5
Рухомість, ОК	см	16	17
Збереженість	год	2,5	3,0
Розшарування			
Розчиновідділення	%	1,4	1,0
Водовідділення	%	-	0,6
Міцність на стиск f_{cm} через			
2 доби	МПа	31,8	30,5
28 діб	МПа	57,0	54,4
90 діб	МПа	65,4	67,8
365 діб	МПа	77,5	83,2
Клас міцності		C32/40	C32/40
Призмova міцність	МПа	44,6	48,5
Модуль пружності, $E_{cd} \cdot 10^{-3}$	МПа	29,7	30,5
Марка за водонепроникністю		W12	W14
Водопоглинання за масою, W_m	%	2,0	1,8
Пористість, П	%	3,9	3,7

Експериментальними дослідженнями встановлено, що для бетонів на основі лужноактивованого композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ II/В-М 42,5 R, модифікованих КХД-1 (1,0 мас.% РСЕ + 0,5 мас.% ЛСТ) та КХД-2 (1,0 мас.% РСЕ + 1,5 мас.% Pozzolit), при В/Ц=0,38 (ОК=130...140 мм) середня густина коливається в межах 2410...2430 кг/м³, повітровтягування – 3,0...3,5%. Як видно з рис. 5.5, а, при введенні КХД-1 до складу бетону, границя міцності на стиск через 2; 7 та 28 діб складає 13,4; 39,6 та 57 МПа. В той же час, введення добавки пластифікуюче-прискорюючої дії КХД-2 дозволяє одержати модифікований швидкотверднучий бетон ($f_{cm2}=31,5$ МПа), що відповідає класу міцності С35/45. Досліджувані зразки модифікованих бетонів тверднули в умовах понижених додатних та від'ємних температур. Як показали результати досліджень, міцність бетону, модифікованого КХД-1, що тверднув 28 діб при знакозмінних температурах (-10...+8 °С) складає 15 МПа. В той же час, для бетону, модифікованого добавкою КХД-2 міцність через 28 діб збільшується в 3 рази і складає 44,5 МПа (рис. 5.5, б). Як видно з рис. 5.6, в, після додаткового витримування (28+28 діб) зразків у нормальних умовах, міцність бетону, модифікованого КХД-2, складає 56,6 МПа, що на 41,5% більше від міцності бетону, модифікованого КХД-1.

Методом низькотемпературної дилатометрії досліджено процеси заморожування свіжоприготованих цементно-піщаних сумішей (Ц:П=1:2; В/Ц=0,41). Для суміші на основі СЕМ II/В-М 42,5 R без хімічних добавок процеси льодоутворення починаються при температурі -2 °С, деформації розширення при цьому складають 1,05 мм/м. При введенні 1,5 мас. % Pozzolit температура початку замерзання рідкої фази знижується до -8 °С, при цьому деформації розширення зменшуються до 0,82 мм/м. Для суміші, модифікованої КХД-2 (1,0 мас.% РСЕ + 1,5 мас. % Pozzolit), деформації зменшуються в 2,9 рази і складають 0,28 мм/м.

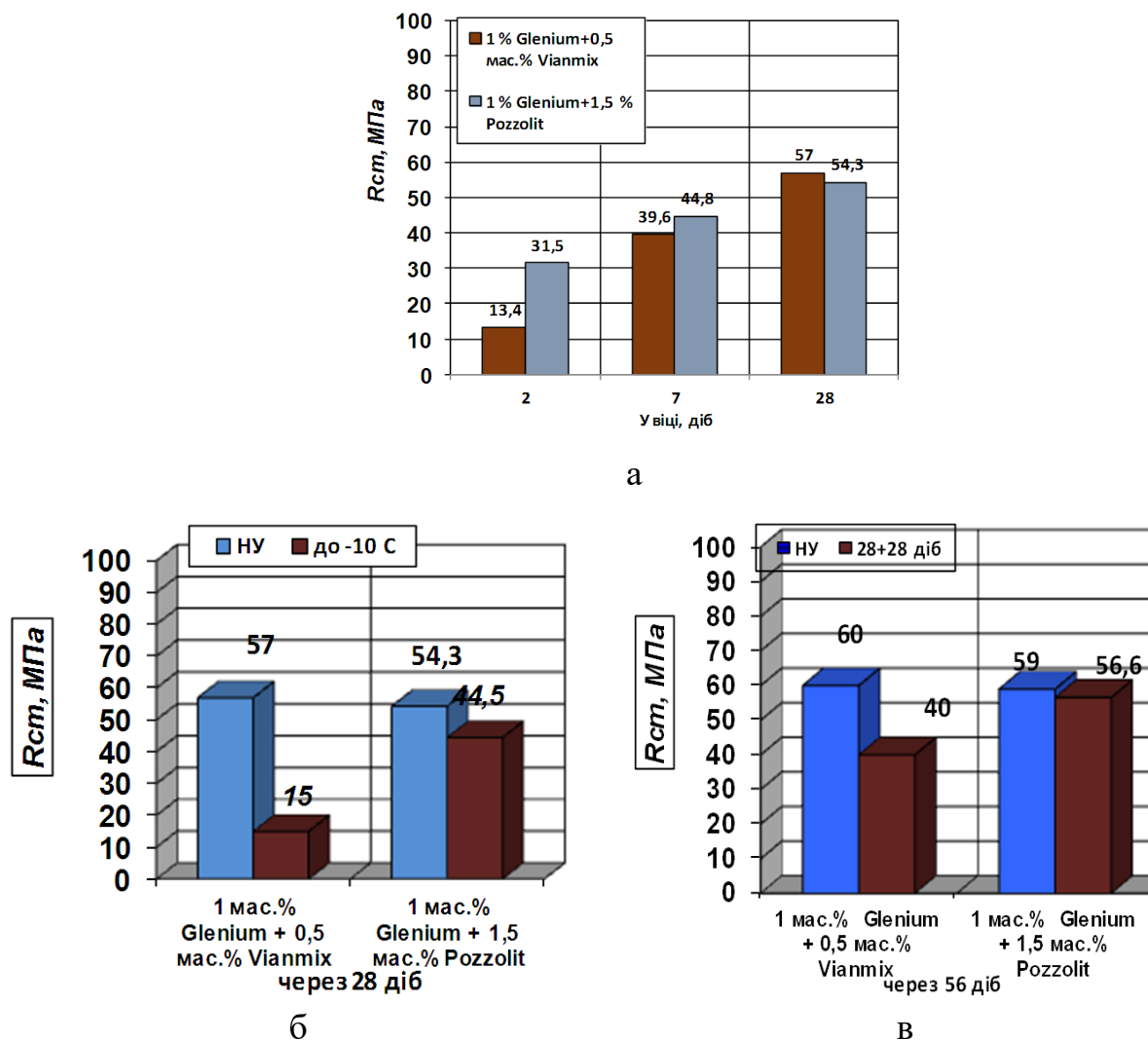


Рисунок 5.5 – Міцність модифікованих бетонів, що тверднули в нормальних умовах (а), у віці 28 (б) та 56 (в) діб у різних температурних умовах

Як видно з рис. 5.6, введення 1,5 мас.% Pozzolit дозволяє дещо понизити тепловиділення цементу ($T_{\text{макс}} = 69,4^{\circ}\text{C}$) та пришвидшити процес структуроутворення на 6-7 год. Методом ізотермічної мікрокалориметрії досліджено вплив добавки 2,0 мас.% Pozzolith та комплексної добавки PCE + Pozzolith на процеси раннього структуроутворення композиційного портландцементу. Добавка Pozzolit підвищує тепловиділення в початковий період гідратації (тривалість до 10 год), індукційний період зміщується до 3,4 год. Після 24 год дія добавок нівелюється і в інтервалі 30-72 год спостерігається незначне сповільнення гідратації (табл. 5.4).

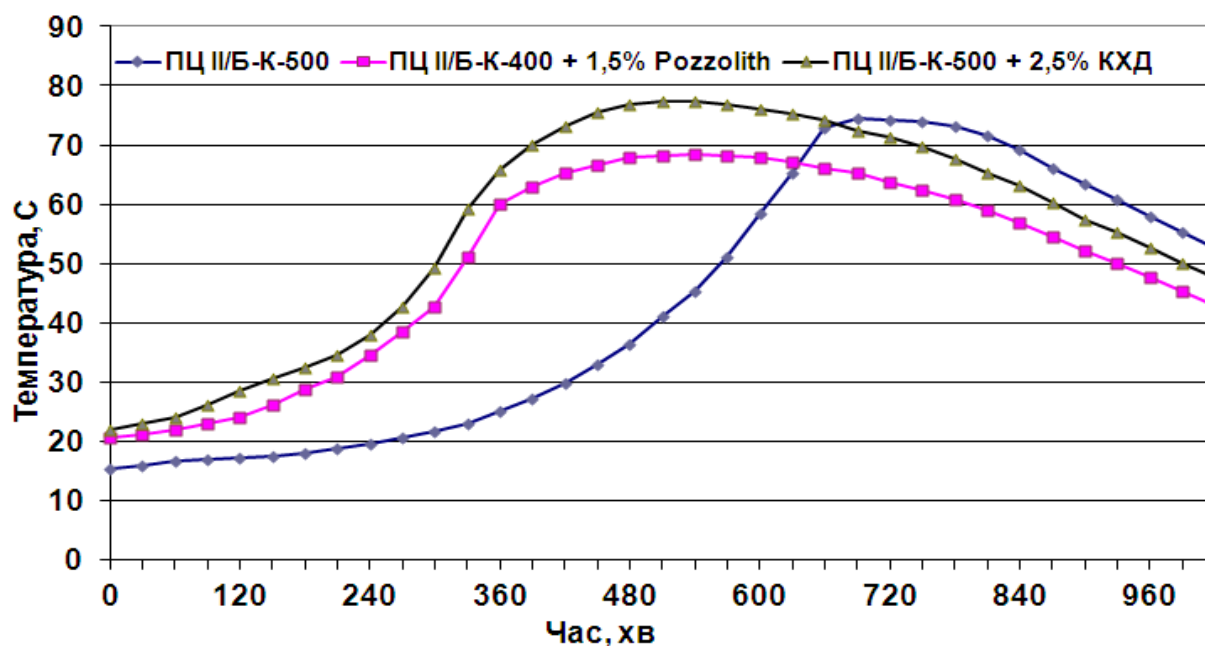


Рисунок 5.6 – Зміна температури гідратації СЕМ ІІ/В-М 42,5 R з добавками пластифікуюче-прискорюючої дії

Таблиця 5.4

Температурно-часові параметри твердіння

Добавка	Перший екзоефект, °C	Індукційний період t_i , год	Основний температурний максимум, $\Delta t_{\max}$		Температурно-часовий показник Tt , °C·год, год		
			момент досягнення, год	величина, °C	24	48	72
-	2,2	3,3	13,2	2,4	48	72	82
PCE	2,2	8,4	24,8	2,3	35	71	82
Pozzolit	2,5	3,4	10	2,9	51	70	81
PCE + Pozzolit	2,6	8,4	15	2,35	48	69	81

Таким чином, оптимізована кількість добавок ЛСТ, суперпластифікатора MasterGlenium ACE 430, а також добавки прискорюючої дії з протиморозним ефектом MasterPozzolith 501 HE забезпечує одержання високорухомих бетонних сумішей (клас розпливу SF3) та модифікованих бетонів класу за міцністю С 35/45 з прискореним твердненням при понижених

додатних температурах та на морозі, що визначає можливість використання лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ II/В-М 42,5 R в технології литих та самоущільнювальних бетонів.

5.2. Самоущільнювальні низькоемісійні бетони з швидким наростанням міцності

Для зведення монолітних конструкцій, виготовлення залізобетонних виробів методом безвібраційного укладання високорухомих бетонних сумішей значний практичний інтерес представляє використання високотехнологічних самоущільнювальних бетонів - СУБ (Self-Compacting Concrete - SCC) [13, 311], самоущільнення бетонної суміші яких досягається за рахунок комбінування складників та високоефективних полікарбоксилатних суперпластифікаторів, а також з використання наступних технологічних прийомів: зниження витрати крупного заповнювача (10-20 мм), зменшення водо-цементного відношення, застосування наповнювачів. Ефекти самоущільнення та високотехнологічного вкладання досягаються шляхом зниження контактних взаємодій між зернами крупних і дрібних заповнювачів, що досягається підвищеним об'ємним вмістом цементного тіста. Під час проектування складу самоущільнювальних бетонів першочерговими є вимоги щодо рухливості. Проектування згідно представленого [311] алгоритму (рис. 5.7) полягає в якісному підборі та оптимізації складників (заповнювачів і наповнювачів), контролюванні реологічних характеристик бетону, кількості води, застосуванні хімічних модифікаторів, а також визначається технічними впливами (час перемішування, температура та ін.). Разом з тим, досягнення бажаних реологічних властивостей СУБ, як правило, вимагає використання високого вмісту в'язучої речовини, що призводить до пониження екологічних та економічних показників такого бетону.

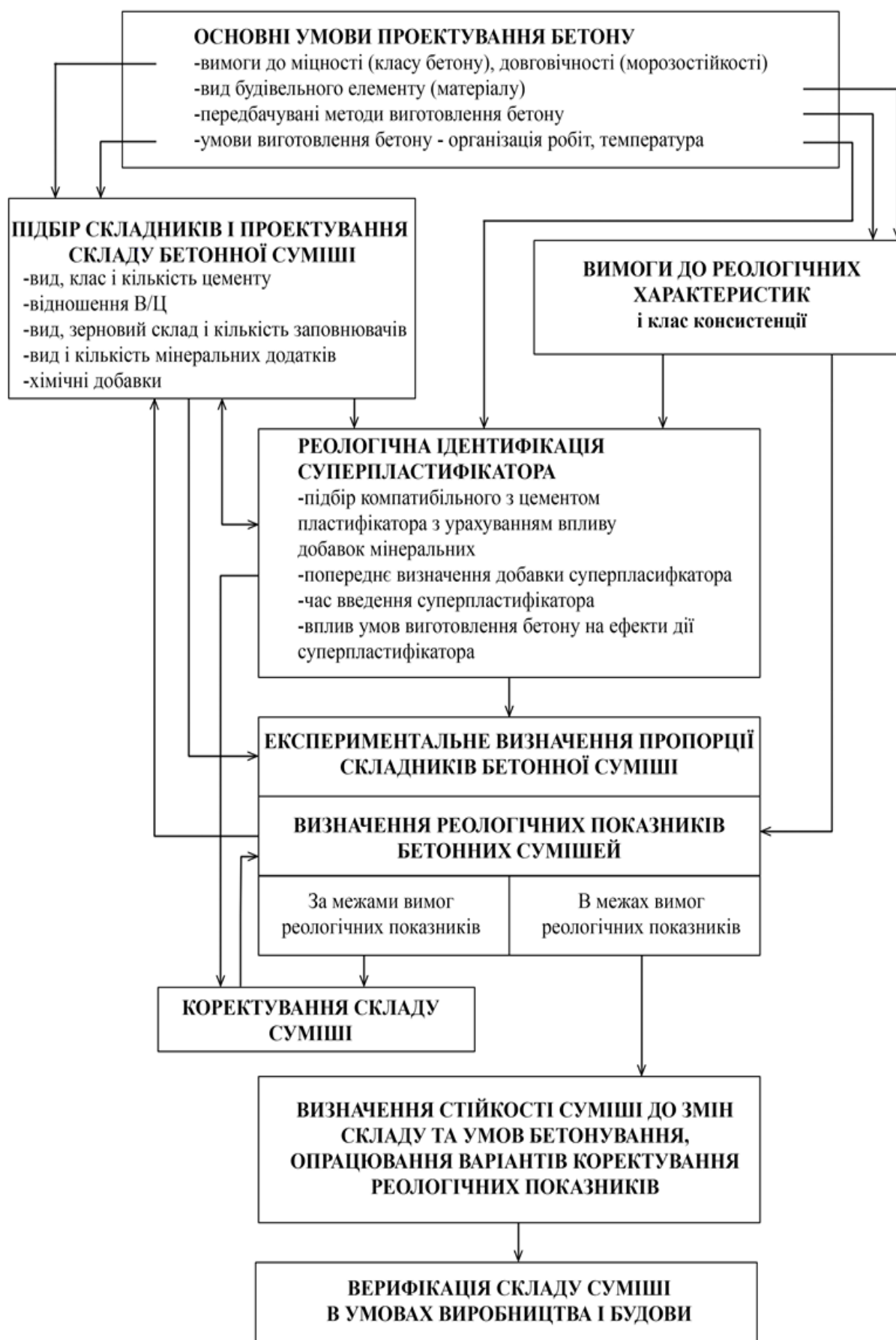


Рисунок 5.7 – Алгоритм проектування складу самоупільнювального бетону

Слід відзначити, що у будівництві самоущільнювальний бетон зазвичай розглядається як більш вартісна та менш екологічна альтернатива традиційному бетону для застосування в місцях, де використання звичайного бетону з різних причин викликає певні обмеження (наприклад, складна опалубка, щільно вкладена арматура, недостатній доступ тощо). В той же час, більш перспективним напрямком, згідно представленої низьковуглецевої концепції запропоновано новий тип СУБ - Eco-SCC або green-SCC [320]. У порівнянні з типовими СУБ такий екобетон містить понижений вміст цементу, що призводить до деякого зменшення об'єму цементного тіста. Тому в результаті використання даного підходу проявляються недоліки, пов'язані з високим вмістом води та низькою в'язкістю, що призводить до підвищеної седиментації свіжої бетонної суміші.

М. Урбаном [317] показана можливість отримання свіжоприготованих сумішей Eco-SCC з більшою в'язкістю у відповідності до вимог норми EN-206 завдяки використанню вапнякового наповнювача та типового округленого заповнювача місцевого походження з пониженою до 40% кількістю піску відносно загального вмісту заповнювачів. У результаті отримані бетони класів C25/30...C35/45, SF2, VF2, PL2, що містять цемент в кількості 265-300 кг/м³ та 165-190 кг/м³ води. На основі аналізу потенціалу глобального потепління (Global Warming Potencial - GWP) автором запропоновано уточнення терміну Eco-SCC як СУБ, що має об'ємний вміст цементних матеріалів не більше 100 дм³/м³ (або масовий вміст не більше 315 кг/м³). Дослідження проведені при вмісті цементу в межах 503...268 кг/м³ показали, що GWP змінюється від 296 до 155 кг CO₂/м³ бетону, а середня міцність бетону на стиск f_{cm} у віці 28 діб становить 77,1...32,1 МПа. В той же час, для СУБ на основі СЕМ І показник клінкер-інтенсивності змінюється від 6,20 до 7,93 кг клінкеру/(МПа м³), що визначає необхідність проведення подальших досліджень при використанні змішаних та композиційних портландцементів з пониженим клінкер-фактором.

Проектування складів Есо-SCC проводилось шляхом оптимізації об'ємних пропорцій піску та крупнозернистих заповнювачів на основі принципу ідеальної кривої градуювання, що визначається гранулометричним складом компонентів - для двох сусідніх класів розмірів частинок об'ємна частка більш тонкого класу повинна бути завжди рівною або більшою, ніж крупніша. Самоущільнювальні екобетони розробляли з використанням портландцементу з вапняком СЕМ II/A-LL 42,5 R ($\rho = 370 \text{ кг/м}^3$), вапнякового наповнювача в кількості 140 кг/м^3 та спеціально-підібраної суміші заповнювачів для досягнення високої технологічності та необхідного класу міцності. Запроектований склад сухої суміші заповнювачів наведено на рис. 5.8. Для одержання технологічних однорідних бетонних сумішей без розшарування та водовідділення застосовано модифікатори Chryso®Plast V90 (0,4 мас.%) та Chryso®Premia 517WE (1,2 мас.%). Розрахункові показники складу модифікованого самоущільнювального бетону наведені в табл. 5.5.

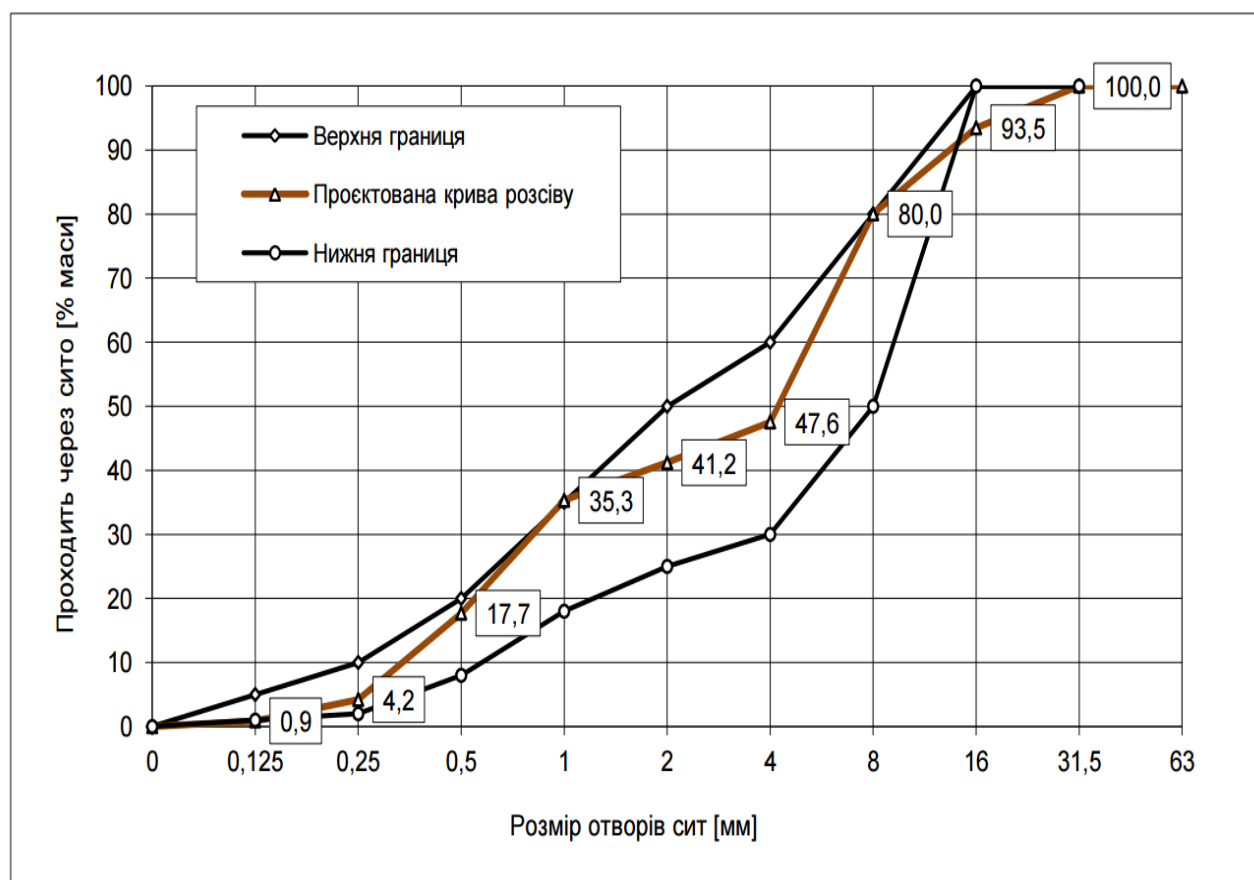


Рисунок 5.8 – Запроектований склад суміші заповнювачів для самоущільнювального бетону

Таблиця 5.5

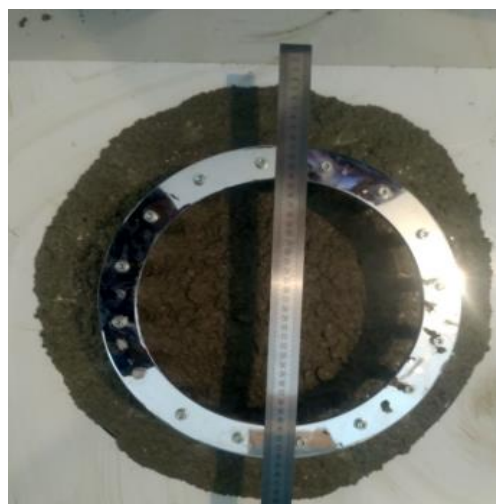
Показники складу самоущільнювального бетону

Параметр	Одиниці вимірювання	Значення
В/Ц	-	0,51
Вміст тіста	[дм ³]	366
Вміст розчину	[дм ³]	620
Вміст частинок 0,125 мм	[кг/м ³]	525
Вміст частинок 0,25 мм	[кг/м ³]	579
Теоретична густина суміші	[кг/м ³]	2344
Закладений об'єм повітря	[об.%]	2,00

Визначення рухливості самоущільнювального клінкер-ефективного бетону за розпливом конуса, розпливом конуса з використанням блокуючого кільця, рухливості з використанням V-подібної воронки та L-подібного ящика проводили згідно з EN 12350 [13]. Як видно з рис. 5.9, а, діаметр розпливу самоущільнювальної бетонної суміші з використанням конуса Абрамса складає 680 мм, що відповідає класу за розпливом SF2. При визначенні рухливості з використанням конуса Абрамса і блокувального кільця (рис. 5.9, б) середній діаметр розпливу самоущільнювальної бетонної суміші під дією власної маси досягав 650 мм, що належить класу розпливу SF₂. Визначенням в'язкості та здатності заповнювати форму сумішшю з використанням V-подібної воронки (рис. 5.9, в) показано, що проходження самоущільнювальної бетонної суміші через воронку та час її витікання складає 20 хв, згідно ДСТУ EN 206:2019 відноситься до класу VF2. При визначенні рухливості з використанням L-подібного ящика (рис. 5.9, г) для досліджуваної суміші при розрахунку співвідношення середніх показників висоти шару бетону в горизонтальній та вертикальній частинах ящика показник текучості становить 0,89, що відповідає класу текучості PL2 ($\geq 0,8$ при дослідженні з 3 стержнями в L- ящику).



а



б



в



г

Рисунок 5.9 – Визначення рухливості самоущільнювальної бетонної суміші з використанням: а - конуса Абрамса; б - блокуючого кільця; в - V –подібної воронки; г - L-ящика

Показники якості СУБ за встановленими критеріями рухливості представлені в табл. 5.6. Звідси видно, що бетонна суміш за критеріями консистенції, в'язкості та рухомості згідно ДСТУ EN 206:2019 відповідає класам SF2, SF_j2, VF2, PL2; клас міцності бетону досягає C40/50, марка за морозостійкістю F200, марка за водонепроникністю W10. При цьому вміст

портландцементного клінкеру в цементі складає 310 кг/м^3 , а клінкер-інтенсивність – $4,53 \text{ кг клінкеру/(МПа·м}^3)$, тобто СУБ відповідає вимогам Есо-ССС. За оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,53$ даний СУБ характеризується швидким наростанням міцності.

Таблиця 5.6

Показники якості модифікованого самоущільнювального клінкер-ефективного бетону на основі СЕМ II/A-LL 42,5 R ($\rho=370 \text{ кг/м}^3$)

Показники бетонної суміші		Час [хв]	Значення	Марка, клас
Рухливість	Випробування на конусі Абрамса, мм	5	680	SF2
	Розплив конуса з блокувальним кільцем, мм	10	650	SF _j 2
	Випробування з V - подібною воронкою, с	10	20	VF2
	Випробування з L - подібним ящиком, мм	20	0,89	PL2
Густина суміші, кг/м^3		10	2380	-
Вміст повітря, %		10	3,0	-
Показники бетону		у віці, діб		
Міцність на стиск [МПа]		1	26,0	-
		7	51,2	-
		28	68,5	C40/50
Марка за водонепроникністю		28	-	W10
Марка за морозостійкістю		28	-	F200
Водопоглинання, мас. %		28	3,6	-

Дослідженнями модифікованого самоущільнювального бетону на основі лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ II/B-M 42,5 R ($\rho=370 \text{ кг/м}^3$), карбонатного наповнювача та спеціально-підібраної суміші заповнювачів встановлено, що за критеріями консистенції, в'язкості та рухомості згідно ДСТУ EN 206:2019, бетонна суміш відповідає класам SF2

(рухомість – 700 мм, випробування на конусі Абрамса), SF_j2 (діаметр розпливу – 680 мм, випробування з блокуючим кільцем), VF2 ($t_v=22$ с, випробування з V-подібною воронкою), PL2 (коефіцієнт – 0,91, випробування на L-ящику) і характеризується стабільністю показників при високій текучості: однорідністю без розшаровування і водовідділення, вміст повітря становить 3,0%; міцність бетону відповідає класу C32/40, марка за морозостійкістю – F300, марка за водонепроникністю – W12.

Результати отриманих експериментальних досліджень свідчать, що запропоновані склади СУБ відповідають вимогам, що ставляться до еко-SCC, характеризуються задовільними показниками клінкер-ефективності, а також забезпечують прискорене наростання міцності бетону. При використанні високотехнологічного портландцементу СЕМ ІІ/А-LL 42,5R з добавкою високодисперсного карбонатного мікронаповнювача забезпечуються висока технологічність суміші та показники якості затверділого самоущільнювального бетону. Самоущільнювальна бетонна суміш володіє високою рухливістю і зчепленням між окремими частинками, а бетон має добре зчеплення між арматурними стержнями, а при використанні сучасних видів опалубок одержується ідеальна гладка і рівна поверхня виробів.

5.3. Наномодифіковані швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони на основі лужноактивованих портландцементів

На сучасному етапі розвитку будівельного виробництва все ширше застосування отримують наномодифіковані цементні бетони, які з позиції структурно-технологічної теорії бетонів розглядаються як композиційні матеріали особливого роду, що відносяться до нового покоління бетонів з високими експлуатаційними властивостями [4].

Для одержання швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів визначальною є щільність упаковки зерен, яка забезпечується оптимізацією

гранулометричного складу суміші заповнювачів та композиційного портландцементу, а також введенням нанодисперсних частинок, зокрема нанокремнезему (рис. 5.10, а). Результатами досліджень встановлено, що для щебеню фракцій 4–16 і 2–4 мм 50 % зерен відповідає розмірам 10,1 і 2,8 мм, для піску – 0,290 мм. В той же час, згідно даних лазерної гранулометрії для портландцементу композиційного та нано-SiO₂ 50 % об'єму частинок відповідає розмірам 11,82 і 0,19 мкм.

Дослідження впливу суперпластифікатора (PCE), активатора тверднення (Na₂SO₄), нано-SiO₂ та прискорювача X-Seed на технологічні властивості та міцність клінкер-ефективних бетонів на основі СЕМ II/В-М проводили на оптимізованому складі суміші компонентів. Для бетонної суміші номінального складу Ц:П:Щ₂₋₄:Щ₄₋₁₆=1:1,1:1,42:2,23 для досягнення марки за консистенцією S4, водо-цементне відношення складало 0,68, середня густина – 2400 кг/м³, вміст повітря – 3,2 %. Як видно з рис. 5.10, б, рання міцність бетону без добавок через 12 та 24 год складала відповідно 0,8 та 10,2 МПа, а стандартна – 40,5 МПа. При введенні комплексної добавки PCE+Na₂SO₄ досягається водоредукуючий ефект ($\Delta B/C=40\%$) із забезпеченням осадки конуса 160 мм ($\rho = 2420$ кг/м³, $V_{п} = 2,5$ %). За оцінкою питомої міцності такий бетон характеризується середнім її наростанням ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,39$). Введення трикомпонентної добавки PCE+Na₂SO₄+нано-SiO₂ до бетонної суміші (B/C=0,40, $\rho=2410$ кг/м³, $V_{п}=2,4$ %) забезпечує приріст ранньої міцності через 12 год – у 8 разів, а через 1 та 2 доби – у 2,3 рази. У проектному віці міцність наномодифікованого швидкотверднучого бетону становить 74,2 МПа, що відповідає класу C50/60; за оцінкою питомої міцності даний бетон характеризується швидким її наростанням ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,51$), при цьому модуль пружності зростає від 28,5 до 43,6 ГПа порівняно з контрольним складом. Для наномодифікованого бетону клінкер-інтенсивність складає 3,09 кг клінкеру/(МПа·м³), тоді як для бетону без добавок – 5,66 кг клінкеру/(МПа·м³).

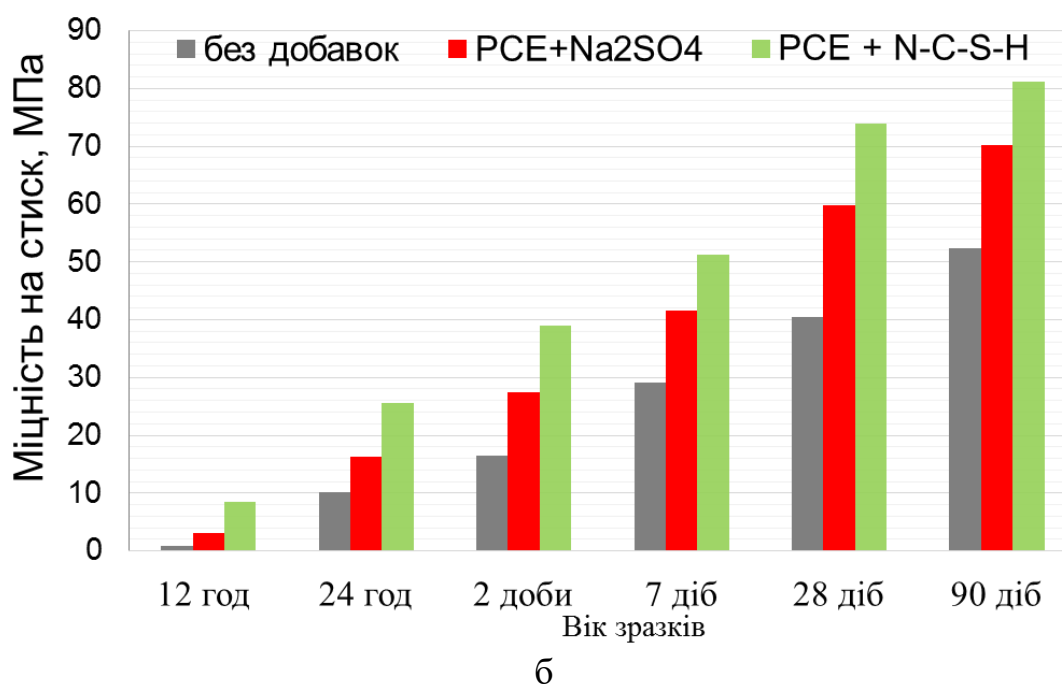
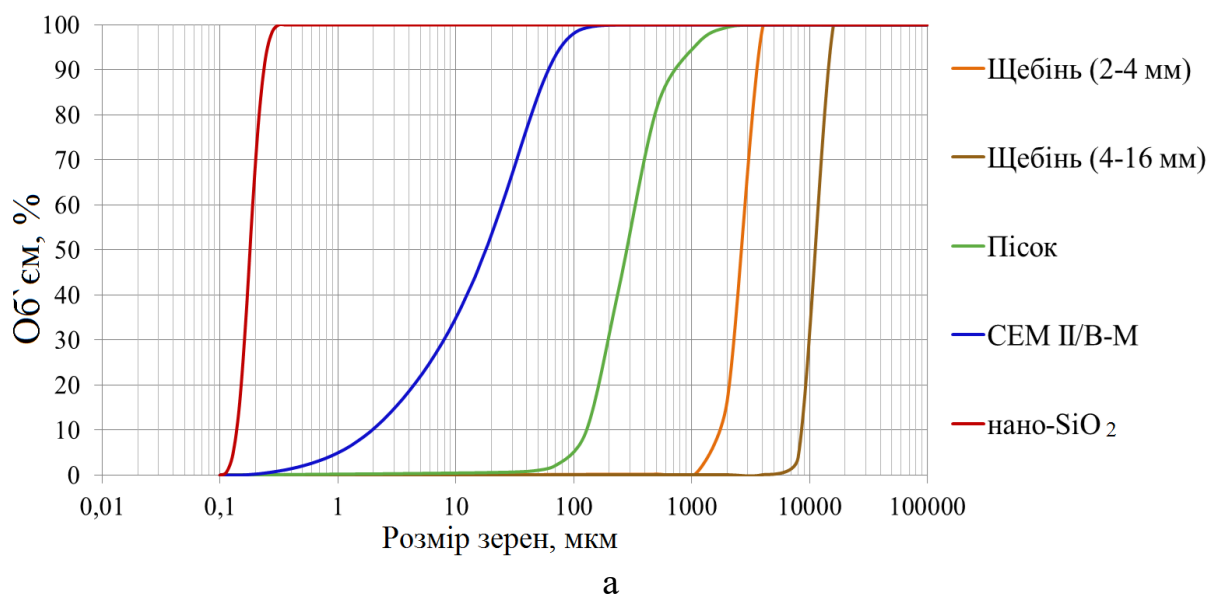


Рисунок 5.10 – Інтегральний розподіл зерен основних компонентів бетону (а) та міцність клінкер-ефективних бетонів з добавками PCE, Na_2SO_4 , нано- SiO_2 , X-Seed (б)

Для наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів характерне формування щільної контактної зони між крупним заповнювачем і цементною матрицею на макрорівні. З використанням стереоскопічного мікроскопу Bresser ETD-101 (Німеччина) досліджено мезо- та макроструктуру бетону. Як видно з рис. 5.11, а, зерна щебеню різних

розмірів розподілені рівномірно в цементній матриці бетону. В той же час, наномодифікування цементуючої матриці визначає високу міцність контактної зони на границі «матриця-заповнювач» на мезорівні (рис. 5.11, б). Розподіл повітряних пор у бетоні досліджено з використанням автоматизованої системи аналізу зображень RapidAir 457 (Данія). Роздільна здатність пікселів системи RapidAir становить 2,18 мкм, а збільшення – 100х. Згідно EN 480-11 за траверсним методом визначено характеристики повітряних пор в цементуючій матриці бетону. Для визначення розподілу повітряних пор за розміром проводять аналіз розподілу хордових пор (перетину поперечних ліній з повітряними порами), що дозволяє класифікувати хорди на відповідні діапазони довжин. Коефіцієнт розподілу пор обчислюється з наведених нижче формул:

$$\bar{L} = \frac{P \cdot T_{tot}}{400 N} \quad \text{при} \quad R \leq 4,342 \quad (5.5)$$

$$\bar{L} = \frac{3}{\alpha} \left[1,4 (1 + R)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{при} \quad R > 4,342 \quad (5.6)$$

$$\alpha = \frac{4 \cdot N}{T_a} \quad A = \frac{T_a \cdot 100}{T_{tot}} \quad R = \frac{P}{A} \quad (5.7)$$

де R - співвідношення розчин / повітря,

P - вміст цементної пасти в бетоні (відповідно до складу бетонної суміші) [%]

T_{tot} - загальна довжина поперечної лінії [мм],

T_a - загальна довжина лінії, що проходить через повітряні пори [мм],

A - загальний вміст повітря [%],

N - кількість хорд.

Показано, що для наномодифікованого клінкер-ефективного бетону вміст повітря становить 2,98 %, питома поверхня повітряних пор досягає 25,55 мм⁻¹, фактор відстані між повітряними порами складає 0,250 мм (рис. 5.11, в). Встановлено, що цементуюча матриця характеризується підвищеною кількістю дрібних повітряних замкнених мікропор ($A_{300}=1,34$), які рівномірно

розподілені в структурі цементуючої матриці. При визначення параметрів повітряних пор показано, що модальна довжина хорди відповідає 0,03 мм при її частоті 8,0 % (рис. 5.11, г).

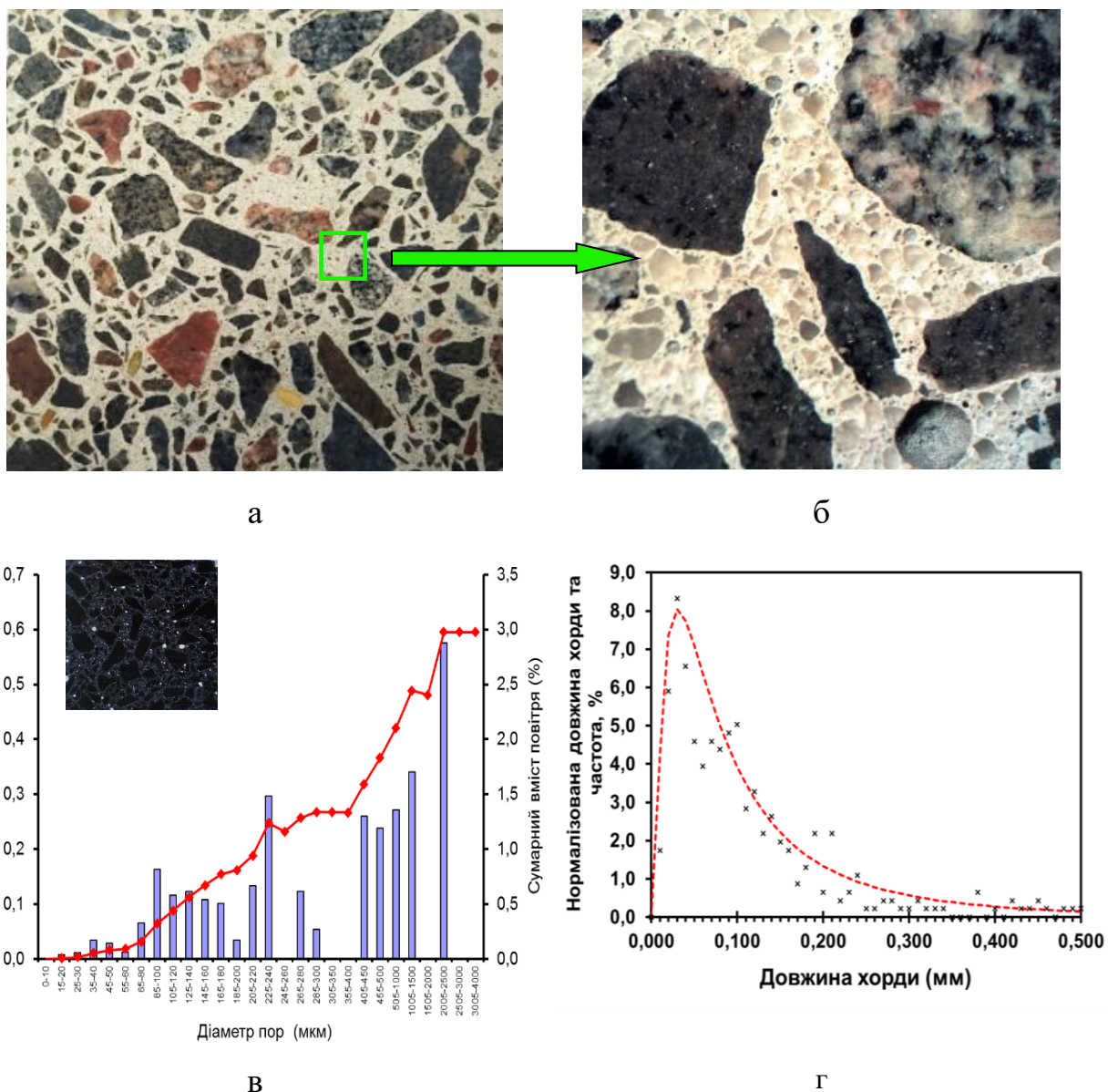


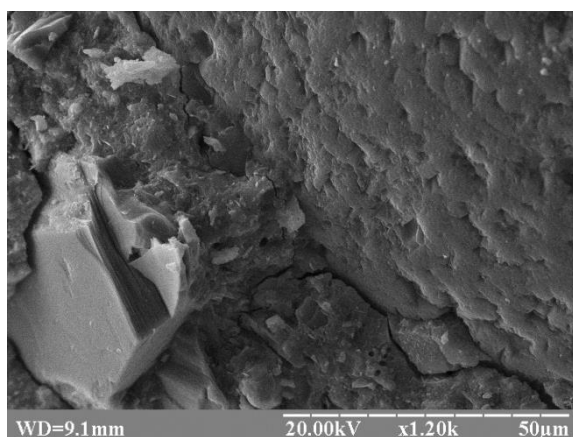
Рисунок 5.11 – Наномодифікований бетон на основі лужноактивованого композиційного портландцементу: а – макроструктура; б – мезоструктура; в - розподіл повітряних пор за розмірами; г –розподіл хорд

Кількість повітряних пор з хордою $<0,5$ мм досягає 435. При цьому показник Пауерса, який показує максимальну відстань від будь-якої точки в цементуючій матриці до краю найближчої пори складає 0,157 мм (норма $\leq 0,2$

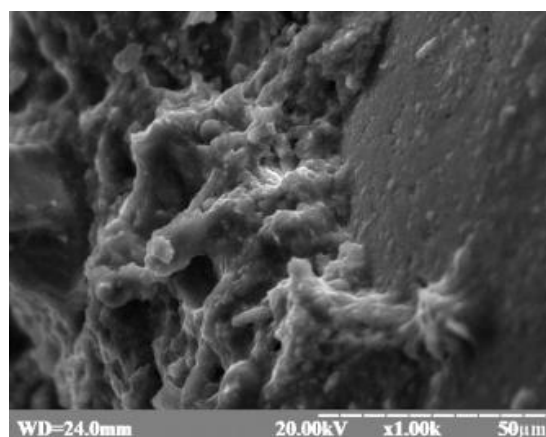
мм), що визначає підвищенню морозостійкості наномодифікованого бетону. Закономірності, пов'язані з формуванням мікроструктури цементуючої матриці клінкер-ефективного бетону, встановлені при дослідженні методом растрової електронної мікроскопії. Як видно з рис. 5.12, а, в, д цементуюча матриця бетону без добавок характеризується пористою мікроструктурою зі слабким зчепленням між гідратованими фазами. Результати, отримані за допомогою методів SEM та EDX, свідчать, що додавання до цементної пасти частинок нано-SiO₂ з високою поверхневою реакційною здатністю покращує мікроструктуру композиційного цементу. При цьому частинки нанокремнезему реагують з гідроксидом кальцію з утворенням додаткових кластерів та більш щільного гелю C-S-H(I) в ранньому віці затвердіння (рис. 5.12, б, г, е).

Особливо раннє кольматування пор на рівні мікроструктури відбувається за рахунок введення нано-зародків N-C-S-H, які сприяють зшиванню частинок цементної матриці. Звідси витікає, що "прискорюючий ефект" N-C-S-H та нано-SiO₂ у поєднанні з PCE і лужним активатором (Na₂SO₄) дозволяє суттєво компенсувати сповільнену швидкість гідратації в цементуючій матриці клінкер-ефективних бетонів. При цьому наномодифікування цементуючої матриці надає структурам дрібнокристалічний та більш щільний характер за рахунок збільшення контактів між частинками гелеподібних низькоосновних фаз C-S-H(I) з утворенням композиційної зшитої структури на мікро- та нанорозмірному рівні, що забезпечує суттєве прискорення тверднення наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів.

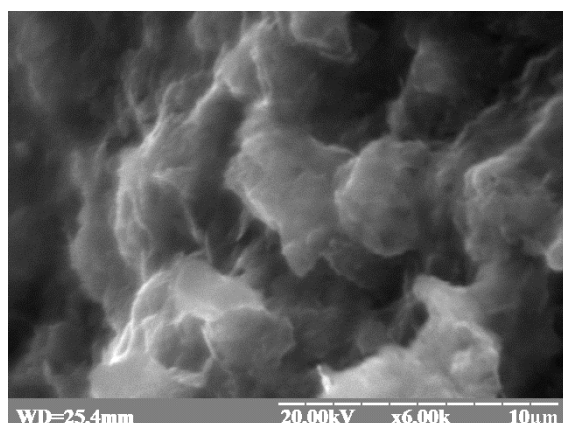
Для підвищення експлуатаційних властивостей в агресивному середовищі розроблено наномодифіковані бетони на основі сульфатостійкого цементу з пуцоланою CEM IV/A(P) 42,5 R. Склади бетонів запроектовані на основі оптимізації гранулометричного складу заповнювачів згідно стандарту PN-B-06250:1988.



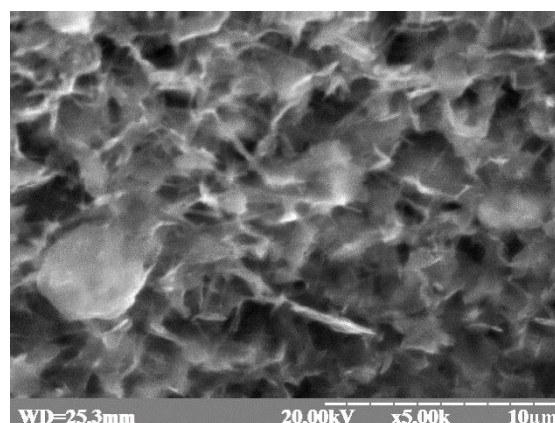
а



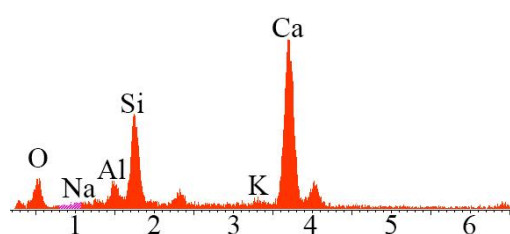
б



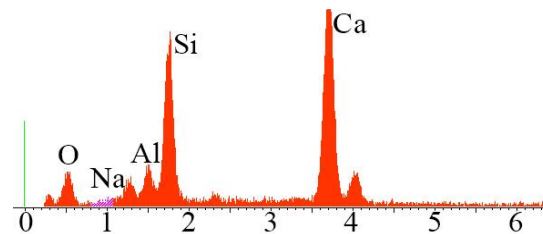
в



г



д



е

Рисунок 5.12 – Електронні мікрофотографії (а-г) та спектри характеристичного рентгенівського випромінювання (д, е) цементуючої матриці клінкер-ефективного бетону через 2 доби тверднення: а, в, д – без добавок; б, г, е – з добавками PCE+Na₂SO₄+ нано-SiO₂+X-Seed

Порівняльними дослідженнями показано, що бетон на основі СЕМ IV/A(P) 42,5 R без добавок ($\Pi=370$ кг/м³) характеризується підвищеною водопотребою ($B/\Pi=0,60$) для досягнення марки за консистенцією S4 ($OK=180$ мм), при цьому вміст повітря досягає $V=3,0\%$ (табл. 5.7). Як видно з рис. 5,13, а, міцність на стиск такого бетону у віці 1; 2 та 28 діб тверднення становить

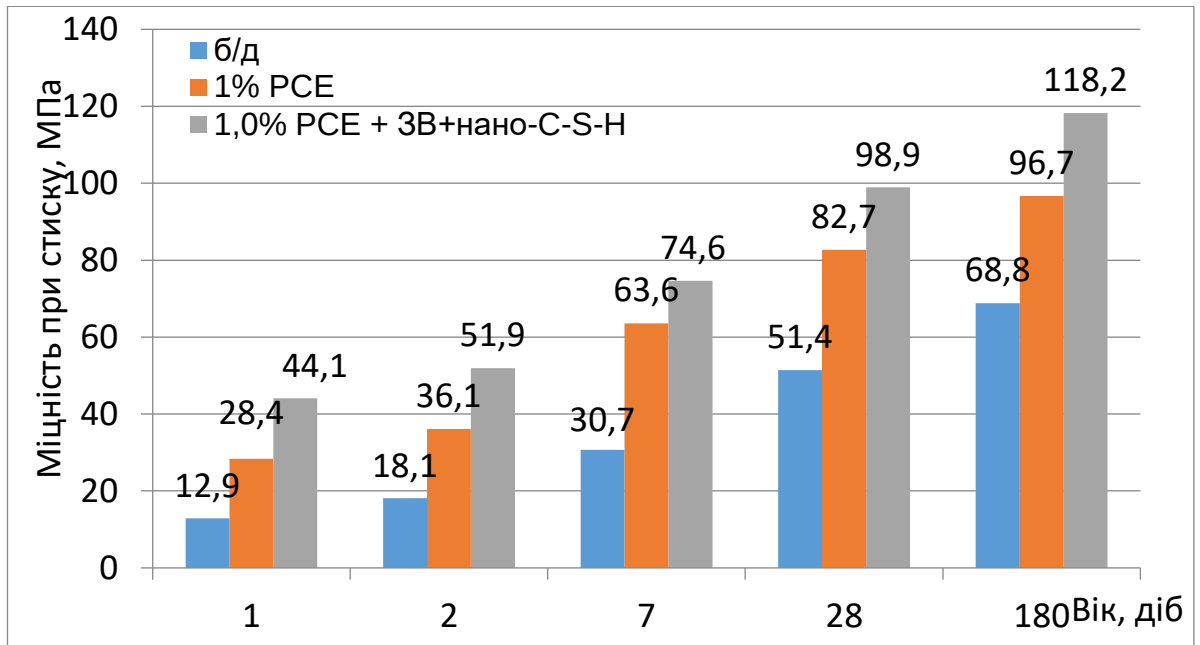
12,9, 18,1 та 51,4 МПа, що відповідає класу міцності С30/35. При введенні 1,0 мас.% суперпластифікатора РСЕ за рахунок водоредууючого ефекту ($\Delta B/C=28\%$) рання міцність через 1 добу зростає в 2,2 рази, а проектна - в 1,6 рази і досягається клас міцності С50/60. За оцінкою питомої міцності такий модифікований бетон характеризується середнім її наростанням ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,43$).

Введення добавки РСЕ+N-C-S-H та золи-виносення до складу бетонної суміші сприяє зниженню водопотреби ($\Delta B/C=36,7\%$, $V_n=1,0\%$) та забезпечує приріст ранньої міцності бетону через 1 та 2 доби – в 3,4 та 2,8 рази, а через 28 і 180 діб – у 1,9 і 1,7 рази. У проектному віці міцність наномодифікованого швидкотверднучого бетону становить 98,9 МПа, що відповідає класу С60/75; за оцінкою питомої міцності бетон характеризується швидким її наростанням ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,52$). Для такого наномодифікованого бетону модуль пружності становить $E_{cm}=49,5$ ГПа, водонепроникність досягає W18, морозостійкість – F400. У віці 28 діб клінкер-інтенсивність складає 2,78 кг клінкеру/(МПа·м³), показник GWP становить 184 кг CO₂/м³ бетону, а CO₂-інтенсивність - 1,84 кг CO₂/(МПа·м³), тобто даний наномодифікований бетон - клінкер-ефективний та низькоемісійний.

Таблиця 5.7

**Склад та властивості бетонів на основі сульфатостійкого цементу з
пуцоланою**

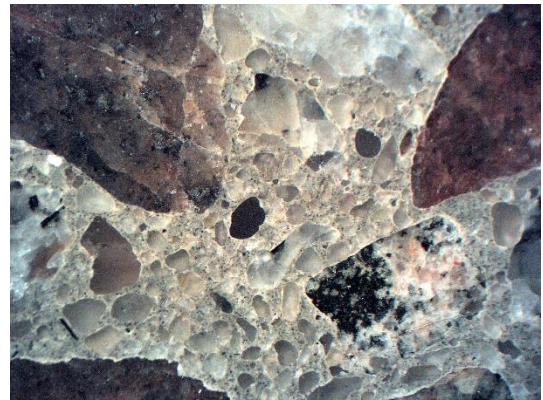
№ з/п	Витрата складників, кг на 1 м ³					В/Ц	ОК, мм		ρ , кг/м ³	V, %
	СЕМ IV/A(P)	РСЕ	N-C-S-H	Вода	Зола		ОК _{ДСТУ}	ОК _{ЕН}		
1	370	-	-	205	-	0,60	180	490	2365	3,0
2	370	36	-	158	-	0,43	160	450	2455	3,5
3	370	36	72	146	53	0,38	210	600	2410	1,0



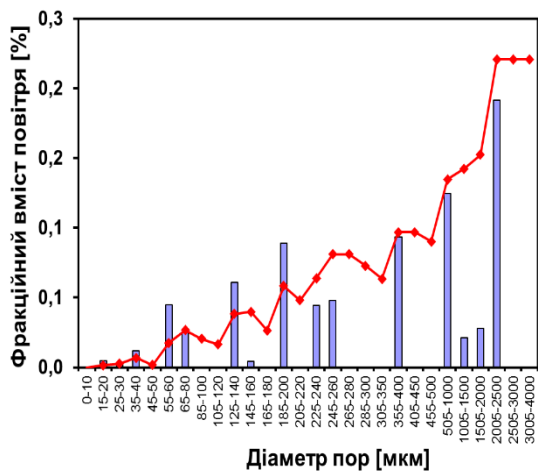
а



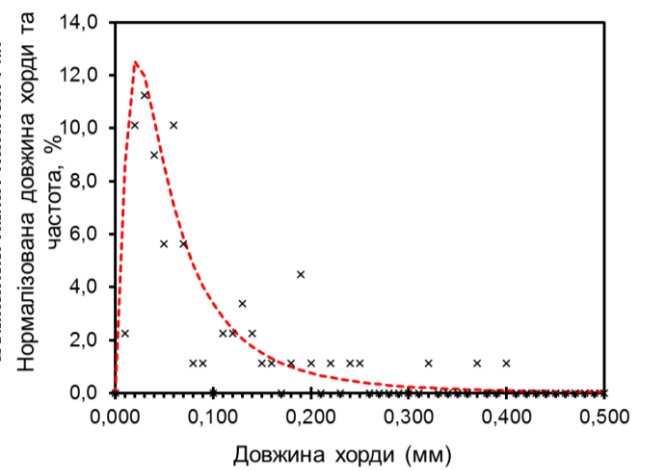
б



в



г



д

Рисунок 5.13 – Міцність (а), макро- та мезоструктура (а, б) і розподіл повітряних пор (в, г) у наномодифікованому бетоні на основі СЕМ IV/А(Р)

Дослідженнями поверхні наномодифікованого бетону на основі сульфатостійкого цементу показано, що зерна крупного заповнювача рівномірно розподілені в макроструктурі зразка (рис. 5.13, б). З мікрофотографії (рис. 5.13, в) видно, що зерна щебеню та кварцу утворюють основу скелету, який формує неперервну макро- та мезоструктуру, а комплексне поєднання золи-винесення та лужного нанокompозиту забезпечує на мезорівні високу міцність контактної зони на границі «цементуюча матриця-заповнювач». При цьому наномодифікований бетон характеризується підвищеною кількістю дрібних повітряних пор ($A_{300}=1,12$), які рівномірно розподілені в структурі цементуючої матриці (рис. 5.13, г), показник Пауерса становить 0,172 мм. Встановлено, що вміст повітря у зразку становить 0,62%, площа поверхні повітряних пор досягає $23,26 \text{ мм}^{-1}$, коефіцієнт розподілу повітряних пор складає 0,53 мм; модальна довжина хорди становить 0,022 мм при частоті 12,5% (рис. 5.13, д).

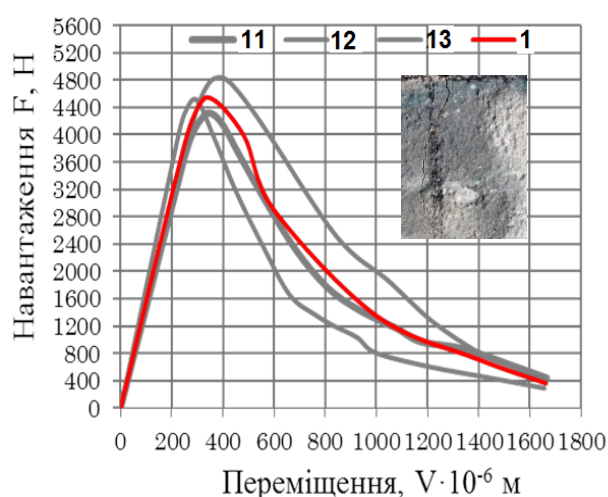
Процеси деформування та руйнування наномодифікованих бетонів розглядали в контексті поліструктурної теорії. Методами лінійної механіки руйнування згідно методики С.Й. Солодкого [111] досліджені процеси деформування та руйнування наномодифікованих бетонів з використанням установки, яка забезпечує контрольований режим руху тріщин. Характеристики тріщиностійкості бетону визначали при рівноважних механічних випробуваннях із записом повної діаграми навантаження – прогин. Аналізом результатів силових і енергетичних характеристик тріщиностійкості (табл. 5.8) встановлено, що для наномодифікованих швидкотверднучих бетонів на основі лужноактивованого композиційного портландцементу (зразок 1) та на основі сульфатостійкого цементу з пуцоланою (зразок 2) міцність на розтяг при згині у віці 28 діб складає 9,62 і 10,25 МПа. Показники питомих і загальних питомих ефективних витрат енергії на статичне руйнування до моменту початку руху тріщини для зразка 1 становлять 143 і 499 Дж/м^2 відповідно при в'язкості руйнування $K_i=0,78 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Це узгоджується з конфігурацією спадної вітки діаграми (рис. 5.14, а). В той же

час, наномодифікований бетон на основі сульфатостійкого цементу (зразок 2) характеризується нижчими значеннями тріщиностійкості ($G_i=177 \text{ Дж/м}^2$, $K_i=0,90 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Це свідчить, що наномодифікована цементуюча матриця щонайбільше опирається дисипасивним процесам розвитку і злиття магістальної тріщини, що корелюється з конфігурацією висхідної вітки діаграми (рис. 5.14, б).

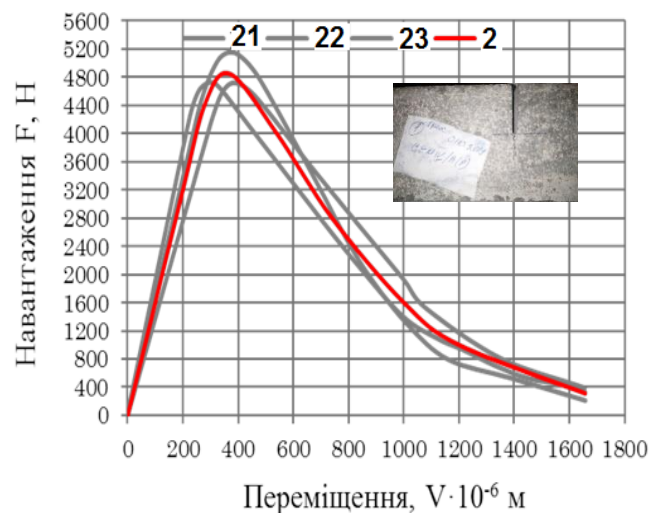
Таблиця 5.8

Силові та енергетичні характеристики наномодифікованих бетонів

Тип цементу	G_i , Дж/м^2	G_F , Дж/м^2	G_F , Дж/м^2	K_i , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	Міцність на розтяг при згині f_{ctfm} , МПа	Критерій крихкості, $\chi_{tb} \cdot 10^{-4}$, м
АСЕМ II/B-M	143	388	499	0,78	9,62	230
СЕМ IV/A(P)+3В	177	422	542	0,90	10,25	236



а



б

Рисунок 5.14 – Повністю рівноважна діаграма деформування наномодифікованого бетону: а – на основі лужноактивованого композиційного портландцементу; б – на основі сульфатостійкого цементу з пуцоланою

Показники якості наномодифікованих бетонів на основі лужноактивованого композиційного портландцементу (зразок 1) та сульфатостійкого цементу з пуцоланою (зразок 2) наведені в табл 5.9.

Таблиця 5.9

**Показники конструктивності, технологічності та призначення
наномодифікованих бетонів на основі АСЕМ II/В-М 42,5 R та
СЕМ IV/A(P) 42,5 R (Ц=370 кг/м³)**

Показник	Одиниці вимірювання	Значення	
		Склад 1	Склад 2
В/Ц	-	0,40	0,38
Повітровміст	%	2,4	1,0
Рухомість, ОК	см	17	16
Життєздатність	год	2,0	2,5
Розшарування			
Розчиновідділення	%	1,5	0,3
Водовідділення	%	-	-
Міцність на стиск f_{cm} через			
2 доби	МПа	38,7	51,9
28 діб	МПа	74,2	98,9
180 діб	МПа	90,7	118,2
Клас міцності	-	C50/60	C60/75
Коефіцієнт Пуассона		0,17	0,17
Модуль пружності, $E_{cd} \cdot 10^{-3}$	МПа	43,6	49,5
Марка за водонепроникністю	-	W14	W18
Водопоглинання за масою, W_m	%	2,2	1,0
Марка за морозостійкістю	-	F300	F400

Для оцінки корозійної стійкості наномодифікованих бетонів проведено дослідження впливу хімічної агресії, спричиненої хлоридами, що призводить до корозії арматури, а також зменшення міцності та довговічності бетону [201, 253, 315]. При цьому поверхня бетону, що зазнає циклічно повторюваних періодів зволоження та висихання, піддається так званому сольовому вивітрюванню, коли солі з морської води потрапляють на поверхню бетону і в його порах кристалізуються із збільшенням об'єму, спричиняючи прогресивне руйнування поверхні бетону. Солонa вода також проникає в капіляри, що може викликати набухання бетону при наступних зволоженнях.

Метод, який використовується при дослідженні сольового вивітрювання природного каменю, застосовувався для визначення стійкості до руйнування під впливом соляного туману згідно стандарту PN-EN 14147. Визначення стійкості до корозії бетонів (зразки-куби 70x70x70 мм) під впливом сольового туману проводили в циклічній камері Ascott 450 XR протягом 30 і 60 циклів (один цикл включає 4 год впливу соляного туману (10% розчин NaCl) та 8 год висушування (температура 35⁰C).

Корозійні випробувальні бетонних зразків на всіх етапах випробування згідно PN-EN 14147 показали, що зразки бетону на основі сульфатостійкого цементу з пуцоланою СЕМ IV/A(P) 42,5 R без хімічних добавок номінального складу Ц:П:Щ₂₋₄:Щ₄₋₁₆=1:1,1:1,42:2,23 класу С25/30 (В/Ц=0,58, марка за консистенцією S4) після 60 циклів характеризуються найбільшою втратою маси $\Delta M=0,65-0,79\%$. Для бетону на основі СЕМ IV/A(P) 42,5 R, модифікованого полікарбонксилатним суперпластифікатором (В/Ц=0,40, марка за консистенцією S4, клас С32/40), втрати маси зменшуються до 0,46-0,58%. При введенні золи-виносення до складу модифікованого бетону (В/Ц=0,37, клас С50/60) втрати маси зменшуються на 42...29% (в 1,58-1,71 раз) до $\Delta M=0,41-0,46\%$. Найбільшу стійкість до хлоридів показує наномодифікований клінкер-ефективний бетон на основі лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ II/B-M 42,5 R (В/Ц=0,39, клас С50/60) – $\Delta M=0,34-0,39\%$. Як видно з рис. 5.15, а, після 30 циклів впливу парів сольового туману

на поверхні окремих зразків бетону без добавок спостерігаються незначні пошкодження у вигляді раковини, для модифікованих бетонів пошкоджень не фіксується. В той же час, після 60 циклів (рис. 5.15, б) випробування на поверхні зразків кількість дефектів збільшується, зокрема для бетону без добавок, а також проявляються незначні раковини на деяких зразках бетонів з добавкою РСЕ. Більш висока корозійна стійкість зразків на основі наномодифікованих бетонів пояснюється їх низькою пористістю та меншим вмістом мікропор порівняно зі зразками бетону без добавок.



а



б

Рисунок 5.15 – Зразки бетонів після випробування на стійкість до хлоридної корозії: а – 30 циклів, б – 60 циклів

Таким чином, розроблені наномодифіковані швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони на основі лужноактивованих портландцементів відносяться до класу бетонів з високими експлуатаційними властивостями, які характеризуються високою міцністю, низькою проникністю, підвищеною корозійною стійкістю та довговічністю, тобто отримують властивості, поєднання яких забезпечує високу надійність будівельних конструкцій в різних умовах експлуатації.

5.4. Наномодифіковані високофункціональні бетони та наноінженерні композити

Підвищення довговічності будівель та споруд, забезпечення їх безпечної експлуатації та надійності досягається шляхом розроблення та впровадження високофункціональних, особливо високофункціональних і ультрависокофункціональних бетонів [3, 199, 212]. При цьому часто виникає також потреба одержання композитів, стійких в умовах тепловогневого впливу та дії високих температур у короткочасному або довгостроковому режимі. У цьому випадку показник міцності є критерієм оцінки стійкості елементів конструкцій при дії високих температур.

Дослідження впливу високих температур (300°C , 500°C , 800°C) на тріщиностійкість каменю на основі портландцементів CEM I 42,5 R, CEM II/A-S 42,5 R, CEM II/A-LL 42,5 R, CEM II/A-P 42,5 R та CEM IV/A(P) 42,5 R-SR ПрАТ «Івано-Франківськцемент» наведено на рис. 5.16. Міцність та втрати маси цементів (В/Ц=0,43; тісто 1:0) при нагріванні до температур 150°C , 300°C , 500°C , 800°C та 1000°C (витримування 2 год) представлено в табл. 5.10. Експериментальними дослідженнями встановлено, що для каменю (тісто 1:0, В/Ц=0,43) на основі цементів CEM I 42,5 R, CEM II/A-S 42,5 R, CEM II/A-L 42,5R, CEM II/A-P 42,5 R та CEM IV/A(P) 42,5 R-SR після нагрівання до $T=300^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год міцність збільшується на 5-17%, втрати маси $\Delta m/m = 28-29\%$. При витримуванні зразків при $T=500^{\circ}\text{C}$ внаслідок розкладу кальцію гідроксиду їх міцність знижується на 7,0-21,5%. При цьому для портландцементів CEM I 42,5 R, CEM II/A-S 42,5 R та CEM II/A-LL 42,5 R на поверхні зразків спостерігається утворення тріщин (втрата маси $\Delta m/m = 37,6-39,4\%$).

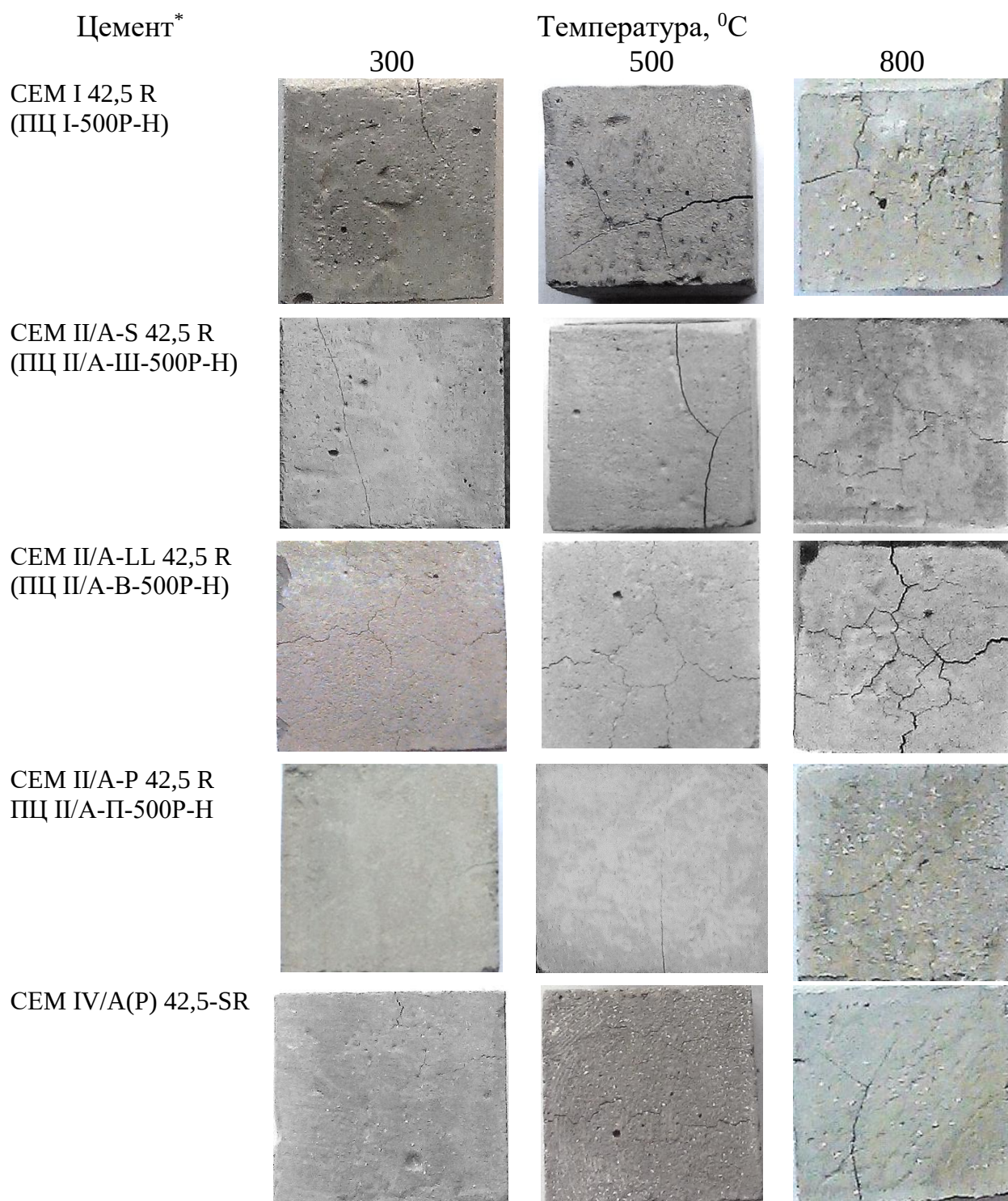


Рисунок 5.16 – Цементи після витримування в муфельній печі протягом 2 год при температурах 300°C, 500°C та 800°C

При нагріванні до 800°C найбільшою втратою міцності ($\Delta R/R=79,6\%$) і маси ($\Delta m/m=46,1\%$), а також інтенсивним утворенням волосяних тріщин на поверхні зразків характеризується портландцемент з вапняком CEM II/A-LL 42,5 R, найменшою - портландцемент з цеолітом CEM II/A-P 42,5 R

($\Delta R/R=62,0\%$, $\Delta m/m=41,5\%$) та сульфатостійкий пуцолановий цемент СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR ($\Delta R/R=60,0\%$, $\Delta m/m=43,1\%$). При подальшому нагріванні до 1000°C значення суттєво не змінюються.

Таблиця 5.10

Вплив температури на міцність цементів (тісто 1:0; В/Ц=0,43)

Цемент	РК _{віка} , мм	Границя міцності на стиск, МПа, температура, $^{\circ}\text{C}$						
		2 доб	28 діб					
			20 $^{\circ}\text{C}$ W=65%	150 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
СЕМ I 42,5	115	27,0	<u>49,0</u> 100	<u>45,0</u> 100	<u>57,5</u> 100	<u>53,2</u> 100	<u>18,5</u> 100	<u>1,2</u> 100
СЕМ II/A-S 42,5	110	25,2	<u>44,2</u> 90,2	<u>51,2</u> 113,7	<u>53,2</u> 92,5	<u>45,0</u> 84,6	<u>17,5</u> 94,6	<u>2,2</u> 183
СЕМ II/A-L 42,5	120	35,5	<u>49,1</u> 100,2	<u>43,7</u> 97,1	<u>51,0</u> 88,7	<u>40,0</u> 75,2	<u>10,0</u> 54,0	<u>0,18</u> 15,0
СЕМ II/A-P 42,5	112	25,0	<u>53,7</u> 109,6	<u>59,7</u> 132,6	<u>63,7</u> 110,8	<u>59,2</u> 111,3	<u>23,7</u> 128,1	<u>3,5</u> 291,6
СЕМ IV/A(P) 42,5	110	24,0	<u>45,5</u> 92,8	<u>61,5</u> 136,6	<u>63,7</u> 110,8	<u>56,2</u> 105,6	<u>18,9</u> 102,2	<u>2,5</u> 208,3

Результати досліджень свідчать, що портландцемент з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5 R та сульфатостійкий пуцолановий цемент СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR характеризуються найменшим тріщиноутворенням - при нагріванні протягом 2 год при температурах 500°C , 800°C та 1000°C на поверхні зразків спостерігаються незначні усадочні тріщини. При цьому камінь на основі цементів з цеолітом характеризується вищими значеннями міцності відносно портландцементу без добавок СЕМ I 42,5 R: для портландцементу з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5 R залишкова міцність більша в 1,1-2,9 рази, для сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR – в 1,1-2,0 рази (табл. 5.11).

Таблиця 5.11

Вплив температури на втрату маси цементів (тісто 1:0; В/Ц=0,43)

Цемент	$S_{\text{пит}},$ $\text{м}^2/\text{кг}$	Втрата маси $\Delta m/m$, %, через 28 діб				
		Температура, $^{\circ}\text{C}$				
		150 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
CEM I 42,5	390	15,6	28,5	37,6	43,3	42,7
CEM II/A-S 42,5	355	15,0	28,6	38,6	45,7	42,3
CEM II/A-LL 42,5	410	17,5	28,6	39,4	46,1	42,7
CEM II/A-P 42,5	430	16,1	29,1	36,8	41,5	40,9
CEM IV/A(P) 42,5	440	16,4	29,7	40,0	43,1	48,5

З використанням багатфакторного експерименту оптимізовано склади бетонів на основі портландцементу з пуцоланою (цеолітом) CEM II/A-P 42,5R. В якості змінних факторів вибрано добавки мікрокремнезему, лужно-сульфатного активатора тверднення Na_2SO_4 та полікарбоксилатного суперпластифікатора PCE. Основні характеристики факторів, що змінюються, і результати повного трифакторного експерименту наведені в табл. 5.12 і 5.13. При плануванні були вибрані наступні контрольні параметри: Y_1 , Y_2 , Y_3 - границя міцності зразків на стиск через 1 та 2 доби в нормальних умовах тверднення та через 2 доби при температурі 400 $^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 5.12

Характеристика експерименту

Характеристика	Параметри планування кількість добавок, мас. %		
	Na_2SO_4 (X_1)	PCE (X_2)	МК (X_3)
Головний рівень "0"	1	1	5
Нижній рівень "-1"	0	0	0
Верхній рівень "+1"	2	2	10
Інтервал варіювання	1	1	5

Таблиця 5.13

Матриця і результати повного трифакторного експерименту

№ з/п	Матриця планування						Границя міцності на стиск, у віці діб, МПа,		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ ·X ₂	X ₂ ·X ₃	X ₁ ·X ₃	1	2	2 (при 400 °С)
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	49,0	72,8	98,3
2	-1	+1	+1	-1	+1	-1	48,33	60,91	91,6
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	41,91	46,16	69,2
4	-1	-1	+1	+1	-1	-1	37,91	52,0	71,6
5	+1	+1	-1	+1	-1	-1	22,33	48,27	48,3
6	-1	+1	-1	-1	-1	+1	49,25	69,33	76,7
7	+1	-1	-1	-1	+1	-1	36,08	53,66	45,0
8	-1	-1	-1	+1	+1	+1	30,66	35,55	50,8
9	+1	0	0	0	0	0	50,16	61,66	79,4
10	-1	0	0	0	0	0	54,75	63,83	78,3
11	0	+1	0	0	0	0	36,5	47,0	65,0
12	0	-1	0	0	0	0	31,16	50,66	40,5
13	0	0	+1	0	0	0	39,16	76,0	105,2
14	0	0	-1	0	0	0	43,33	48,25	100,0
15	0	0	0	0	0	0	42,16	52,0	63,3

Розрахунок коефіцієнтів регресії та побудова поверхонь відгуку виконані з використанням ПЗ OriginLab. В програмі використано матричний підхід до регресивного аналізу і знаходження коефіцієнтів регресії. Отримані значення значимих коефіцієнтів регресії наведені в табл. 5.14. На основі отриманих коефіцієнтів складені рівняння регресії досліджуваних функцій міцності бетонів ($Y_1...Y_3$) у відповідності із формулою (5.8). Для пошуку значення факторів X_2 (PCE) і X_3 (МК) при певному значенні X_1 (Na_2SO_4), при

яких досліджувані функції приймають максимальне значення, використали дисоціативно-кроковий метод оптимізації.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \quad (5.8)$$

де x_1, x_2, x_3 – значення факторів, що змінюються;

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{23}, b_{13}, b_{11}, b_{22}, b_{33}$, – коефіцієнти регресії, що розраховувалися.

Таблиця 5.14

Значимі коефіцієнти регресії

Вік, діб	Коефіцієнти регресії									
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{23}	b_{13}	b_{11}	b_{22}	b_{33}
1	43,11	-2,14	2,76	3,46	-4,45	1,58	3,27	8,77	-9,85	-2,43
2	55,48	0,09	6,02	5,28	-2,68	0,89	1,12	4,83	-9,07	4,22
2 (400 °C)	72,18	-2,88	10,28	11,51	-1,68	2,48	4,81	0,24	-25,85	23,99

$$Y_{R1} = 43,11 - 2,14x_1 + 2,76x_2 + 3,46x_3 - 4,45x_1x_2 + 3,27x_1x_3 + 1,58x_2x_3 + 8,77x_1^2 - 9,85x_2^2 - 2,43x_3^2 \quad (5.9)$$

$$Y_{R2} = 55,48 + 0,09x_1 + 6,02x_2 + 5,21x_3 - 2,68x_1x_2 + 0,89x_1x_3 + 1,12x_2x_3 + 4,83x_1^2 - 9,07x_2^2 + 4,21x_3^2 \quad (5.10)$$

$$Y_{R(400C)} = 72,18 - 2,88x_1 + 10,28x_2 + 11,51x_3 - 1,68x_1x_2 + 2,48x_1x_3 + 4,81x_2x_3 + 0,24x_1^2 - 25,85x_2^2 + 23,99x_3^2 \quad (5.11)$$

За отриманими рівняннями регресії побудовані ізопараметричні діаграми, що адекватно описують залежність міцності на стиск зразків (рис. 5.17, а-в). Графічна інтерпретація результатів свідчить, що оптимальна кількість мікрокремнезему (8,0 мас.%), лужного активатора (2,0 мас.%) та РСЕ (1,0 мас.%) забезпечує через 1 та 2 доби в нормальних умовах тверднення одержання підвищеної міцності - $f_{cm1} = 46,67$ МПа та $f_{cm2} = 75,15$ МПа; після температурної обробки ($T=400^\circ\text{C}$) внаслідок ефекту самозапарювання міцність зростає до $f_{cmT} = 103,8$ МПа.

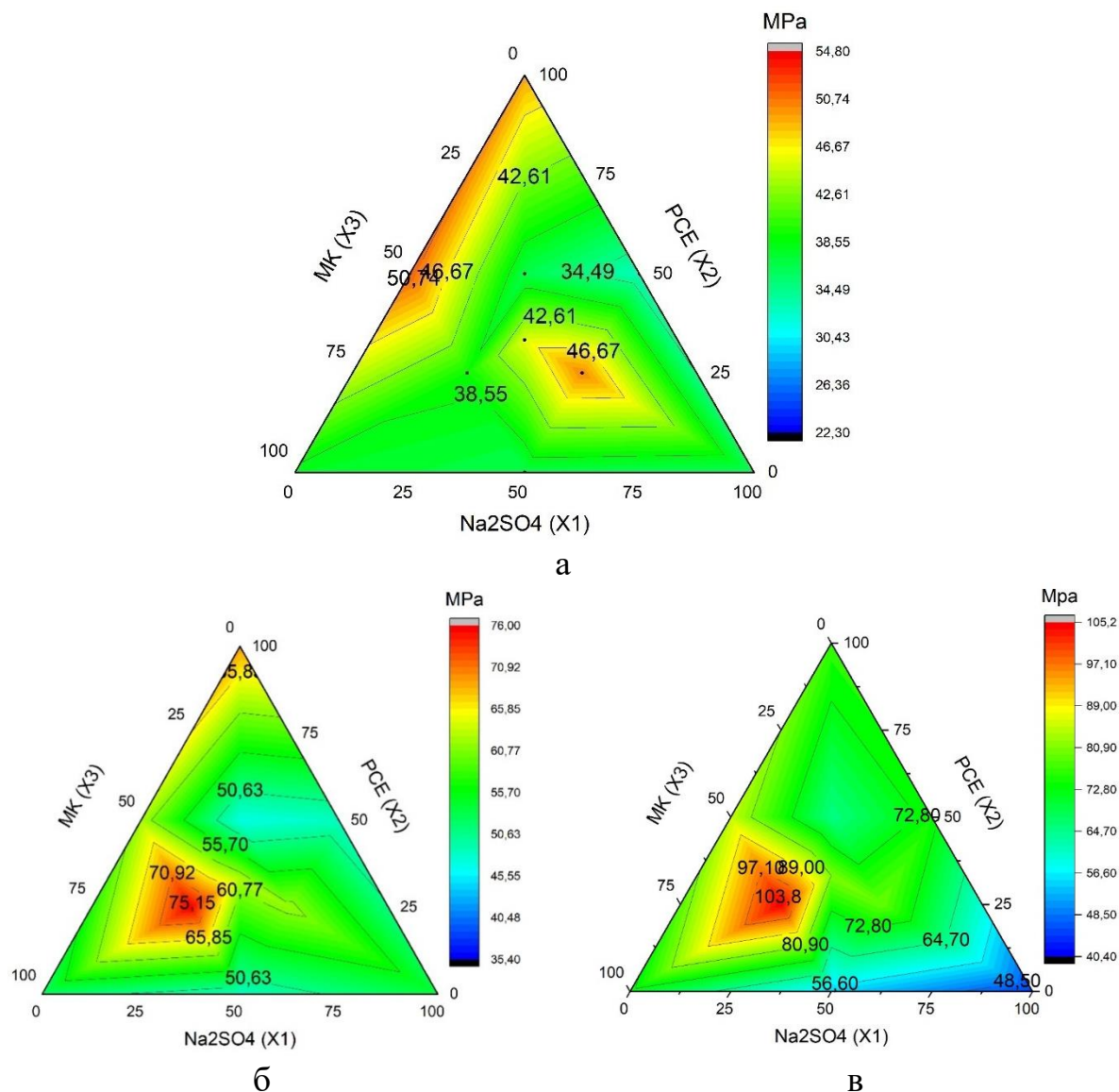


Рисунок 5.17 – Ізопараметричні діаграми міцності на стиск: а – через 1 добу (н.у.), б – через 2 доби (н.у.), в – при $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Основна умова ефективного планування техобслуговування є надійні матеріали для футерування, та комплексні рішення застосування ультрависокофункціональних бетонів для ремонту, які забезпечують як надійність, так і тривалий термін експлуатації. Основними факторами, що впливають на зношування внутрішнього футерування обладнання є сировинна мука, висока температура, клінкерний пил, лужне середовище. Термін експлуатації захисту від зношування збільшується зі зменшенням розміру частинок, швидкості їх руху та кута впливу на поверхню. З іншої сторони, ступінь зношування зростає в прямій залежності від швидкості руху частинок,

збільшення їх твердості та наявності у них значної кількості кутів, а також визначається часом проходження.

Ультрависокофункціональні бетони для ремонтних робіт одержували на основі високоякісного лужноактивованого портландцементу з добавкою цеоліту СЕМ II/A-P 42,5 R з використанням корундового заповнювача (середня густина - $4,02 \text{ г/см}^3$) та добавки лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE. Встановлено, що наномодифікований ультрависокофункціональний бетон на основі портландцементу СЕМ II/A-P 42,5 R характеризується найменшим коефіцієнтом тертя (стираність – $0,02\text{-}0,04 \text{ г/см}^2$), підвищеними механічними властивостями (міцність через 2 доби – 110 МПа) і термостійкістю. Це свідчить про високу їх ефективність в умовах абразивного зносу і термічного впливу до температури 400°C . Такі спеціальні бетонні суміші характеризуються довговічністю – міцність на стиск/згин через 28 діб тверднення досягає $160/15 \text{ МПа}$ (табл. 5.15).

Таблиця 5.15

Показники ультрависокофункціонального бетону

Показник		Значення
Температура використання, $^\circ\text{C}$		400
Середня густина, кг/м^3		2900
Міцність на стиск/згин, у віці, діб, МПа,	2 (н.у.)	91,6 / 10,8
	2 ($T=400^\circ\text{C}$)	150,5 / 18,6
	28 (н.у.)	160,5 / 15,0
Теплопровідність, Вт/(м К)		1,5
Стираність, г/см^2		0,02

З використанням корундового заповнювача та добавки лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE забезпечується щільна монолітна структура ультрависокофункціонального бетону за рахунок поліпшення міжфазної взаємодії та зміцнення контактної зони (рис. 5.18, а-г), що дозволяє отримати

наноінженерні композити. Це створює можливість для їх застосування в цементній промисловості в якості футерувального матеріалу в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C.

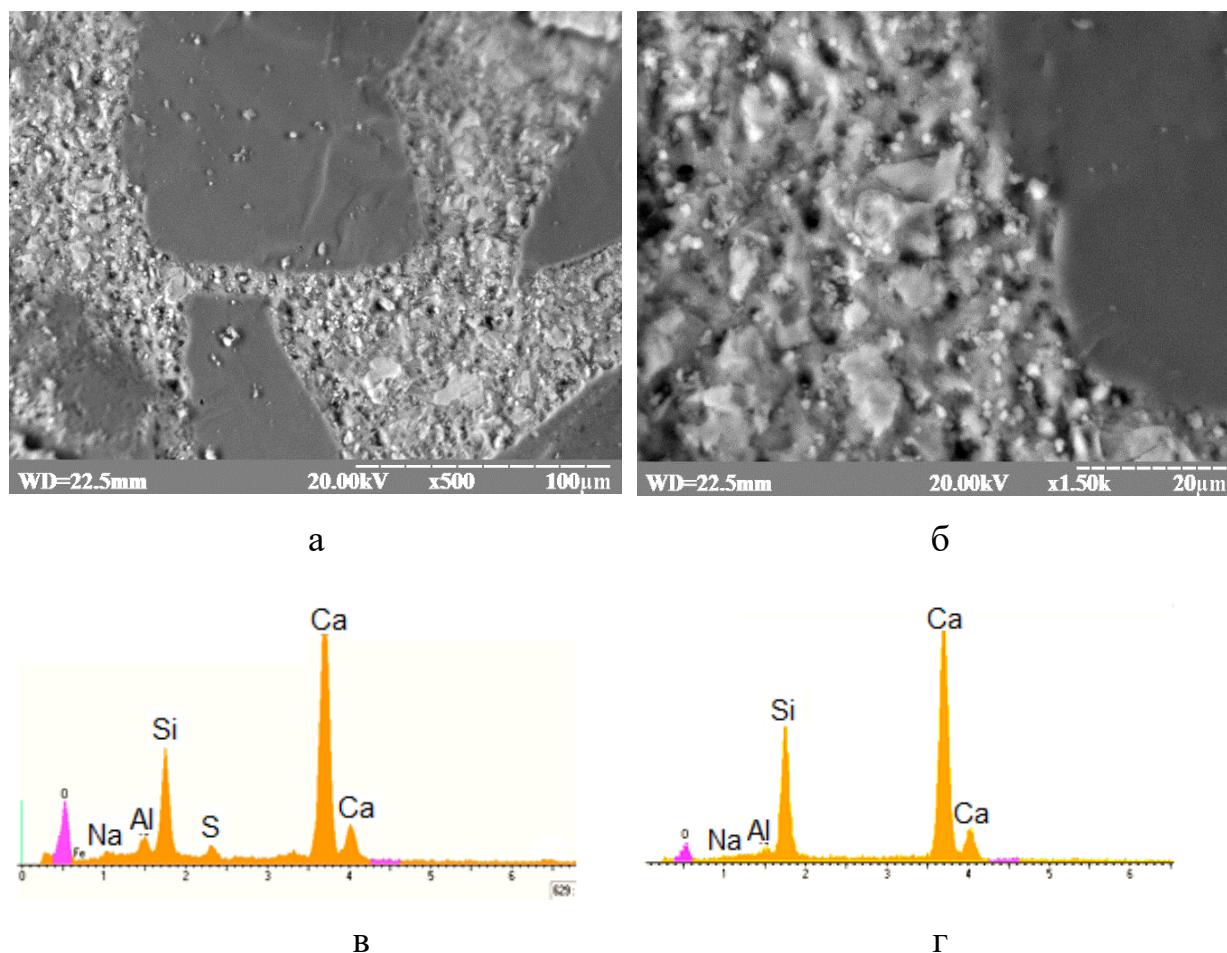


Рисунок 5.18 – Електронні мікрофотографії (а, б) та спектри рентгеноспектрального аналізу (в, г) ультрависокофункціонального бетону після впливу температур до 400°C

Таким чином, згідно отриманих результатів композит, що поєднує високоміцний швидкотверднучий портландцемент з суперпуцолою – мікрокремнезем – полікарбоксилат – наномодифікатори сумісно з корундовим заповнювачем, дозволяє одержати високоінтенсивну жаростійку ремонтну суміш з підвищеними механічними та абразивними властивостями в умовах температур до 400°C. Новітня технологія ремонту циклонних теплообмінників верхніх ступенів цементної печі забезпечує високу міцність через 2 доби, термічну абразивну стійкість під час експлуатації при високих температурах.

5.5. Високофункціональні оздоблювальні розчини на основі лужноактивованих декоративних цементів

Прогнозування експлуатаційних характеристик будівельних високофункціональних розчинів здійснено з урахуванням властивостей вихідних компонентів, технології їх отримання та особливостей композиційної побудови. При цьому покращені показники оздоблювальних штукатурних розчинів (підвищена легковкладальність, водоутримувальна здатність) досягнуто правильним вибором співвідношення між їх складовими при належному зерновому складі дрібного заповнювача [39, 56, 57, 66, 67, 89, 228]. Для формування властивостей модифікованих будівельних штукатурних розчинів важливе значення має мезоструктура системи, а саме рівномірне наповнення структури розчину за рахунок регулювання зернового складу дрібного заповнювача, кількості в'язучого та пластифікуючих добавок [50]. Згідно класифікації [31], будівельні розчини з незначною витратою в'язучого характеризуються дрібнопористою структурою III типу з контактним розміщенням «обмазаних» тістом зерен піску та тільки частковим заповненням порожнин між ними.

На формування мезоструктури та властивостей будівельних штукатурних розчинів у значній мірі впливає якість піску: крупність і зерновий склад, характер поверхні зерен, вміст пиловидних і глинистих часток [28, 38]. Для встановлення оптимального співвідношення дрібного заповнювача використано два види кварцових пісків з різним зерновим складом і модулем крупності (1,22 та 1,83). При змішуванні даних пісків у співвідношенні $M_{к1,83}:M_{к1,22}=50:50$ спостерігається рівномірний розподіл фракцій на ситах з розміром отворів 0,16 і 0,315 мм відповідно 44,67 та 42,08%. Експериментальними дослідженнями показано, що мінімальне значення пустотності досягається для суміші двох видів кварцових пісків з модулем крупності 1,83 та 1,22 при співвідношенні $M_{к1,83}:M_{к1,22}=80:20$.

Для визначення впливу параметрів розчинових сумішей на властивості модифікованих штукатурних розчинів виконано експериментальні дослідження у відповідності з планом двофакторного трирівневого експерименту. В якості змінних факторів вибрано витрату лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200 ($X_1=100; 200; 300$ кг на 1 м^3 піску) та комплексного модифікатора пластифікуюче-повітровтягувальної дії СП+ПВ ($X_2=0; 1,0; 2,0$ мас.%) з використанням оптимального складу кварцового піску ($M_{к1,83}:M_{к1,22}=80:20$). За результатами даних одержано рівняння регресії зміни показників міцності на стиск через 28 та 365 діб тверднення в кодованих змінних:

$$Y_{Rc28}=5,900 + 3,850x_1 + 0,267x_2 - 0,050x_1x_2 - 0,700x_1^2 + 0,025x_2^2 \quad (5.12)$$

$$Y_{Rc365}=7,722 + 4,367x_1 + 1,200x_2 - 1,033x_1x_2 - 0,633x_1^2 + 0,500x_2^2 \quad (5.13)$$

На основі графічної інтерпретації отриманих математичних моделей запроєктовано ефективні склади оздоблювальних штукатурних розчинів за критеріями середньої густини та міцності. Для модифікованого будівельного штукатурного розчину при середній густині розчинової суміші $\rho_{сер} = 1890$ кг/м³, проектна марка за міцністю М50 досягається при витраті 200 кг лужноактивованого цементу БЦБР 200 на 1 м^3 піску та 1,0 мас.% комплексного модифікатора пластифікуюче-повітровтягувальної дії (КХД). Через 1 рік тверднення міцність модифікованого оздоблювального розчину оптимального складу збільшується на 25% і становить 7,4 МПа.

Характеристики оздоблювальних розчинів представлені в табл. 5.16. Звідси видно, що для розчинів на основі лужноактивованого цементу з маркою за рухомістю П12 ($\rho=195$ кг/м³) через 28 діб тверднення міцність на стиск збільшується на 33% порівняно з розчином на основі романцементу ($\rho=230$ кг/м³), що відповідає запроєктованій марці за міцністю М100, а через 1 рік тверднення - зростає до 7,5 МПа, тоді як міцність розчину на основі романцементу становить 6,2 МПа. Використання КХД забезпечує одержання легковкладальних розчинових сумішей (П12) та оздоблювальних розчинів на марок за міцністю М25 і М50.

Таблиця 5.16

Фізико-механічні властивості оздоблювальних розчинів

Вид цементу	Витрата в'язучого на 1 м ³ розчину, кг	В/Ц	Марка за рухомістю	Розшаруваність, %	$\rho_{\text{сер}}$, кг/м ³	Границя міцності на стиск, МПа, у віці діб			
						7	28	60	365
СЕМ І 52,5 N (білий)	115	1,98	П8	10,8	2100	4,5	7,1	7,3	8,7
	115	2,14	П12	13,9	2075	4,2	5,8	6,9	7,9
СЕМ І 42,5R (сірий)	120	1,92	П8	11,5	2105	4,4	6,4	6,8	8,5
	120	2,05	П12	14,2	2080	4,1	5,2	6,5	7,6
БЦБР 200	190	1,09	П8	4,3	1900	4,6	6,6	7,1	8,1
	190	1,23	П12	5,2	1890	4,5	6,0	6,4	7,5
Романцемент	230	1,5	П12	-	1960	3,2	4,5	5,5	6,2

Нерівномірний розподіл температурних і вологісних деформацій за об'ємом супроводжується розвитком напружень, особливо в умовах понижених чи підвищених температур. Як видно з рис. 5.19, а, найменшими втратами маси характеризується модифікований будівельний штукатурний розчин на основі БЦБР 200. В початковий період тверднення частина води поглинається пористою основою, тому втрати маси такої суміші через 28 діб є найменшими і складають 5,9%, тоді як для розчину на основі романцементу вони збільшуються і досягають 6,5%. Найбільшою втратою маси характеризується будівельний штукатурний розчин на основі білого портландцементу СЕМ І 52,5 N з добавкою вапняного тіста, яка через 28 діб

тверднення становить 7,2 % . Результати досліджень свідчать (рис. 5.19, б), що для штукатурного розчину на основі білого портландцементу та романцементу деформації усадки в повітряно-сухих умовах через 1 рік тверднення становлять відповідно 0,75 та 0,58 мм/м, в той час як для модифікованого штукатурного розчину на основі БЦБР 200 вони зменшуються і складають 0,41 мм/м.

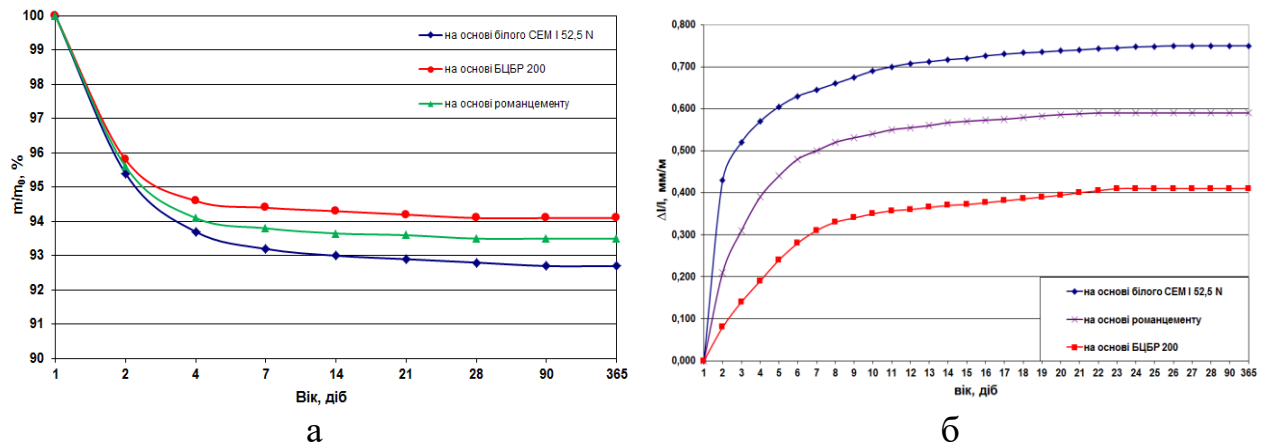


Рисунок 5.19 – Зміна маси (а) та деформації усадки (б) оздоблювальних штукатурних розчинів у повітряно-сухих умовах

У будівельному розчині з добавкою вапна, проявляються відкриті крупні капілярні пори, що зумовлює суттєве капілярне підтягування води в традиційному розчині. Як видно з табл. 5.16, для модифікованого оздоблювального розчину через 28 діб тверднення сорбційна вологість зменшується від 11,93 до 9,71%, а водопоглинання за масою на 28,4 %, порівняно з розчином без добавок. Введення комплексного модифікатора повітровтягувальної дії дозволяє регулювати параметри інтегральної та диференціальної пористості матеріалу. Так, для модифікованого будівельного штукатурного розчину коефіцієнт середнього розміру пор λ зменшується в 1,7 рази порівняно з складом без добавок. При цьому коефіцієнт однорідності розподілу пор за розмірами α зменшується до 0,55. Особливість порової структури модифікованих оздоблювальних розчинів зумовлена введенням до їх складу високоефективної повітровтягувальної добавки.

Таблиця 5.16

Пористість оздоблювальних штукатурних розчинів(Ц= 200 кг/ м³ піску; марка за рухомістю П12)

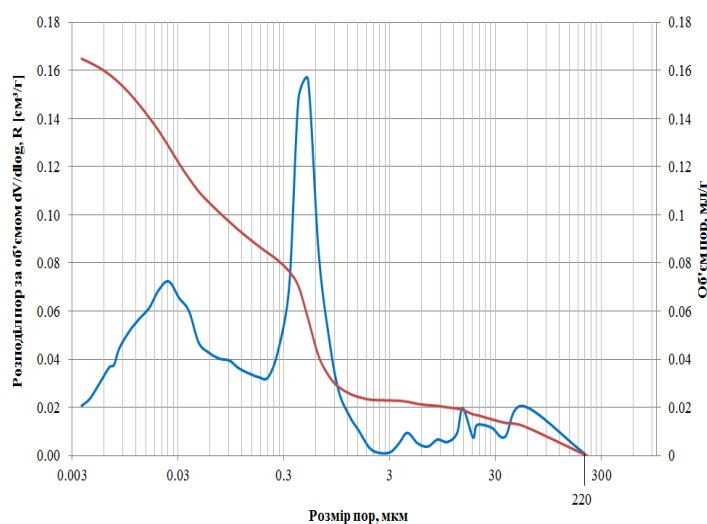
Розчин	В/Ц	Сорбційна вологість, %	Водопоглинання за масою, W _м , %, у віці, діб			Середня густина, ρ _{сер} , кг/м ³ , у віці, діб			λ	α
			1	7	28	1	7	28		
без добавок	1,66	11,93	11,31	12,25	11,72	1728	1717	1705	0,75	0,80
модифікований	1,23	9,71	10,71	10,32	9,13	1790	1753	1701	0,45	0,55

Для штукатурного розчину М50 на основі романцементу загальна пористість складає 41,8% (відкрита – 23,1%, закрита – 18,78%). В той же час, для модифікованого будівельного штукатурного розчину загальна пористість зменшується до 38,0%, в тому числі відкрита - до 15,54%. Зменшення відкритої пористості модифікованих оздоблювальних штукатурних розчинів досягається оптимізацією гранулометричного складу піску, використанням лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу та добавок пластифікуюче-повітровтягувальної дії. Методом ртутної порометрії встановлено (рис. 4.20, а), що в модифікованому штукатурному розчині найбільший об'єм (0,16 см³/г) займають пори розміром 0,4 мкм. Такі мікропори, зумовлені введенням добавок повітровтягувальної дії, виступають як демпфери напружень, перешкоджаючи поширенню тріщин у глибину твердого тіла та процесу руйнування матеріалу.

Важливою експлуатаційною характеристикою, що визначає довговічність штукатурок є морозостійкість. З метою визначення морозостійкості проведено дослідження поперемінного заморожування та відтавання зразків-призм штукатурних розчинів на основі романцементу,

білого портландцементу СЕМ І 52,5 N і декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200 за стандартною методикою згідно з ДСТУ Б В.2.7-239:2010.

Дослідженнями встановлено (рис. 5.20, б), що зразки на основі романцементу та декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200 не зазнали істотних змін, спричинених багатократними циклами (50 циклів) поперемінного заморожування в стані насичення водою і відтаювання у воді, тоді як зразки на основі СЕМ І 52,5 N з добавкою вапняного тіста через 35 циклів зазнали втрати маси понад 5,0 мас. %. Штукатурний розчин на основі білого портландцементу СЕМ І 52,5 N марки за міцністю М50 характеризуються маркою за морозостійкістю F35. Водночас для модифікованого будівельного штукатурного розчину на основі БЦБР 200 морозостійкість збільшується і досягає марки F50. Підвищення морозостійкості модифікованого будівельного штукатурного розчину можна пояснити утворенням в розчині великої кількості дрібних замкнутих повітряних пор, рівномірно розподілених між собою, які служать демпферами напружень.



а



б

Рисунок 5.20 – Розподіл пор за об'ємом штукатурного розчину на основі БЦБР 200 та зразки штукатурного розчину після поперемінного заморожування та відтаювання

Дослідженнями процесів заморожування будівельних штукатурних розчинів методом низькотемпературної дилатометрії встановлено, що для розчинової суміші на основі білого портландцементу СЕМ І 52,5 N з добавкою вапняного тіста процеси льодоутворення починаються при температурі $-2...-3^{\circ}\text{C}$, деформації розширення при цьому складають 0,7%, а при подальшому охолодженні до -10°C досягають 1,71% (17,1 мм/м). При введенні 1,0 мас.% КХД повітровтягувальної дії до розчину на основі БЦБР 200, температура початку замерзання рідкої фази знижується від -2 до -6°C , а деформації розширення за рахунок льодоутворення становлять 1,55%.

Кольоростійкість зразків оздоблювальних штукатурок на основі декоративних цементів досліджено в умовах знакозмінних температур під дією атмосферного впливу і ультрафіолетового випромінювання. Дослідні зразки штукатурних розчинів нанесено на цегляну поверхню. Візуальними спостереженнями встановлено, що через 1 рік експлуатації зразки оздоблювальних штукатурок на основі цементів різних типів з добавками пластифікуюче-повітровтягувальної дії та пігментами не змінили колір.

Випробування штукатурних розчинів на атмосферостійкість проводили прискореними методами позмінного зволоження і висушування. Результати свідчать, що після 100 циклів випробувань поперемінного зволоження та висушування коефіцієнт атмосферостійкості для модифікованого оздоблювального штукатурного розчину на основі БЦБР становить 0,95.

Оздоблювальні штукатурні розчини використовуються при опорядженні будівель і споруд в умовах агресивного середовища міських забудов. Тому виникає необхідність дослідження корозійної стійкості і терміну експлуатації штукатурок.

Корозійну стійкість оздоблювальних штукатурних розчинів визначали за прискореною методикою при зміні міцності зразків в сульфатному середовищі (концентрація $\text{SO}_4^{2-}=30000$ мг/л). Частину зразків через одну добу тверднення поміщали у воду з температурою $+20^{\circ}\text{C}$, а другу частину - в

розчин Na_2SO_4 . Через 8 тижнів визначали коефіцієнт корозійної стійкості $K_{\text{ст}}$, як відношення міцності на стиск зразків, що зберігалися у агресивному середовищі до міцності зразків у воді. Коефіцієнт корозійної стійкості для модифікованого будівельного штукатурного розчину на основі БЦБР 200, становить 0,86 (табл. 5.17). Дослідженнями висолоутворення встановлено, що на поверхні зразків розчинів на основі лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу висолів не спостерігається, що можна пояснити наявністю в складі в'язучого активних мінеральних добавок (кремнезему і метаксаоліну), які зв'язують кальцію гідроксид в гідратні новоутворення, а також високою питомою поверхнею БЦБР ($S_{\text{пит}}=820 \text{ м}^2/\text{кг}$) [228].

Таблиця 5.17

Корозійна стійкість оздоблювальних штукатурних розчинів

Цемент	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа		$K_{\text{ст}}^8$
			Na_2SO_4	H_2O	
СЕМ І 52,5 N	2,14	210	4,6	5,8	0,79
Романцемент	1,5	190	4,6	5,5	0,83
БЦБР	1,23	195	5,2	6,0	0,86

Аналізом необхідного комплексу показників якості оздоблювальних штукатурних розчинів показано, що найбільш повно вимогам для проектної марки за міцністю на стиск М50 відповідає модифікований оздоблювальний штукатурний розчин на основі лужноактивованого декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200 [90, 91]. Результати порівняльних досліджень показників якості штукатурних розчинів марки за рухомістю П12 на основі романцементу та декоративного БЦБР 200 наведені в табл. 5.18. Модифікований оздоблювальний штукатурний розчин на основі лужноактивованого декоративного БЦБР 200 марки за міцністю М50 характеризується середньою густиною 1890 кг/м^3 , водопоглинанням за масою 8,6%, пониженими деформаціями усадки (0,41 мм/м), підвищеною міцністю зчеплення з основою (0,58 МПа), корозійною стійкістю ($K_{\text{Ср}}=0,86$) та морозостійкістю (F50).

Таблиця 5.18

**Показники якості оздоблювальних розчинів на основі
декоративних цементів**

Найменування показника	Одиниці вимі- рювання	Значення показника для штукатурного розчину на основі	
		Романцемент	БЦБР 200
Відношення води і в'язучого за масою	В:В _в	1,0	1,2
Рухомість розчинової суміші	см	8,4	9,0
Середня густина розчину, ρ	кг/м ³	1960	1890
Вміст повітря у розчиновій суміші в ущільненому стані	%	5,2	9,5
Водоутримувальна здатність, V	%	-	96,8
Розшаровуваність, П	%	-	5,2
Терміни тузавіння розчинової суміші			
початку	год-хв	0-15	5-30
кінця		0-30	6-40
Міцність на стиск, R _c	МПа	5,5	6,0
Міцність на розтяг при вигині, R _{tb}	МПа	1,4	1,9
Міцність зчеплення з основою, R _{bf}	МПа	0,43	0,58
Вологість, ω_m	%	5,1	5,6
Водопоглинання за масою, W _m	%	8,9	8,6
Пористість, П	%	41,8	38,0
Усадка, ε_y	мм/м	0,59	0,41
Корозійна стійкість, KС _p	-	0,83	0,86
Морозостійкість, F	цикли	50	50
Висолоутворення	-	немає	немає

Таким чином, використання лужноактивованих багатокомпонентних цементів та добавок пластифікуюче-повітровтягувальної дії дозволяє одержати легковкладальні суміші для зовнішніх оздоблювальних штукатурок, необхідну міцність зчеплення з основою, вологообміном між оштукатуреним елементом і навколишнім середовищем.

Висновки до розділу

1. Дослідженнями показників технологічності, конструктивності та призначення модифікованого бетону на основі композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R ($\rho = 400 \text{ кг/м}^3$) встановлено, що для бетонної суміші марки за осадкою конуса S4 ($OK = 170 \text{ мм}$) середня густина становить 2420 кг/м^3 , об'єм втягнутого повітря – 2,5%; показники водовідділення (0,6%) та розчинівідділення (1,0 %) відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000. Аналізом експериментально-статистичних моделей міцності бетонів з витратою композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R в межах $320 \dots 420 \text{ кг/м}^3$ встановлено, що при введенні 1,0–1,5 мас.% РСЕ за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту (34–27%) через 2 доби тверднення досягається міцність $f_{cm2} = 47,0 \text{ МПа}$ ($\rho = 420 \text{ кг/м}^3$).

2. Для оцінки взаємозв'язку між екологічними та технічними характеристиками цементу та бетону визначено ефективність клінкеру в бетоні [$\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$], а також інтенсивність виділення CO_2 (CO_2 -інтенсивність, $\text{кг CO}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$). Показано, що із збільшенням міцності бетону ці величини зменшуються, тобто портландцементний клінкер використовується більш ефективно. Так, для модифікованого бетону на основі СЕМ ІІ/В-М 42,5 R питома витрата клінкеру на одиницю міцності через 28 діб складає $4,5 \dots 3,0 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$, при цьому CO_2 -інтенсивність становить $3,9 \dots 2,6 \text{ кг}$

$\text{CO}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$, що значно менше порівняно з традиційними бетонами ($8\text{--}10 \text{ кг } \text{CO}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$).

3. Для одержання швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів проведена оптимізація гранулометричного складу суміші заповнювачів та композиційного портландцементу. Для бетонної суміші номінального складу Ц:П:Щ₂₋₄:Щ₄₋₁₆=1:1,1:1,42:2,23 для досягнення марки за консистенцією S4, водо-цементне відношення складало 0,68, середня густина – 2400 кг/м^3 , вміст повітря – 3,2 %. Рання міцність бетону через 12 та 24 год складала відповідно 0,8 та 10,2 МПа, а стандартна – 40,5 МПа. Введення трикомпонентної добавки $\text{PCE} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{нано-SiO}_2$ до бетонної суміші ($\text{В/Ц}=0,40$, $\rho = 2410 \text{ кг/м}^3$, $V_{\text{п}}=2,4 \%$) забезпечує приріст ранньої міцності через 12 год – у 8 разів, а через 1 та 2 доби – у 2,3 рази. У проектному віці міцність наномодифікованого швидкотверднучого бетону становить 74,2 МПа, що відповідає класу C50/60; за оцінкою питомої міцності бетон характеризується швидким її наростанням ($f_{\text{cm}2}/f_{\text{cm}28}=0,51$, при цьому модуль пружності зростає від 28,5 до 43,6 ГПа порівняно з контрольним складом).

4. Дослідженнями модифікованого самоущільнювального бетону на основі композиційного портландцементу ($\text{Ц}=370 \text{ кг/м}^3$) та спеціально-підібраної суміші заповнювачів встановлено, що за критеріями консистенції, в'язкості та рухомості згідно ДСТУ EN 206:2019, бетонна суміш відповідає класам SF2 (рухомість - 680 мм, випробування на конусі Абрамса), SF_j2 (діаметр розпливу - 650 мм, випробування з блокуючим кільцем), VF2 ($t_v=20 \text{ с}$, випробування з V-подібною воронкою), PL2 (коефіцієнт - 0,89, випробування на L-ящику) і характеризується стабільністю показників при високій текучості: однорідністю без розшаровування і водовідділення, вміст повітря становить 2,8%; міцність бетону відповідає класу C50/60, марка за морозостійкістю - F200, марка за водонепроникністю - W12. За показником клінкер-інтенсивності - $4,53 \text{ кг клінкеру}/(\text{МПа} \cdot \text{м}^3)$ - самоущільнювальний бетон відповідає вимогам E_{co}-SCC, а за оцінкою питомої міцності $f_{\text{cm}2} / f_{\text{cm}28} = 0,53$ характеризується швидким наростанням міцності.

5. Аналізом результатів силових і енергетичних характеристик тріщиностійкості встановлено, що показники питомих і загальних питомих ефективних витрат енергії на статичне руйнування до моменту початку руху тріщини становлять 143 і 499 Дж/м² відповідно при в'язкості руйнування 0,78 МПа·м^{1/2}. Дослідженнями порової структури показано, що для наномодифікованого бетону характерні дрібні повітряні пори ($A_{300} = 1,34$), які рівномірно розподілені в структурі цементуючої матриці. Показник Пауерса складає 0,157 мм (норма $\leq 0,2$ мм), що визначає підвищену довговічність у процесах заморожування та відтавання (марка за морозостійкістю F300, марка за водонепроникністю W14).

6. Наномодифікований швидкотверднучий бетон підвищеної тріщино- та корозійної стійкістю одержано на основі сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR ($\rho = 370$ кг/м³), добавок золи-винесення та лужного нанокompозиту. За показниками ранньої ($f_{cm2} = 51,9$ МПа) та проектної ($f_{cm2} = 98,9$ МПа) міцностей наномодифікований бетон (марка за консистенцією S4, В/Ц=0,38, V=1%) відповідає класу C60/75 та характеризується швидким її наростанням ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,52$); міцність через 180 діб тверднення зростає до 118,2 МПа. Для наномодифікованого бетону модуль пружності становить $E_{cm} = 49,5$ ГПа, водонепроникність досягає W18, морозостійкість – F400. При цьому забезпечуються високі значення питомих енерговитрат ($G_i = 177$ Дж/м²; $G_f = 542$ Дж/м²) та в'язкість руйнування ($K_i = 0,90$ МПа·м^{1/2}), що підтверджується дослідженнями порової структури. Комплексне поєднання золи-винесення та лужного нанокompозиту забезпечує на мезорівні високу міцність контактної зони на границі «цементуюча матриця-заповнювач», а наномодифікований бетон характеризується підвищеною кількістю дрібних повітряних пор ($A_{300} = 1,12$), показник Пауерса становить 0,172 мм.

7. Високофункціональні бетони підвищеної жаростійкості розроблені на основі портландцементу з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5 R, які характеризуються пониженим тріщиноутворенням при температурах до 500⁰С. З використанням багатофакторного експерименту оптимізовано склади бетонів на основі

лужноактивованого СЕМ II/A-P 42,5 R та добавки мікрокремнезему. Встановлено, що оптимальна кількість мікрокремнезему (8,0 мас.%), лужного активатора (2,0 мас.%) та PCE (1,0 мас.%) забезпечує через 2 доби в нормальних умовах тверднення одержання підвищеної міцності ($f_{cm2}=75,15$ МПа); після температурної обробки ($T=400^{\circ}\text{C}$) внаслідок ефекту самозапарювання міцність зростає ($f_{cmT}=103,8$ МПа). З використанням корундового заповнювача та добавки лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE за рахунок поліпшення міжфазної взаємодії та зміцнення контактної зони отримано наноінженерні композити, які представляють собою ультрависокофункціональні бетони з міцністю на згин/стиск 15/160 МПа та стиранністю на рівні 0,02...0,04 г/см², що створює можливість для їх застосовування в цементній промисловості в якості футерувального матеріалу в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C.

8. За результатами дослідженнями клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих композиційних цементів показано, що технологія їх виготовлення визначає необхідність дотримання особливих умов для забезпечення належної структури цементуючої матриці та експлуатаційних властивостей виробів, при цьому гранично низьке водо-в'язуче відношення за рахунок полікарбоксилатних суперпластифікаторів та підбір співвідношення компонентів твердої фази на різних масштабних рівнях сприяють отриманню особливо щільної мікроструктури матеріалу. Високодисперсні добавки (мікрокремнезем, суперцеоліт) підвищують дрібнозернистість мікроструктури цементуючої матриці бетону і разом наномодифікаторами поліпшують міжфазну взаємодію із зміцненням контактної зони, що дозволяє отримати наноінженерні композити.

9. Розроблено високофункціональні оздоблювальні розчини для штукатурних та реставраційних робіт. Модифіковані розчинові суміші на основі лужноактивованих декоративних багатокомпонентних цементів характеризуються наступними показниками: марка за рухомістю П12, вміст повітря – 9,5%, водоутримувальна здатність - 96,8%, розшаровуваність - 5,2%.

Модифіковані будівельні штукатурні розчини проектної марки за міцністю на стиск М50 характеризуються середньою густиною 1800-1890 кг/м³, масовим водопоглинанням 8,4-8,6%, підвищеною міцністю зчеплення з основою ($R_{bf}=0,58$ МПа), пониженою усадкою ($\epsilon_y=0,41$ мм/м), корозійною стійкістю ($KC_p=0,86$), морозостійкістю (F50) і атмосферостійкістю. Методом низькотемпературної дилатометрії встановлено, що температура початку замерзання рідкої фази модифікованого штукатурного розчину знижується від -2 до -6 °С, а деформації розширення зменшуються в 1,8 рази порівняно з розчином на основі романцементу і становлять 1,55%.

РОЗДІЛ 6. ПРАКТИКА ВИКОРИСТАННЯ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ ТА НАНОМОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ НА ЇХ ОСНОВІ

6.1. Промисловий випуск лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та їх техніко-економічна ефективність

Портландцементи загальнобудівельного призначення – найбільш поширені в'язучі матеріали, які дають змогу отримувати вироби та конструкції з високою міцністю та експлуатаційними властивостями. Крім цього сучасні цементи як і будь-які інші будівельні матеріали повинні відповідати вимогам екологічної безпеки, високої технологічності, енергоефективності та економічної доцільності [18, 54, 164]. Саме таких принципів у виробництві цементної продукції дотримується провідне підприємство цементної галузі України - ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (IFSEM), виробничі потужності якого складають 3,6 млн т цементу на рік, що становить понад третину всього вітчизняного ринку цементу. Дане підприємство постійно інвестує кошти в нове обладнання для покращення технології виробництва, а також мінімізації викидів CO₂ до атмосфери. В умовах зростаючих вимог до охорони навколишнього середовища на даному підприємстві щороку зростає виробництво цементів з мінеральними добавками [16, 21, 64, 68, 69, 106, 230].

ПрАТ «Івано-Франківськцемент» використовує при виробництві широкої гами високоякісних цементів в якості пуцоланового матеріалу – природний цеоліт з власного кар'єру (родовище в Закарпатській обл.) та

карбонатну добавку – вапняк найвищої якості (LL) з родовища в Івано-Франківській обл., для якого вміст загального органічного вуглецю при випробуванні згідно з EN 13639 не перевищує 0,20 % за масою. Добавка цеоліту характеризується високою початковою активністю, зменшує водовідділення, підвищує міцність бетонних виробів. Вапняк завдяки тонкому подрібненню зменшує об'єм пустот між зернами клінкеру, забезпечує пластичність бетонної суміші та підвищення ранньої міцності бетону. Сучасні технології помелу та змішування в замкненому циклі дозволили одержувати на даному підприємстві широкий асортимент цементів шляхом як сумісного, так і роздільного помелу клінкеру і добавок в млинах з сепараторами останнього покоління. Процеси виготовлення цементів перебувають під контролем аналітичної техніки; найсучасніше обладнання лабораторії та контролю технологічного процесу дозволяє системно забезпечувати якість сировинної суміші, клінкеру та безпосередньо самого цементу на високому рівні.

Оптимізація витрат на помел, пошук шляхів зниження енерговитрат, скорочення питомих викидів CO_2 на 1 т цементу, зростання обсягів, при одночасному збільшенні прибутковості на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» значною мірою досягається шляхом зниження такого показника як клінкер-фактор. Технологія роздільного помелу згідно ТУ У 23.5-02071010-173:2017 базується на окремому помелі та змішуванні різних компонентів цементу для того, щоб розвинути взаємне підсилення дії факторів між складовими і виділити максимальну користь з кожного компоненту (додаток Б). Роздільним способом кожен компонент розмелюють окремо до необхідної тонини, при якій досягається максимальна активність таких добавок, що дає можливість отримувати цемент з покращеними реологічними та міцнісними характеристиками. В якості інтенсифікатора помелу використовується триетаноламін, що додається в кількості 0,02-0,03 мас.% залежно від продуктивності млина. Так як розмелоздатність завантаженого матеріалу варіюється (так при подрібненні сировинного матеріалу в більшій мірі, ніж

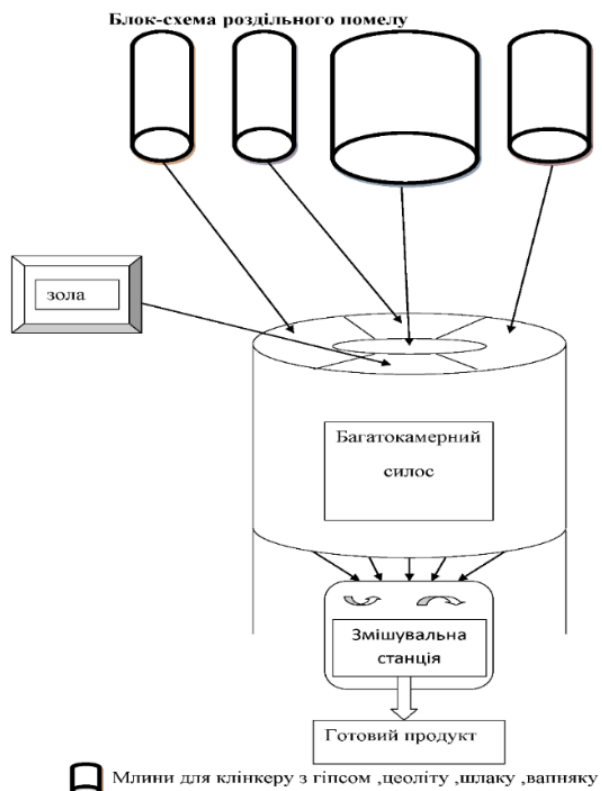
при подрібненні цементного клінкеру, проте з іншого боку вимоги до рівномірності помелу цементу є вищі) поряд з регулюванням кількості матеріалу, що завантажується необхідно контролювати і тонину помелу.

Виробництво композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5 R здійснювалось сумісним помелом портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, природного цеоліту, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2х13,0 м з сепаратором фірми “Cristian Pfeiffer”, що працює за закритим циклом розмелювання. Мінеральні добавки вводились за допомогою дозатора коріолісового типу фірми “Schenck”. Витрата компонентів для виготовлення 1 т портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 32,5R складала: 625 кг клінкеру, 167 кг ГДШ, 96 кг цеолітового туфу, 56 кг вапняку, 40 кг гіпсового каменю.

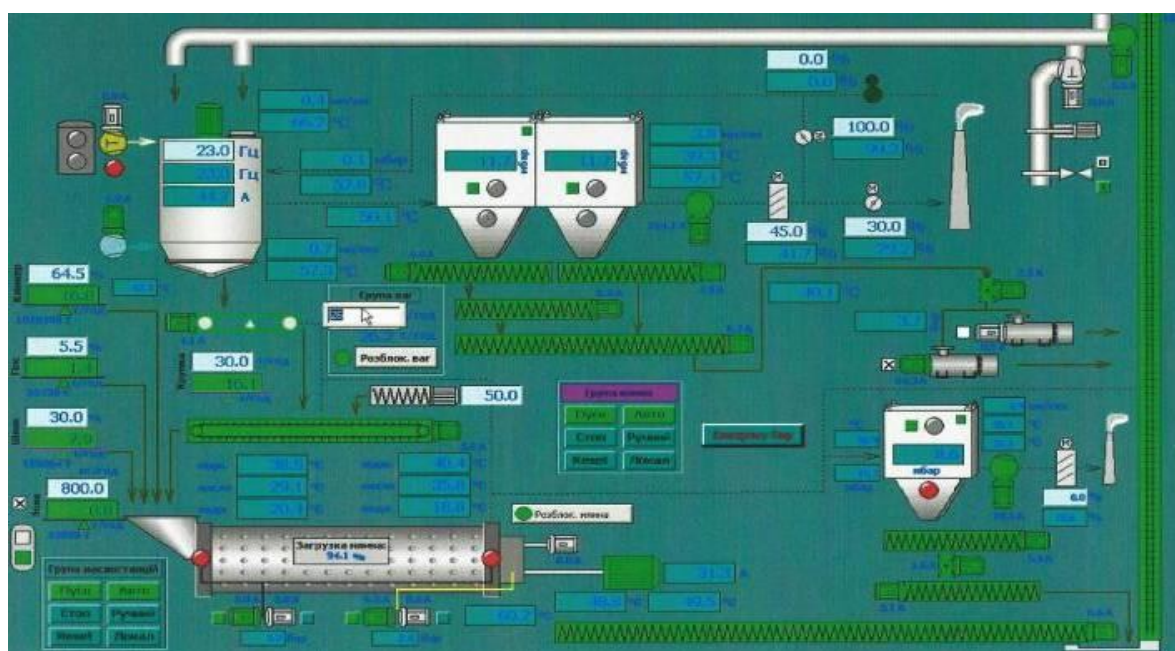
Випуск промислової партії в кількості 700 тис. т і випробування розробленого композиційного портландцементу, проведені на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” (додаток В). Клінкер, гранульований доменний шлак, цеоліт, вапняк та двоводний гіпс з бункерів за допомогою вагових дозаторів та живильників подаються у цементний млин на помел. З млина цемент поступає в сепаратор, де відбувається розділення цементної фракції: на дрібну, яка подається в силоси, і крупну, яка повертається на домелювання.

Для помелу портландцементу типу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R роздільним способом використані цементні млини №5, №7 та №10 та встановлений багатокамерний силос для зберігання матеріалів і подальшого змішування. З використанням млина №5 проведено помел гранульованого доменного шлаку; млина №7 – клінкеру з гіпсом; млина №10 – цеолітового туфу або вапняку. Помельне устаткування забезпечене аспіраціями для відділення цементного пилу від повітря. Після сепарації матеріал з необхідною тониною помелу подається на елеватор і з використанням аерожолобів транспортується в багатокамерний силос. Процес помелу роздільним способом можна показати блок-схемою, яка показана на рис. 6.1, а.

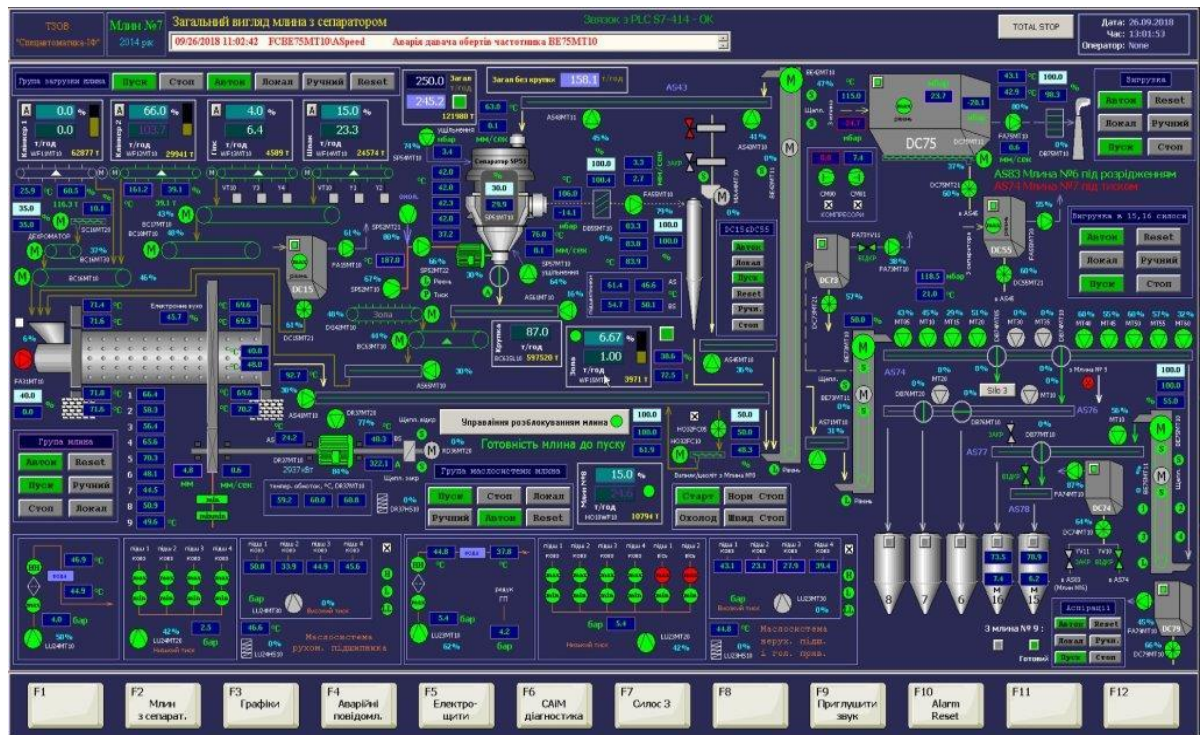
Виготовлення мультимодального композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) здійснювалось за технологією сумісного (рис. 6.1, б) та роздільного помелу з сепараторами фірми “Cristian Pfeiffer” та наступним змішуванням компонентів (рис. 6.1, в).



а



б



В

Рисунок 6.1 – Блок-схема помелу (а), технологічна схема виготовлення мультимодальних композиційних портландцементів сумісним (б) і роздільним (в) способами на ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Портландцементний клінкер з добавкою гіпсового каменю розмелювався в кульовому млині 4,2х13,0 м ($S_{\text{пит}} = 350 \dots 380 \text{ м}^2/\text{кг}$), ГДШ – у кульовому млині 2,6 х 13,0 м ($S_{\text{пит}} = 400 \dots 420 \text{ м}^2/\text{кг}$), цеолітовий туф та вапняк у млинах 3,2 х 8,5 м ($S_{\text{пит}} = 500 \dots 700 \text{ м}^2/\text{кг}$).

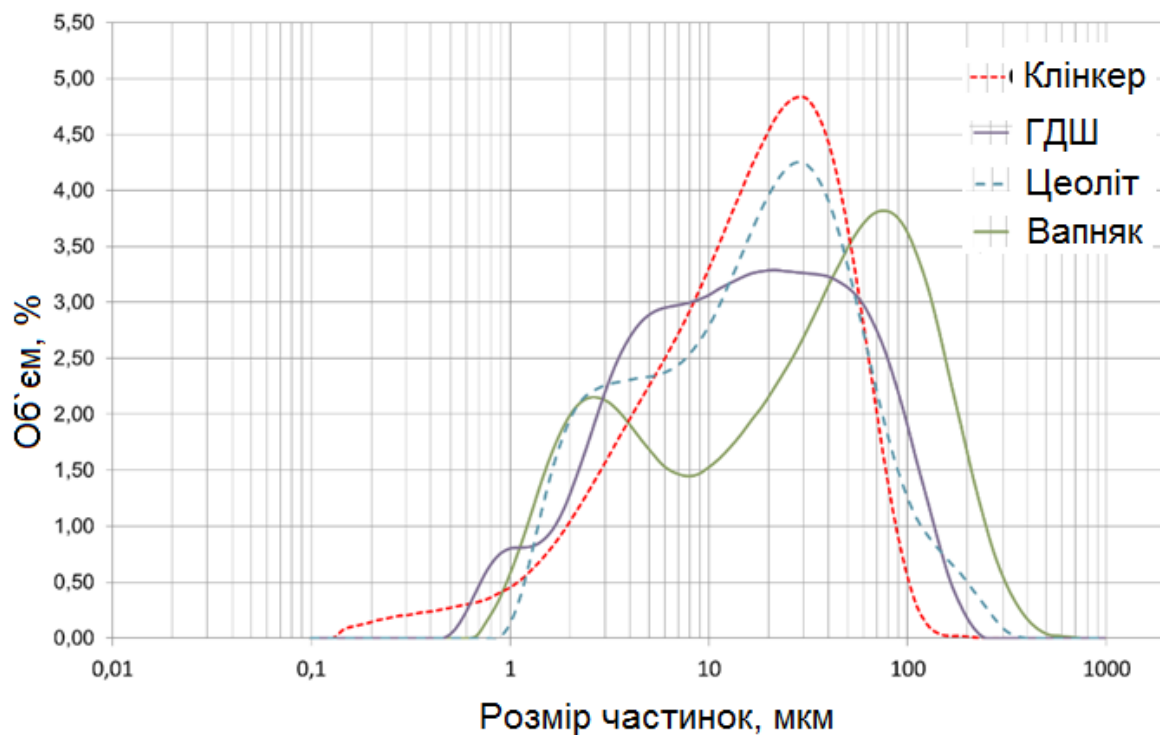
У результаті змішування портландцементного клінкеру та мінеральних складників із заданим співвідношенням компонентів готовий продукт подавався в цементний силос. Тонина помелу основних складників та готового продукту визначалась за питомою поверхнею на приладі Блейна та залишком на ситі 0045, а гранулометричний склад аналізувався лазерним гранулометром Mastersizer 3000. Мінеральні добавки – суперцеоліт і вапняк, характеризувались бімодальним розподілом частинок (рис. 6.2, а). Роздільний помел цементу дозволяє доводити кожен компонент до оптимальної питомої поверхні та гранулометрії для досягнення найбільш ефективних показників стандартної та ранньої міцностей (додатки Г). Гранулометричний склад

композиційних портландцементів, виготовлених шляхом сумісного та роздільного помелу, наведено на рис. 6.2, б. Розроблений композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю відповідає ДСТУ Б EN 197-1 СЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R. У віці 28 діб даний цемент характеризується показниками екологічності ($GWP = 560 \text{ кг CO}_2/\text{т}$) та клінкер-інтенсивності – $14,3 \text{ кг клінкеру/МПа}\cdot\text{т цементу}$, що відповідно в 1,7 та 1,5 рази менше порівняно з СЕМ I 42,5 R.

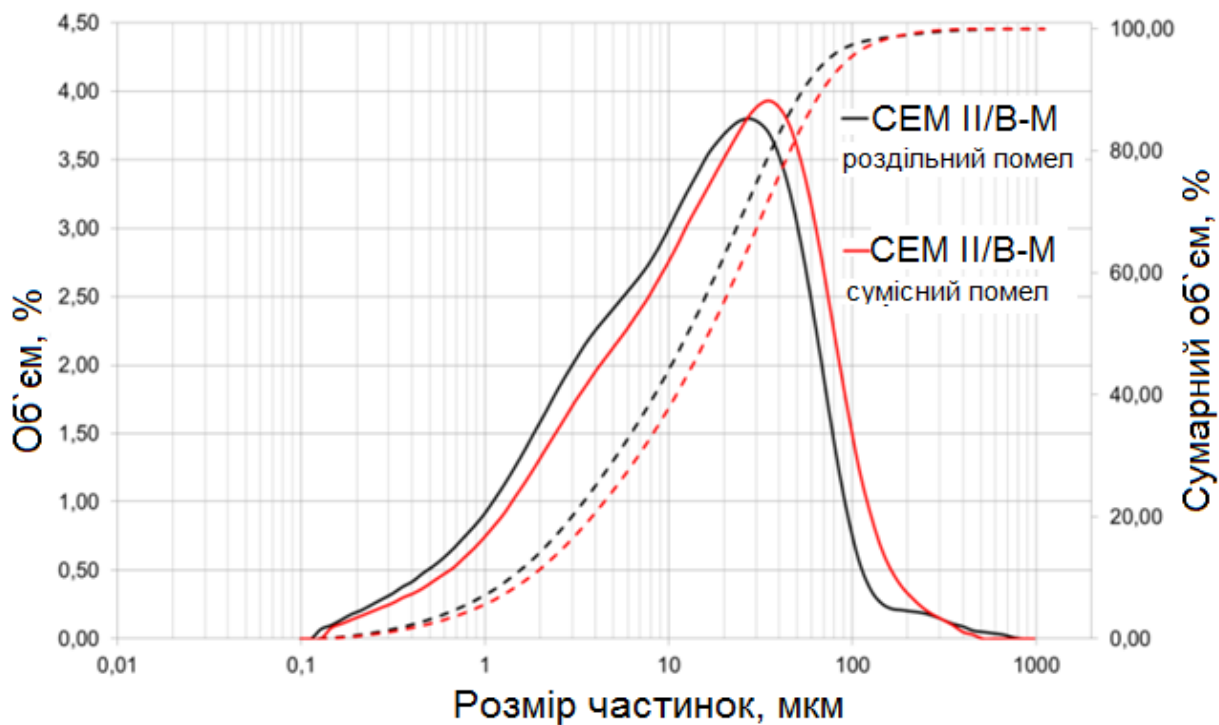
Характерні властивості композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю – помірне тепловиділення при твердненні, понижене водовідділення, понижені деформації усадки в нормальних умовах тверднення; підвищені: водонепроникність, корозійна стійкість морозостійкість та стійкість до висолоутворення. Композиційний портландцемент СЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R гарантує високу якість виробів і використовується як універсальний цемент для широкого спектру будівельних робіт, зокрема виготовлення бетонів класів С 8/10...С 35/45, виробництва несучих конструкцій усіх видів будівництва, товарного бетону при зведенні монолітних конструкцій у літній період, ніздрюватих бетонів та дрібноштучних виробів. Нормований мінералогічний склад цементу дає можливість застосовувати його для виготовлення монолітних великооб’ємних бетонних споруд, для будівництва доріг, поребриків, бордюрів, при виготовленні важких бетонів для підземного будівництва, спеціальних фундаментів.

На основі проведених досліджень дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ II/A-S 42,5 R було встановлено технологічну і економічну доцільність (додаток Г), що дозволяє покращити показники якості та експлуатаційні властивості виробів на його основі, а також розширити область застосування. Проведеними розрахунками встановлено, що собівартість 1 т портландцементу СЕМ II/A-S 42,5 R складає $C_1 = 1126,2 \text{ грн}$, а собівартість 1

т композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(S-P-L) 42,5 R становить $C_2 = 868,45$ грн (табл. 6.1).



а



б

Рисунок 6.2 – Розподіл частинок за розміром: а – основних складників цементу; б – композиційних портландцементів СЕМ ІІ/В-М(S-P-L)

Таблиця 6.1

**Порівняльний розрахунок собівартості портландцементу СЕМ ІІ/А-С
42,5 R та мультимодального композиційного портландцементу
СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R**

Складники цементу та показник	Одиниці вимірю- вання	Вартість матеріалів, грн	Витрата матеріалів на 1 т	Вартість, грн
СЕМ ІІ/А-С 42,5 R				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020,00	0,850	867
ГДШ	т	520,00	0,310	161,2
Гіпсовий камінь	т	140,00	0,040	5,6
Електроенергія	кВт·год	2,20	42,0	92,4
Виробнича собівартість	грн	-	-	1126,2
СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020	0,625	637,50
ГДШ	т	520	0,167	95,19
Цеолітовий туф	т	300	0,096	24,00
Вапняк	т	130	0,072	9,36
Гіпсовий камінь	т	140	0,040	5,60
Електроенергія	кВт·год	2,20	44,0	96,8
Виробнича собівартість	грн	-	-	868,45

Питомий економічний ефект при випуску композиційного портландцементу за рахунок використання природного цеоліту та вапняку складає 257,75 грн/т (вартість матеріалів станом на жовтень 2017 р.). Фактичний економічний ефект від впровадження промислових партій четвертинного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю складає 154,65 тис. грн.

Лужноактивований композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю одержували шляхом сумісного помелу

портландцементного клінкеру, ГДШ, цеолітового туфу, вапняку, гіпсового каменю та сульфатно-лужного активатора (Na_2SO_4) в кількості 2,0 мас. % в кульових млинах нового покоління. За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик АСЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R (ЛПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р) вимогам проекту технічних умов «Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю» (додаток Д).

Таблиця 6.2

**Фізико-механічні властивості лужноактивованого композиційного
портландцементу АСЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R**

Основні показники		Вимоги	Значення
Вміст мінеральних добавок, мас.%		21–35	35
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$, $\text{см}^2/\text{г}$		-	4150
Терміни тужавіння, хв:	- початок	≥ 60	140
	- кінець	-	230
Нормальна густота тіста, НГТ, %		-	29,0
Розплив конуса, мм		-	115
Міцність на стиск, у віці, діб, МПа	2	$\geq 20,0$	28,7
	28	$\geq 42,5$	54,6
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм		$\leq 10,0$	0
Ознаки хибного тужавлення		немає	немає
C_3A в клінкері, %		$\leq 8,0$	7,06
Вміст сульфату (як SO_3), %		$\leq 3,5$	3,0

На ПрАТ "Івано-Франківськцемент" проведено випуск промислової партії лужноактивованого композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю АСЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R в кількості 100 тонн (додаток Е). Фізико-механічні випробування виготовленого лужноактивованого композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю АСЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R проведені в центральній заводській лабораторії ПрАТ "Івано-

Франківськцемент”, що акредитована в НААУ на відповідність ДСТУ ISO/IEC 17025. Результати випробувань наведені в табл. 6.2. Показник клінкер-інтенсивності порівняно з СЕМ II/В-М(S-P-L) 42,5 R зменшується до 11,90 кг клінкеру/МПа·т цементу.

На основі наукових розробок автора в межах НДР «Розроблення та дослідження нових типів цементів ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та бетонів на їх основі» (номер держреєстрації 0119U102242) розроблено портландцементи з вапняком типу СЕМ II/А-LL 42,5 R ($K_f=0,78$) та нові типи композиційних портландцементів з вапняком проектного типу СЕМ II/С-М 42,5 ($K_f=0,60$) з використанням місцевої карбонатної сировини. На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» сертифіковано портландцемент з добавкою вапняку (LL) класу 42,5 з високою ранньою міцністю (R): умовне позначення EN 197-1 СЕМ II/А-LL 42,5 R (клінкер-фактор - 0,78).

ПрАТ «Івано-Франківськцемент» використовує у виробництві цементу карбонатну добавку – вапняк найвищої якості (LL) з родовища в Івано-Франківській обл., для якого вміст загального органічного вуглецю не перевищує 0,20 мас. %. Вапняк завдяки тонкому подрібненню зменшує об’єм пустот між зернами клінкеру, забезпечує пластичність бетонної суміші та підвищення ранньої міцності бетону. Портландцемент СЕМ II/А-LL 42,5 R із вмістом вапняку (10÷15 мас.%) має світлий колір та використовується для виготовлення бетонів класів С 20/25....С 35/45 при виробництві несучих конструкцій усіх видів будівництва. Бетони, виготовлені на основі СЕМ II/А-LL 42,5 R характеризуються високою ранньою міцністю, що дозволяє швидше розбирати опалубки з бетонних конструкцій та продовжувати будівельно-монтажні роботи, при цьому забезпечується гладка та рівна поверхня.

Ефективність використання СЕМ II/А-LL 42,5 R проявляється передусім у збільшенні ранньої міцності бетону, а також у зниженні водопотреби, підвищенні рухливості бетонних сумішей і зменшенні їх водовідділення. Економічна ефективність використання вапняку полягає у зниженні затрат на виробництво цементу при забезпеченні показників

міцності на рівні портландцементу СЕМ І 42,5 R. Слід відзначити доцільність використання даного цементу при виготовленні сухих будівельних сумішей та самовирівнюючих наливних підлог

За технологією роздільного помелу на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» проведено випуск дослідно-промислової партії пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю СЕМ ІV/A(P) 52,5 R-SR в кількості 700 тонн (додаток Є). Витрата компонентів для виготовлення 1 т пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ ІV/A(P) 52,5 R-SR складала: 730 кг клінкеру, 230 кг цеолітового туфу, 40 кг гіпсового каменю. При помелі сульфатостійкого цементу з пуцоланою застосовано суперпластифікатор Sika Plast 2508. Пластифікований сульфатостійкий пуцолановий цемент характеризується підвищеною швидкістю тверднення, стійкістю до хімічної корозії та меншим тепловиділенням під час монолітного бетонування. Результати фізико-механічних випробувань наведені в табл. 6.3.

Характерні властивості: швидкотверднучий, підвищена стійкість до хімічної корозії та менше тепловиділення під час монолітного бетонування. Завдяки специфічній пуцолановій добавці відрізняється від цементів типу СЕМ ІІ/A-S 42,5 R та СЕМ ІІ/A-LL 42,5 R значно меншим водовідділенням без застосування хімічних добавок, що надає йому переваги в монолітному бетонуванні. Такий цемент характеризується підвищеною водоутримувальною здатністю. Бетонні суміші на такому цементі при приготуванні та транспортуванні менше розшаровуються.

З метою зниження собівартості цементу завдяки зменшенню вмісту його клінкерної складової із забезпеченням необхідних будівельно-технічних властивостей проведено випуск декоративних чотирикомпонентних цементів (клінкер-фактор 0,30). Декоративні багатокомпонентні цементи одержані сумісним змішуванням вихідних компонентів (білий портландцемент, карбонатний наповнювач, метакаолін, кремнезем, цеоліт, РСЕ).

Таблиця 6.3

**Фізико-механічні властивості пластифікованого сульфатостійкого
пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю
ДСТУ Б EN 197:2015 CEM IV/A(P) 52,5 R-SR**

Основні показники	Вимоги	Значення
Вміст мінеральної добавки (цеоліт), мас.%	21–35	23
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$, $\text{см}^2/\text{г}$	-	4200
Терміни тужавіння, хв:		
- початок	≥ 45	120
- кінець	-	220
Нормальна густота тіста, НГТ, %	-	29,5
Розплив конуса, мм	-	193
Міцність на стиск, МПа:		
- рання, 2 доби	$\geq 30,0$	34,3
- стандартна, 28 діб	$\geq 52,5$	69,6
Середня активність при пропарюванні, МПа, згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	$\geq 38,0$	47,5
Група ефективності при пропарюванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	-	I
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	$\leq 10,0$	0
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
C_3A в клінкері, %	$\leq 9,0$	7,6
Вміст сульфату (як SO_3), %	$\leq 3,5$	3,0

При сумісному перемішуванні портландцементу, активних мінеральних добавок та карбонатного мікронаповнювача, дані цементи збагачуються дрібними фракціями, що призводить до підвищення їх активності за рахунок оптимізації гранулометричного складу.

Декоративні багатокомпонентні цементі для штукатурних розчинів БЦБР виготовляли у відповідності з вимогами проекту технічних умов ТУ У

26.5-02071010-161:2012 «Декоративний багатокомпонентний цемент для будівельних розчинів» (додаток Ж). Випуск декоративного багатокомпонентного цементу для будівельних штукатурних розчинів БЦБР здійснено на ТзОВ "Завод "Полімербудпром" у кількості 5 т (додаток З). Дослідженнями фізико-механічних властивостей декоративного багатокомпонентного цементу для оздоблювальних розчинів (табл. 6.4) встановлена їх відповідність вимогам ДСТУ Б В.2.7-124-2004.

Таблиця 6.4

**Фізико-механічні властивості декоративного декоративного цементу
БЦБР 200 ДСТУ Б В.2.7-124-2004**

Показники		ДСТУ Б В.2.7-124-2004	
		Вимоги	БЦБР 200
Вміст MgO, не більше, мас.%		< 5	0,57
Масова частка клінкеру в цементі, мас.%		> 20	30
Вміст SO ₃ в цементі, мас.%		1,0 < SO ₃ < 3,0	1,9
Терміни тужавіння, год-хв	початок	≥1-00	3-40
	кінець	≤12-00	4-50
Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	7	-	23,0
	28	≥20,0	30,1
	365	-	44,8
	720	-	53,7
Водовідділення, об. %		< 30	16,4

В умовах ТзОВ "Завод "Полімербудпром" собівартість використання однієї тонни декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200

зменшується на 310 грн порівняно з білим портландцементом СЕМ І 52,5 «СІМСА». При цьому емісія CO₂ зменшується в 2 рази (табл. 6.5). З ТзОВ "Завод "Полімербудпром" укладено ліцензійний договір про використання корисної моделі «Зв'язуюче» (патент № 82274).

Таблиця 6.5

Техніко-економічні показники декоративних цементів

Тип цементу	Склад цементу, %						Вартість за 1 т, грн	Викиди CO ₂ кг/т цем
	Клінкер	Гіпс	Вапняк	Метакаолін	Кремнезем	КХД		
Романцемент	100,0	-	-	-	-	-	1000,00	1200,00
СЕМ І 52,5 N (білий)	95,0	5,0	-	-	-	-	2500,00	1200,00
БЦБР 200	30	5,0	35	15	15	1,0	2190,00	600,00

Економічний ефект: 310,00 грн/т цем.

при випуску 5 т цем./рік 1550 грн

Екологічний ефект: 600,0 кг CO₂/т цем.

120 000,0 т CO₂/рік

Розроблені склади технологічно-оптимізованих четвертинних мульти-модальних композиційних портландцементів типу СЕМ ІІ/В-М ($K_{\phi}=0,65$), лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу АСЕМ ІІ/В-М ($K_{\phi}=0,65$) та декоративних багатокомпонентних цементів БЦБР 200 ($K_{\phi}=0,30$) забезпечують технічні, економічні та екологічні переваги.

6.2. Промислово-дослідне впровадження та апробація наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів

Впровадження дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R в кількості 600 т проведено на ДП “Спецзалізобетон” ПрАТ “Івано-Франківськцемент” при виготовленні модифікованих товарних бетонів класів С20/25...С30/35. При цьому було вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання високої ранньої та запроектованої марочної міцності бетонів. Загальний об’єм модифікованого товарного бетону склав 1500 м³ (додаток І). Результати випробувань модифікованого бетону на основі композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R представлені в табл. 6.6.

Супроводжуючий контроль на всіх етапах будівництва показав, що технологія виготовлення бетонних сумішей на основі мультимодального композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R, модифікованих полікарбоксилатними суперпластифікаторами, дозволяє одержувати литі бетонні суміші для монолітного будівництва, особливо при виготовленні щільноармованих конструкцій складної форми та для транспортування сумішей бетононасосами.

Для прискорення тверднення бетонів в умовах ДП “Спецзалізобетон” одержано модифіковані товарні бетонні суміші на основі лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ ІІ/В-М 42,5 R ($\rho = 380 \dots 420$ кг/м³) з використанням піску ($M_k = 1,2$) та щебеню фракції 5-20 мм. Для забезпечення підвищеної рухливості при виготовленні бетонних сумішей вводили суперпластифікатори полікарбоксилатного типу. Бетонна суміш при рухливості ОК=17-19 см характеризувалася життєздатністю 1,5-2,0 год, вміст повітря становив 2,2-2,9% (додаток К).

Таблиця 6.6

**Показники якості модифікованого бетону на основі композиційного
портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R**

Показник		Значення
В/Ц		0,38
Осадка конуса, см		16
Середня густина бетонної суміші, кг/м ³		2400-2420
Об'єм втягнутого повітря, %		2,8
Міцність бетону на стиск, f_{cm} , МПа, у віці, діб	3	22,1
	28	42,5
	365	65,9

Технологічна схема виготовлення модифікованих бетонних сумішей на основі композиційних портландцементів на ДП “Спецзалізобетон” ПрАТ “Івано-Франківськцемент” представлена на рис. 6.3, а, б. Модифікована товарна бетонна суміш доставлялася автобетонозмішувачами для влаштування площадок (рис. 6.3, в-д). Модифікована бетонна суміш (витрата цементу - 400 кг/м³) при В/Ц=0,39 характеризується однорідністю та легкоукладальністю без водовідділення. Осідання конуса модифікованої бетонної суміші складає 16 см (марка за осадкою конуса – S4), середня густина - 2420 кг/м³. Для модифікованого бетону забезпечується клас міцності С30/35. Модифіковані бетонні суміші використовувались для бетонування промислових площадок на території ПрАТ «Івано-Франківськцемент», при виготовленні несучих монолітних конструкцій, бетонних підлог та при будівництві житлових комплексів (м. Івано-Франківськ).

На ДП “Спецзалізобетон” за сучасною технологією безопалубного формування з використанням технологічної лінії ”Nordimpianti” виготовлено залізобетонні пустотілі плити перекриття (рис. 6.3, е) на основі наномодифікованих швидкотверднучих бетонів класу міцності С30/35 з використанням портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю СЕМ ІІ/А-LL 42,5 R та прискорювача тверднення – лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE (додаток Л). Загальний об'єм бетонної суміші склав 460 м³.

При цьому вирішено завдання забезпечення необхідних відпускнуї та проектної міцності бетонів. За рахунок прискореного тепловиділення портландцементу з вапняком у комплексі з добавкою лужного нанокompозиту створюється можливість одержання швидкотверднучих бетонів за низькоенергетичним режимом 480 град·год з температурою ізоtermічного витримування 40°C, що дозволяє зменшити температуру ізоtermічного витримування в літній період, забезпечує економічні показники, одержання гладкої поверхні та довговічність виробів. Залізобетонні пустотілі плити перекриття значно зменшують тиск на фундамент та стіни будівлі.

ТзОВ «Європромбізнес» (м. Херсон) здійснено впровадження високотехнологічних товарних бетонних сумішей з використанням портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю ПЦ II/A-B-500P-H (CEM II/A-LL 42,5 R) для зведення монолітних фундаментів вітротурбін компанії Vestas при будівництві Орлівської ВЕС Запорізької обл. потужністю 100 МВт. Проведено впровадження швидкотверднучого бетону класу C35/45 F150 W12 S4 на основі портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю в кількості 7,5 тис. тонн (додаток Р) . Загальний об'єм бетону складав 5 тис. м³. Для забезпечення підвищеної рухливості при виготовленні бетонних сумішей вводили суперпластифікатор полікарбоксилатного типу ATLAS FORTIS PL-420 в кількості 1,2 мас.%. Бетонна суміш характеризувалася маркою за легкоукладальністю S4 (ОК від 16 до 21 см) та S5 (ОК вище 21 см) при вмісті повітря – 2,5-2,8%; збереження необхідної рухливості - протягом 3 год з моменту її приготування на бетонному заводі. Важкий бетон характеризувався маркою за морозостійкістю F150 і маркою за водонепроникністю W12 (табл. 6.7). При цьому було вирішено завдання забезпечення технологічності бетонних сумішей та швидкості тверднення бетону.

Будівництво Орлівської ВЕС, яка знаходиться на Азовському узбережжі у Запорізькій обл., має важливе значення для подальшого розвитку низькоемісійної господарки України, так як в процесі її експлуатації

вироблятиметься близько 380 млн кВт·год «зеленої» електроенергії, що достатньо для забезпечення 190 тисяч домогосподарств і скорочення викидів CO₂ на 400 тис. тонн на рік.

Таблиця 6.7

Основні показники якості модифікованих бетонів для зведення фундаментів вітротурбін (марка за рухливістю Р4)

Показник	Одиниці вимірювання	Значення
Середня густина, ρ	кг/м ³	2420
Міцність на стиск f_{cm} через		
2 доби	МПа	30,5
28 діб	МПа	54,2
90 діб	МПа	67,8
365 діб	МПа	83,2
Клас міцності	-	C35/45
Марка за водонепроникністю	-	W12
Марка за морозостійкістю	-	F200

На ТОВ “Силікат ЛТД” (м. Одеса) на основі бетонної суміші з використанням сульфатостійкого цементу з пуцоланою CEM IV/A(P) 42,5 R-SR виготовлено бурін’єкційні залізобетонні палі з підвищеною корозійною стійкістю під влаштування польового фундаменту та при будівництві житлових комплексів. Сульфатостійкий цемент з пуцоланою впроваджено для виготовлення бетонної суміші у кількості 532 т (додаток С). В умовах підвищеної рухливості бетонні суміші на основі цементу з пуцоланою є однорідні без розшарування, що забезпечує нормальне занурення каркасу палі. Загальний об’єм бетонної суміші складав 1330,5 м³. Характеристики модифікованого бетону наведені в табл. 6.8.

Підвищення довговічності залізобетонних конструкцій значною мірою досягається завдяки фізико-хімічному модифікуванню цементів. Суттєвий водоредукуючий ефект при використанні цементу CEM IV/A(P) 42,5 R-SR

досягається з добавками полікарбоксилатних суперпластифікаторів, при цьому забезпечується отримання високопластичних бетонних сумішей (клас розпливу S3) та високоміцних бетонів (клас за міцністю С 55/67), а також самоущільнювальних бетонів. Модифіковані бетони ($B/C \leq 0,45$) на основі сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR рекомендуються для зведення дамб, гідротехнічних споруд, елементів колодязів та каналізаційних колекторів, ємностей для зберігання відходів тваринницьких ферм та ін.

Таблиця 6.8

**Основні показники якості модифікованих бетонів на основі
СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR (марка за рухливістю Р4)**

Показник	Одиниці вимірювання	Значення
Середня густина, ρ	кг/м ³	2390
Міцність на стиск f_{cm} через		
2 доби	МПа	18,5
28 діб	МПа	39,2
Клас міцності	-	C20/25
Марка за водонепроникністю	-	W6

Результати дисертаційної роботи використано при розробленні складів наномодифікованих ультрависокофункціональних бетонів для проведення ремонтних і футерувальних робіт верхніх циклонів на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C. На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» впроваджено промислово-дослідну партію наномодифікованого ультрависокофункціонального бетону (додаток Т). Загальний об'єм наномодифікованої ремонтної суміші складав 1000 кг. Бетонну суміш розроблено на основі портландцементу з пуцоланою з високою ранньою міцністю СЕМ II/A-P 42,5 R з використанням добавки мікрокремнезему, корундового заповнювача (середня густина - 4,02

г/см³) різних фракцій, суперпластифікатора полікарбоксилатного типу PCE та лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE.

Згідно результатів випробувань, комплексне поєднання цемент з пуцоланою (суперцеоліт) СЕМ II/A-P - полікарбоксилат – нанокompозит - мікрокремнезем в каркасі корундового заповнювача дозволяє одержати високоінтенсивну жаростійку ремонтну суміш з підвищеною довговічністю при експлуатації в умовах температур до 400°C. Новітня технологія ремонту циклонних теплообмінників верхніх ступенів цементної печі забезпечує високу міцність через 2 доби, термічну абразивну стійкість під час експлуатації при дії високих температур. Ефективність від впровадження таких наноінженерних композитів становить 5,9 тис. грн/т (додаток Т).

Масовий перехід до будівництва вимагає використання легковкладальних розчинових сумішей, що дозволяє покращити якість будівельних оздоблювальних робіт. При виробництві високорухомих розчинових сумішей виникає необхідність одержання високоякісних будівельних штукатурних розчинів з покращеними експлуатаційними властивостями. Для виготовлення модифікованого будівельного штукатурного розчину використовували суху будівельну суміш модифіковану для штукатурення Ц1ШТ1 ТУ У 26.6-02071010-162:2013 на основі декоративного багатокомпонентного цементу для будівельних розчинів БЦБР (додаток Ф).

Промислове виготовлення модифікованих будівельних штукатурних розчинів на основі сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення Ц1ШТ1 проведено на ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс" загальним об'ємом 12,0 м³ (додаток Х). Для одержання сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення Ц1ШТ1 на ТзОВ "Завод "Полімербудпром" застосовано декоративний багатокомпонентний цемент БЦБР 200, кварцовий пісок оптимального складу ($M_{к1,83}:M_{к1,22}=80:20$) та комплексний модифікатор пластифікуюче-повітровтягувальної дії. Розчинову суміш з проектною маркою за рухомістю П12 та модифікований штукатурний розчин з маркою

за міцністю М50 готували на ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс" шляхом змішування сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення Ц1ШТ1 з водою у розчинозмішувачі. Введення комплексного модифікатора пластифікуюче-повітровтягувальної дії в розчинові суміші дозволяє вирішити ряд технологічних завдань: забезпечення водоутримувальної здатності розчинових сумішей, терміну придатності до 4-6 год, міцності зчеплення з основою та еластичності для попередження релаксацій напружень без тріщиноутворення при заданій міцності будівельного розчину.

Результати випробувань модифікованих будівельних штукатурних розчинів на основі сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення Ц1ШТ1 наведено в табл. 6.9.

Таблиця 6.9

**Будівельно-технічні властивості будівельних штукатурних розчинів
(ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс")**

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення показника	
		нормативне	фактичне
Середня густина розчинової суміші	кг/м ³	-	1890
Розшаровуваність	%	не більше 10	5,2
Водоутримувальна здатність	%	не менше 95 (при приготуванні в літніх умовах)	96,8
Міцність на стиск	кгс/см ² (МПа)	не менше 50,0 (5,0)	60,0 (6,0)
Морозостійкість:		не більше	
- втрата міцності	%	25	10,0
- втрата маси	%	5	1,0
марка			F50

Розроблений модифікований будівельний штукатурний розчин використаний при реставрації частин фасадів Палацу Любомирських та

будинку №43 (пр. Свободи) у м. Львові (додаток Ц). Слід відзначити, що при виконанні штукатурних робіт (рис. 6.4), такий розчин добре накладається на поверхню стіни, зчеплюється з основою та не відшаровується від неї. Постійна консистенція суміші забезпечує високу однорідність і якість покриття. Такий розчин є полегшений, тому зменшується навантаження на штукатуру, що в кінцевому результаті сприяє раціоналізації будівельного процесу.



а



б

Рисунок 6.4 – Головний фасад Палацу Любомирських (м. Львів), при проведенні реставраційних робіт з використанням модифікованих будівельних штукатурних розчинів

Оцінка економічної ефективності використання декоративного багатокомпонентного цементу БЦБР 200 при виготовленні модифікованого будівельного штукатурного розчину проводилась з врахуванням зниження трудомісткості та вартості робіт. Ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва складає 102,29 грн на 1 м³ розчину порівняно із аналогічними будівельними штукатурними розчинами. Фактичний економічний ефект при об'ємі виготовлення 12 м³ модифікованої розчинової суміші складає 1227,48 грн (табл. 6.10).

Таблиця 6.10

**Розрахунок витрати матеріалів на виготовлення 1 м³ будівельного
штукатурного розчину (марка за міцністю М 50; марка за рухомістю П12)**

Вид в'язучого	Од. вим.	Стаття витрат					Вартість
		В'язуче	Пісок	Вода	Вапня- не тісто	КХД	
Романцемент	кг	350	1410	295	-	-	3562,29
СЕМ І 52,5 N (білий п/ц)	кг	150	1410	295	30	-	506,02
БЦБР 200	кг	200	1410	246	-	2	403,73

Економічний ефект:

об'єм на 1 м³ розчину 102,29 грн

при випуску 12 м³ розчину 1227,48 грн

Теоретичні і практичні результати щодо особливостей розроблення лужноактивованих композиційних цементів та проектування складів наномодифікованих бетонів на їх основі, наведені в дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін «В'язучі речовини», «Сучасні будівельні матеріали та методи досліджень», «Новітні технології в проектуванні, виготовленні, будівництві та експлуатації», «Наукові дослідження в будівництві», «Бетони і будівельні розчини, заповнювачі для бетонів», «Технології утилізації відходів у будівництві» для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» (додаток Ш).

6.3. Перспективи використання лужноактивованих композиційних портландцементів та наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів на їх основі

На сучасному етапі будівельна галузь має бути орієнтована на інноваційні цementsи та бетони, потенціал яких відповідає вимогам ресурсо- і енергоефективного виробництва. Розроблення принципово нової концепції створення прогресивних технологій високоякісних та низькоенергоємних бетонів на основі композиційних цементів з високою ранньою міцністю має значення для вирішення важливої соціально-економічної проблеми, пов'язаної з необхідністю реалізації стратегії низьковуглецевого розвитку в Україні. Основним напрямком запропонованих змін у технології виробництва цементу є зниження енергоспоживання та забруднення навколишнього середовища, особливо обмеження викидів парникових газів, зокрема CO₂. Окрему увагу слід приділити розширенню можливостей застосування цементозаміщуючих матеріалів, нових цементів та розробок альтернативних в'яжучих [4, 23, 38, 149, 153, 154, 156, 309].

Інноваційним напрямком у технології будівництва є створення клінкер-ефективних бетонів з високими експлуатаційними властивостями за рахунок розроблення композиційних цементів з високою ранньою міцністю [178]. Перевагами таких цементних систем є високий рівень енергозбереження та нижчі викиди CO₂ при виробництві цементу у поєднанні з вищою довговічністю бетонів на їх основі. Проте в композиційних цементах ступінь заміщення мінеральними добавками обмежений внаслідок сповільненого набору їх ранньої міцності із-за низької реакційної здатності таких складників у порівнянні з клінкерними фазами. При використанні природних пуцолан як цементозаміщуючих матеріалів виявляється негативний ефект, оскільки суттєво збільшується водопотреба в'яжучих та погіршуються експлуатаційні властивості бетону. З метою подолання цих недоліків та підвищення

активності основних компонентів слід розробити нові підходи для створення ефективних низькоємісійних цементів.

Значне прискорення тверднення цементних систем може бути досягнуто за допомогою лужної активації. В епіцентрі нового та необхідного переходу від сучасного портландцементу до нових цементів 21-го століття можуть розміститись лужні цементи або геоцементи, в яких високоенергоємний портландцементний клінкер замінено алюмосилікатними мінеральними компонентами гідравлічної та пуцоланічної дії, такими як гранульований доменний шлак, зола винесення, природні цеоліти та ін. [145, 170]. Найпоширенішими активаторами лужних цементів є карбонат та силікат натрію, проте в портландцементних системах внаслідок їх взаємодії з двоводним гіпсом різко прискорюється початок тужавіння, що призводить до зниження легковкладальності бетонної суміші та погіршення довговічності бетону. Аналіз робіт в області лужних та композиційних цементів і низькоенергоємних бетонів свідчить про доцільність вирішення проблеми їх прискореного тверднення за рахунок використання нейтральних лугомісних солей як сульфат та тіосульфат натрію, алюмінат натрію, содо-сульфатна суміш та ін. [151, 152, 176, 197, 255, 302, 305, 316].

Впровадження засад сталого розвитку для раціонального використання матеріальних і енергетичних ресурсів із зменшенням негативного впливу на навколишнє середовище в будівництві в значній мірі забезпечується за рахунок розроблення нового підходу, який ґрунтується на принципах побудови композиційних цементів з оптимізованим розподілом частинок за рахунок введення нано- та ультрадисперсних мінеральних складників гідравлічної та пуцоланічної дії при суттєвому зменшенні вмісту високоенергоємної клінкерної складової. Одним з базових принципів створення композиційних цементів з високою ранньою міцністю та низькоенергоємних бетонів високої функціональності на основі даних цементів є їх лужно-сульфатна активація. При цьому закладається ідея, що вирішальний вплив на синтез ранньої міцності композиційних цементуючих

систем з пониженим клінкер-фактором забезпечує як лужна, так і сульфатна активація неклінкерних складників саме наноструктурного рівня з високою поверхневою енергією. Використання складників з питомою поверхнею, більшою від портландцементу, призводить до зростання поверхні всієї системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в суміші, що сприяє покращенню її реологічних властивостей та ущільненню цементного каменю. Можливість створення лужноактивованих композиційних цементів з високим рівнем заміщення портландцементного клінкеру низьковуглецевими мінеральними складниками із забезпеченням високої ранньої міцності вирішується за рахунок оптимізації гранулометричного складу та синергетичного поєднання ультрадисперсних алюмосилікатних мінеральних компонентів і мікронаповнювачів разом з лужними і сульфатними активаторами та органічними модифікаторами, що сприяє одержанню ефективних низькоенергоємних бетонів із запроектованим класом міцності та покращеними показниками якості [198, 199, 207, 208].

Ринкова еволюція цементів у ЄС свідчить про постійне зростання виробництва композиційних цементів, проте такі цемента характеризуються сповільненою кінетикою набору міцності. У зв'язку з цим, технологія будівельного виробництва вимагає нового підходу до створення цементуючої матриці з пониженим клінкер-фактором, основою якого є якнайповніше використання в'язучих властивостей портландцементного клінкеру та лужна і сульфатна активація мінеральних складників з метою забезпечення прискореного тверднення бетону та покращення експлуатаційних характеристик будівельних конструкцій. Розроблення основ технології лужно-сульфатноактивованих композиційних цементів та клінкер-ефективних бетонів з високими експлуатаційними характеристиками відповідає світовій концепції сталого розвитку та життєвого циклу будівельних конструкцій.

Один з основних напрямків в технології бетонів пов'язаний з підвищенням ефективності технологій самоущільнювальних екобетонів та надвисокоміцних композитів. При цьому необхідно ширше застосовувати

нанотехнологічний підхід, контроль синтезу міцності цементуючої матриці, а також поглибити уявлення про механізми підвищення ефективності лужної та сульфатної активації. Понижений клінкер-фактор лужно-сульфатноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю визначає низьке тепловиділення бетонів, що забезпечує їх ефективне застосування у масивних конструкціях, підвищений вміст високоактивних мінеральних складників створює можливість одержання корозійностійкого бетону для гідротехнічних і меліоративних об'єктів, що піддаються впливам різних агресивних середовищ, а також будівельних конструкцій з особливими вимогами (мости, напірні бетонні труби, шпали та ін.). Перспективним напрямком впровадження лужно-сульфатноактивованих композиційних цементів є розроблення низькоенергоємних бетонів підвищеної довговічності, які при використанні спеціальних наномодифікаторів забезпечують в процесі експлуатації бетонів ефекти «самовідновлення» та «самоочищення».

Комплексне використання лужно-сульфатної активації, суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу та наноматеріалів дозволить більш ефективно використовувати значні обсяги промислових відходів (зола-винесення та ін.) і природних пуцолан (цеолітовий туф) для створення ресурсоощадних технологій. При цьому розроблені лужноактивовані композиційні цементи демонструватимуть високу ранню міцність та понижені показники емісії CO_2 , тоді як властивості бетонів на їх основі залишаться порівняльними або навіть кращими відносно бетонів, виготовлених з чистоклінкерного портландцементу.

На сьогоднішній день важливим напрямком вирішення основної проблеми низькоемісійних композиційних цементів, пов'язаної з відносно низькою міцністю в особливо ранній (0-24 год) період тверднення, є створення нових високоефективних прискорювачів тверднення на основі лужних нанокомпозитів N-C-A-S-H-PCE та LDH, синтезованих за методом золь-гель технології. Такі рідкі добавки містять комплексні наносполуки лужних гідроалюмосилікатів та подвійних шаруватих гідроксидів, стабілізованих

полікарбосилатними полімерами, які виступають як каталізатори гідратації алітової та алюмінатної фаз і здатні підвищити міцність на стиск композиційних цементів через 6-16 год на 50-60% без зниження кінцевої міцності; при цьому за рахунок явищ адсорбційного модифікування та самоармування можливе підвищення міцності на розтяг та ударної в'язкості бетону. Розроблення рідких нанокомпозитів є важливою рушійною силою для впровадження нових інноваційних рішень у бетонному виробництві, при цьому така тенденція збережеться протягом багатьох наступних років. В той же час, розроблення таких складних мультикомпонентних цементуючих систем вимагає міждисциплінарного підходу з використанням основних фундаментальних положень фізико-хімії силікатів, а також нанотехнологій, які дозволяють комплексно оцінити появу якісно нових особливих властивостей дисперсних систем внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним з одночасною появою квантово-розмірних ефектів.

Висновки до розділу

1. Розроблені склади технологічно-оптимізованих четвертинних мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ ІІ/В-М (клінкер-фактор - 65%) та експериментально підтверджено технічні та економічні переваги даних композиційних портландцементів порівняно із змішаними портландцементами. За результатами досліджень розроблено проект технічних умов (ТУ У 23.5-02071010-173:2017) "Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю" і на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» за технологією роздільного помелу проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R в кількості 600 т. Порівняно з портландцементом СЕМ ІІ/В-С 42,5 R економічна ефективність складає 257,75 грн/т, фактичний економічний ефект - 154,65 тис.

грн. Укладено ліцензійний договір з ПрАТ "Івано-Франківськцемент" на передачу патенту України №102599 на корисну модель.

2. За технологією сумісного помелу портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, природного цеоліту, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2x13,0 м з сепаратором фірми "Cristian Pfeiffer" на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено випуск промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ ІІ/В-М(С-Р-Л) 42,5 R ДСТУ Б В.2.7-46:2010 в кількості 700,0 тис. т та встановлена відповідність їх фізико-механічних характеристик.

4. Здійснено промисловий випуск товарних бетонів на основі лужноактивованих композиційних портландцементів на ДП „Спецзалізобетон” для влаштування промислових площадок. Ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва і вкладання складає 75...100 грн на 1 м³ товарного бетону. На ТОВ «Силікат ЛТД» (м. Одеса) впроваджено сульфатостійкий цемент з пуцоланою з високою ранньою міцністю для виготовлення залізобетонних буроін'єкційних паль під влаштування польового фундаменту (загальний об'єм бетонної суміші - 1330,5 м³), що забезпечує підвищену корозійну стійкість при експлуатації в умовах дії агресивних середовищ.

5. Промисловий випуск товарних бетонів класу С35/45 (загальний об'єм бетонної суміші - 15 тис. м³) на основі портландцементу з вапняком здійснено на ТзОВ «Європромбізнес» для бетонування монолітних фундаментів вітротурбін під час будівництва Орлівської ВЕС (Запорізька обл.) із забезпеченням скорочення викидів СО₂ на 400 тис. т на рік. При цьому вирішено завдання забезпечення високої технологічності бетонних сумішей та швидкості тверднення модифікованих бетонів. На ДП «Спецзалізобетон» здійснено виготовлення залізобетонних пустотілих плит перекриття з використанням розробленого нанокompозиту N-C-S-H-PCE за технологією безопалубного формування на стендах технологічної лінії "Nordimpianti" із забезпечення необхідних відпускної та проектної міцності бетону при

низькотемпературних режимах теплової обробки та скороченні часу витримання.

6. На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» впроваджено наномодифіковані ультрависокофункціональні бетонні суміші на основі портландцементу з пуцоланою для ремонтних робіт внутрішньої футеровки циклонів верхніх ступенів цементної печі із забезпеченням високої міцності через 1-2 доби тверднення, абразивної стійкості під час експлуатації в умовах високих температур до 400°C. Ефективність від впровадження таких наноінженерних композитів становить 5,9 тис. грн/т.

7. На ТзОВ "Завод "Полімербудпром" проведено випуск дослідної партії декоративного багатокомпонентного цементу для будівельних розчинів БЦБР ТУ У 26.5-02071010-161:2012 в кількості 5 т і суху будівельну суміш модифіковану для штукатурення ЦІШТ1 ТУ У 26.6-02071010-162:2013 в кількості 21 т. Промислове виготовлення легковкладальних розчинових сумішей загальним об'ємом 12 м³ здійснено в виробничих умовах ТзОВ "Завод "Полімербудпром", а їх апробація – на ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс". Штукатурні розчинові суміші для оздоблювальних робіт марок М50 використовувалися при реставрації частин фасадів Палацу Любомирських та будинку №43 (пр. Свободи) у м. Львові.

8. Отримані в дисертації теоретичні й методологічні результати використовуються в навчальному процесі результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес при підготовці студентів та аспірантів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» у Національному університеті «Львівська політехніка», зокрема в курсах «В'язучі речовини», «Сучасні будівельні матеріали та методи досліджень», «Новітні технології в проектуванні, виготовленні, будівництві та експлуатації», «Наукові дослідження в будівництві», «Бетони і будівельні розчини, заповнювачі для бетонів», «Технології утилізації відходів у будівництві».

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено актуальну науково-прикладну проблему з розроблення теоретичних основ і технологій лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих клінкер-ефективних високофункціональних бетонів, що дозволяє системно поєднувати їх технічні, екологічні та економічні переваги. Найважливіші наукові та практичні результати сформульовані як такі:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність використання комплексного фізико-хімічного та нанотехнологічного підходів для розроблення технологічно-оптимізованих лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю які полягають в синергетичному поєднанні складників різного генезису та дисперсності, модифікуванні суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу, розкритті особливостей лужно-сульфатної активації, а також використанні нанокompозитів, що забезпечить одержання наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів підвищеної довговічності в різних умовах експлуатації.

2. Встановлено закономірності формування структурно-фазового складу цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях та фактори впливу на їх властивості. З використанням розроблених методологічних засад оцінки поверхневої активності цементуючих матеріалів показано, що для ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів із зменшенням розмірів їх елементів (менше 1,0 мкм) суттєво зростає роль поверхневих явищ на границі розділу фаз: зі зменшенням діаметра частинок від 1,0 мкм до 0,1 та 0,01 мкм об'ємна частка міжзернової компоненти збільшується від 0,29 до 2,97 та 27,1%, тобто зростає відповідно в 10,24 та 93,45 раз, що призводить до появи якісно нових особливих властивостей дисперсної системи внаслідок зміни

термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним з одночасною появою квантово-розмірних ефектів.

3. Розроблено принципи побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, що базуються на дослідженні впливу хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів основних складників на фізичні, технічні та екологічні властивості (легковкладальність, стандартна та рання міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище). Технологічна оптимізація за рахунок комбінування мінеральних добавок (ГДШ, суперцеоліту та вапняку) з різною поверхневою енергією ($K_{isa} = 7,85 \dots 11,52 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) забезпечує одержання мікроструктурно-спроектованого мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/B-M (S-P-L) 42,5 R-LH, який характеризується високою водоутримувальною здатністю (98,9%), однорідністю і стабільністю ($K_{об} = 15,2\%$) без водовідділення та розшарування.

4. Доведено ефективність комплексного впливу солей лужних металів і суперпластифікатора полікарбоксилатного типу на процеси раннього структуроутворення композиційних портландцементів. Показано, що заміна 1,0-1,5 мас.% SO_3 з дигідрату гіпсу в складі модифікованого композиційного портландцементу СЕМ II/B-M на більш розчинний сульфат натрію в кількості 1,77-2,65 мас.% відкриває шлях до підвищення ефективності лужно-сульфатної активації за рахунок інтенсифікації на першій стадії процесів утворення еtringіту в кількості 20 мас.% та хімічної деструкції вихідних алюмосилікатних фаз, а на другій - активній участі лугів у процесах синтезу цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів N-A-S-H каркасної будови, які разом з нанодисперсними фазами C-S-H(I) та еtringітом загалом складають понад 70 мас.% і в комплексі визначають основні структурні характеристики та довговічність модифікованого лужно-сульфатноактивованого цементного каменю.

5. Встановлено принципи наномодифікування за методом золь-гель технології за рахунок створення лужних нанокомпозитів N-C-S-H-PCE як модифікаторів цементуючих систем. Показано, що лужний нанокомпозит представляє синтезовані нанодисперсні лужні гідросилікати кальцію з підвищеною поверхневою активністю ($K_{isa}=45 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) та високою гранулометричною однорідністю, що забезпечує направлене регулювання процесів структуроутворення в системі $R_2O\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ та значне збільшення ранньої міцності композиційного цементного каменю на основі СЕМ II/В-М (через 12 та 24 год – відповідно у 4,9 та 2,8 рази), зменшення його капілярної пористості до 3,8%, а також в значній мірі визначає на різномасштабних рівнях (від нано- до мікро- та макро-) технічні властивості та довготривалі експлуатаційні характеристики цементуючої матриці.

6. Розроблено лужноактивовані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення з добавками наномодифікаторів, які характеризуються значним підвищенням особливо ранньої міцності: через 10 год – у 25 разів, ($R_c=2,5 \text{ МПа}$), через 24 год – у 4,6 рази ($R_c=17,6 \text{ МПа}$). За показниками ранньої та стандартної міцностей на стиск ($R_{c2}=37,2 \text{ МПа}$ та $R_{c28}=68,7 \text{ МПа}$) вони належать до швидкотверднучих і високоміцних, при цьому міцність через 180 і 360 діб досягає 76,3 та 80,9 МПа. Встановлено, за рахунок "прискорюючого ефекту" комплексного наномодифікатора $\text{нано-SiO}_2\text{+Na}_2\text{SO}_4\text{+PCE}$ можливо повністю компенсувати сповільнення темпів тверднення, характерних для композиційних портландцементів типу СЕМ II/В-М. Структура наномодифікованого лужноактивованого цементного каменю є більш щільною, кольматується дрібнодисперсними (0,2-1,8 мкм) кристалами еtringіту і характеризується більшою кількістю (в 1,8-2,0 рази) нанопор діаметром 0,006-0,01 мкм, які займають об'єм $V=0,056\text{-}0,020 \text{ см}^3/\text{г}$, що сприяє зменшенню проникності та збільшенню корозійної стійкості лужноактивованого композиційного портландцементу з наноцуцоланою.

7. Розроблено наукові засади технологій наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,51$) номінального складу Ц:П:Щ₂₋₄:Щ₄₋₁₆=1:1,1:1,42:2,23 класу міцності С50/60 (марка за консистенцією S4, В/Ц=0,40, $\rho=2410$ кг/м³, $V_n=2,5$ %) з покращеними показниками якості: рання міцність через 12 год зростає у 8 раз, через 1 та 2 доби – у 2,3 рази, міцність через 28 і 90 діб становить 74,2 і 82,4 відповідно; модуль пружності $E_{cm}=43,6$ ГПа; питомі енерговитрати та в'язкості руйнування досягають значень $G_i=143$ Дж/м², $G_f=499$ Дж/м² та $K_i=0,78$ МПа·м^{1/2}, показник Пауерса складає 0,154 мм, водопоглинання – 2,8 мас.%, марка за морозостійкістю F300, марка за водонепроникністю W14. Комплексні модифікатори прискорююче-протиморозної дії забезпечують одержання швидкотверднучих бетонів ($f_{cm2}=31,5$ МПа, $f_{cm2}/f_{cm28}=0,58$), які характеризуються також прискореним твердненням на морозі (до -10°C).

8. Доведено ефективність застосування сульфатостійкого цементу з пуцоланою СЕМ IV/A(P) 42,5 R-SR (Ц=370 кг/м³) з комплексною органо-мінеральною добавкою 3В+N-C-S-H+PCE для отримання швидкотверднучого бетону класу С60/75 (марка за консистенцією S4, В/Ц=0,38, $\rho=2450$ кг/м³, $V_n=1,0$ %) з покращеними експлуатаційними властивостями: міцність через 2, 28 і 180 діб становить 51,9, 98,9 і 118 МПа, модуль пружності $E_{cm}=49,5$ ГПа, водонепроникність відповідає марці W18, морозостійкість – F400, корозійна стійкість $K_{c(Na_2SO_4)}=1,23$ і $K_{c(MgCl_2)}=0,97$. Наномодифікований бетон характеризується підвищеною кількістю дрібних пор ($A_{300}=1,12$) при показнику Пауерса 0,172 мм, що визначає підвищені значення питомих енерговитрат ($G_i=177$ Дж/м²; $G_f=542$ Дж/м²) та в'язкості руйнування ($K_i=0,90$ МПа·м^{1/2}).

9. Розроблено наномодифіковані надвисокоміцні бетони на основі лужноактивованих портландцементів з пуцоланою. Встановлено, що використання спеціально запроектованої суміші на основі корундового заповнювача різної гранулометрії шляхом підвищення щільності і дрібнозернистості мезо- і мікроструктури цементуючої матриці бетону при

введенні нанокompозиту забезпечує одержання ультрависокофункціонального бетону з міцністю на згин/стиск до 15/160 МПа та низькою стираністю - 0,02...0,04 г/см², що забезпечує тривалий термін експлуатації в умовах дії екстремального абразивного середовища при температурах до 400°C.

10. Результати промислового випуску та апробації підтверджують перспективність застосування розроблених лужноактивованих портландцементів з високою ранньою міцністю та швидкотверднучих бетонів на їх основі для монолітного будівництва масивних конструкцій, влаштування промислових площадок, гідротехнічних і меліоративних об'єктів, що піддаються впливам різних агресивних середовищ, а також будівельних конструкцій з особливими вимогами, ремонту футеровки після дії екстремального абразивного середовища в умовах високих температур до 400°C. Питомі та фактичні економічні ефекти при виготовленні композиційного портландцементу складають за технологіями сумісного помелу - 68,1 грн/т і 47670 тис. грн., роздільного помелу - 257,75 грн/т та 154,65 тис. грн. Ефективність впровадження розроблених товарних бетонів на основі лужноактивованого композиційного портландцементу для промислових площадок становить 75...100 грн на 1 м³ бетону. Ефективність впровадження розроблених наноінженерних композитів становить 5,9 тис. грн/т.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Айчин П. К., Уилсон У., Миндесс С. Увеличение прочности бетонов, изготовленных из смешанных цементов. *Цемент и его применение*. 2018. С. 67–70.
2. Бабіч М., Рунова Р., Кріпка Л. Європейські стандарти на цемент: практика впровадження / АВЦУ "Укрцемент". Х.: ПП "Юнісофт", 2016. 72 с.
3. Баженов Ю. М., Демьянова В. С., Калашников В. И. Модифицированные высококачественные бетоны / М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. 368 с.
4. Баженов Ю. М., Алимов Л. А., Воронин В. В. Наномодифицированные цементные бетоны. М. : Изд-во АСВ, 2017. 198 с.
5. Барабаш І. В. Бетони на механоактивованих мінеральних в'язучих : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.23.05. Одеса, 2005. 35 с.
6. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1998. – 768 с.
7. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
8. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
9. Бетони поліфункціонального призначення на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. М. Гев'юк, М. В. Котів. *Вісник Національного ун-ту "Львівська політехніка"*. "Теорія і практика будівництва". 2016. № 844. С. 188–193.
10. Бикбау М. Я. Наноцемент – основа эффективной модернизации заводов сборного железобетона. *ЖБИ и конструкции*. 2012. № 1. С. 38–42.
11. Блажис А. Р. Сверхбыстротвердеющие высокопрочные щелочные клинкерные и шлакощелочные вяжущие и бетоны : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05. Л.: 1990. 20 с.

12. Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд / Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2008. 108 с.
13. Болотских О. Н. Европейские методы физико-механических испытаний бетона. Харків : Торнадо, 2010. 144 с.
14. Будівельне матеріалознавство / П. В. Кривенко, К. К. Пушкарьова, В. Б. Барановський та ін.; під ред. П. В. Кривенка. К.: ТОВ УВПК “Ексоб”. 2010. 704 с.
15. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высш. шк. 1973. 500 с.
16. Високоякісні швидкотверднучі портландцементи виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» / Т. М. Круць, О. Ф. Горпинко, І. М. Гев`юк, М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька. *Будівельні матеріали та вироби*. 2018. № 1/2 (97). С. 34–37.
17. Високоміцні швидкотверднучі бетони та фібробетони / Л. Й. Дворкін, Є. М. Бабич, В. В. Житковський та ін. Рівне : НУВГП. 2017. 331 с.
18. В'язучі речовини: підручник / Р. Ф. Рунова, Л. Й. Дворкін, О. Л. Дворкін, Ю. Л. Носовський. К.: Основа, 2012. 448 с.
19. Выровой В. Н., Дорофеев В. С., Суханов С. Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства. Одесса: ГЕС, 2010. 169 с.
20. Гев`юк І. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. Рівне, 2015. Вип. 31. С. 149–156.
21. Гев`юк І. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. Збірник наукових праць. Рівне, 2015. Вип. 31. С. 88–93.
22. Гев`юк І. М. Мультиmodalьні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та модифіковані бетони на їх основі : автореф. дис.

... канд. техн. наук : спец. 05.23.05 / Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 2018. 21 с.

23. Гергичны З. Новые цементы и технологии производства альтернативных вяжущих. *Цемент и его применение*. 2013. № 2. С. 40–45.

24. Гергичны З. Зола уноса в составе цемента и бетона. Перевод с польского. Санкт-Петербург, 2014. 189 с.

25. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В. В. Илюхин, В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев, В.С. Бакшуттов. М.: Наука, 1979. 184 с.

26. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунув С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – К.: Вища школа, 1991. 243 с.

27. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / М.: Выс. шк., 1981. 335 с.

28. Гоц В. І., Павлюк В. В., Шилук П. С. Бетони і будівельні розчини: підручник / К. : Основа, 2016. 568 с.

29. Гоц В. І. Ефективні будівельні матеріали та вироби на основі активованих паливних зол і шлаків : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : спец. 05.23.05. / Київський національний ун-т будівництва і архітектури – К., 2009. 36 с.

30. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Житковський В. В. Розв'язання будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту / Рівне : НУВГП, 2011. 174 с.

31. Дворкін Л. Й., Гоц В. І., Дворкін О. Л. Випробування бетонів і будівельних розчинів. Проектування їх складів: навчальний посібник / К. : Основа, 2014. 304 с.

32. Дерев'янюк Н. В., Скидан Л. В., Али Салах М. Н. Определение эффективности добавок пластификаторов отечественного производства. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2007. № 11. С. 28–35.

33. ДСТУ Б В.2.7-128:2006. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови. К. : Мінбуд України, 2006. 25 с.
34. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Цементи лужні. К. : Мінрегіонбуд України, 2009. 10 с.
35. ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ). Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови. К. : Мінрегіонбуд України, 2010. –109 с.
36. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. К. : Мінрегіонбуд України, 2011. 14 с.
37. ДСТУ Б EN 197-1:2015 (EN 197-1:2011, IDT). Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів. К. : Мінрегіон України, 2016. 53 с.
38. Ефективні технології бетонів та розчинів із застосуванням техногенної сировини : монографія / Л. Й. Дворкін, В. В. Житковський, В. В. Марчук та ін. Рівне : НУВГП, 2017. 424 с.
39. Ефективність використання низькоенергоємних цементів для будівельних розчинів / Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, М. В. Котів М. В. Чекайло. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва*. 2017. № 877. С. 121–125.
40. Заяц М., Хаха М. Бен Гидратация композиционного портландцемента с повышенным содержанием известняка и шлака. *Цемент и его применение*. 2014. № 5. С. 48–52.
41. Зайченко Н. М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой : монографія / Макеевка : ДонНАСА, 2009. 207 с.
42. Иванов И. М., Крамар Л. Я., Кирсанова А. А. Бетон на основе шлакопортландцемента для дорожных и аэродромных покрытий. *Цемент и его применение*. 2019. № 2. С. 96–103.
43. Илюхин В. В. Кристаллохимический аспект устойчивости цементных силикатов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1980. Т. 16. № 10. С. 1701–1221.

44. Казанская Л. Ф., Смирнова О. М. Основные технические характеристики бетонов на основе цементов щелочной активации. *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. 2016. Т. 2. № 4. С. 1–6.

45. Калашников В. И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Ч. 1: Виды реологических матриц в бетонной смеси и стратегия повышения прочности бетона и экономии его в конструкциях. *Строительные материалы XXI века*. 2007. № 5. С. 8–10.

46. Калашников В. И. Бетоны: Макро-, микро-, нано- и пикомасштабные сырьевые компоненты. Реальные нанотехнологии бетонов. Праці конф. «Дні сучасного бетону. Від теорії до практики». Хортиця. 2012. С. 38–49.

47. Касимова С. С., Тулаганов А. А., Калимов Х. Х. Нанотехнологии в производстве цемента и бетона. Ташкент, 2008. 44 с.

48. Коваль С. В. Моделирование и оптимизация состава и свойств модифицированных бетонов / Одесса : Астропринт, 2012. 424 с.

49. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А. Н. Плугин, А. А. Плугин та ін. Київ, 2011. №1. 333 с.

50. Комплексні модифікатори для високофункціональних будівельних розчинів /М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Р. М. Котів, Т. А. Мазурак. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб. «НДІБМВ»*, 2012. Вип. 43. С. 139–143.

51. Кондир А. І. Наноматеріалознавство і нанотехнології: навч. посібник: Вид-во Львів. політехн., 2016. 452 с.

52. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, М. А. Саницький та ін. К. : УВПК „ЕксОб”, 2008. 360 с.

53. Концепція реалізації державної політики у сфері зміни клімату на період до 2030 року; Розпорядження Каб. Мін. України від 07.12.2016 № 932-р.

54. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Б. Г. Русин. *Будівельні матеріали та вироби*. 2017. № 5-6. С. 24–27.

55. Котів Р. М. Декоративні багатокомпонентні цементи та модифіковані будівельні штукатурні розчини на їх основі : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / НУ «Львівська політехніка». Львів, 2013. 22 с.

56. Котів Р., Кропивницька Т., Саницький М. Багатокомпонентні цементи для будівельних опоряджувальних розчинів. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва політехніка*. 2012. № 742. С. 111–116.

57. Котів Р. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Низькоенергоємні декоративні цементи та будівельні штукатурні розчини на їх основі. Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць. Рівне : [б. в.], 2013. Вип. 26. С. 217–224.

58. Кривенко П. В. Синтез вяжущих с заданными свойствами в системе $\text{Me}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$: автореф. дис.... д-ра техн. наук : 05.17.11. Киев, 1986. 40 с.

59. Кривенко П. В. Специальные шлакощелочные цементы / К.: Будівельник, 1992. 192 с.

60. Кривенко П. В. Лужні цементы: термінологія, класифікація, галузі застосування. *Будівельні матеріали і конструкції*. 1995. № 1. С. 23–24.

61. Кривенко П. В., Ковальчук О. Ю. Гібридні лужні цементы: структура та властивості. *Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка*. 2015. Вип. 55. С. 8–12.

62. Кровяков С. О., Мішутін А. В., Дудник Л. В. та ін. Порівняння міцності і довговічності бетонів на сульфатостійкому портландцементі ССПЦ 400-Д0 та портландцементі з добавкою пуцолани ПЦ II/A-П-500Р-Н. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2019. № 75. С. 91–98.

63. Кровяков С. А. Експериментально-теоретичні основи підвищення довговічності легких бетонів для тонкостінних гідротехнічних споруд :

автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05. / Одеська державна академія будівництва і архітектури. Одеса. 2019. 41 с.

64. Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного. *Вісник НУ "Львівська політехніка". "Теорія і практика будівництва"*. 2013. № 755. С. 214–220.

65. Кропивницька Т. П. Концепція еко-ефективних наномодифікованих лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Теорія і практика будівництва*. 2019. № 912. С. 99–107.

66. Кропивницька Т. П. Мезоструктура та міцність модифікованих будівельних розчинів. *Наук. вісник НЛТУ*. Львів, 2012. Вип. 22.3. С. 123–127.

67. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Семенів Р. М. Низькоемісійні багатокomпонентні цементи в технології будівельних розчинів. *Вісник ОДАБА*. 2017. № 68. С. 70–75.

68. Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. Пластифіковані композиційні цементи з карбонатними наповнювачами. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. праць*. Рівне, 2013. Вип. 25. С. 97–102.

69. Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Технологія та виготовлення малоенерговмісних мультимодальних композиційних цементів / III Всеукр. Наук.-техн. Конф. "Сучасні тенденції розвитку і виробництва сучасних силікатних матеріалів", 2016. С. 95–97.

70. Круць Т. М., Саницький М. А., Кропивницька Т. П. Волокноцемент – нове покоління покрівельних матеріалів. *Будівельні матеріали та вироб.* 2014. № 3. С. 26–29.

71. Круць Т. М. Портландцемент композиційний з підвищеним вмістом лужних оксидів та волокнистоцементні вироби на його основі : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / НУ «Львівська політехніка». Львів, 2012. 21 с.

72. Кузнецова Т. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов / М.: Высш.шк., 1989. 384 с.
73. Кузнецова Т. В., Самченко С. В. Микроскопия материалов цементного производства / М.: МИКХиС, 2007. 304 с.
74. Кузьмина В. П. Нанобетоны в строительстве / Нанотехнологии в строительстве : Интернет-журнал. 2010. № 1. С. 61–70.
75. Марущак У. Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі : автореф. дис. д-ра техн. наук : 05.23.05 / НУ «Львівська політехніка», Львів. 2019. 37 с.
76. Мішутін А.В. Развитие научных основ повышения долговечности суднобудівних бетонів. автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / ОДАБА, Одеса. 2009. 39 с.
77. Механоактивация в технологии бетонов / В. Н. Выровой, И. В. Барабаш, А. В. Дорофеев и др. Одесса : ОГАСА, 2014. 148 с.
78. Мюллер Х. Характеристики композиционных цемента. *Cement International*. Киев, 2008. № 1. С. 44–56.
79. Мюллер К., Пальм С. Рост прочности и долговечность цемента с повышенным содержанием известняка. *Цемент и его применение*. 2013. № 2. С. 36–39.
80. Нетеса Н. И. Влияние пор на напряженно-деформированное состояние бетона. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2015. № 57. С. 322–327.
81. Нетеса Н. И., Паланчук Д. В. Легкие бетоны на основе граншлака. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. Вип. 2(215). 2016. С. 62–68.
82. Овчаренко Г. И., Свиридов В. Л. Цеолиты в строительных материалах / Барнаул, Изд-воАлтГТУ, 1996. 88 с.
83. Олесько М. Влияние размера частиц гранулированного доменного шлака на гидратацию шлакопортландцемента и его свойства. *Цемент и его применение*. 2018. № 6. С. 86–92.

84. Пальм С., Вольтер А. Прогнозирование долговечности бетона на основании степени гидратации. *Цемент и его применение*. 2017. № 4. С. 114–117.

85. Пащенко А. А., Саницкий М. А., Шевчук Г. Я. Особенности составов портландцементов с добавками солей щелочных металлов. *Цемент*. 1990. № 7. С. 17–19.

86. Пащенко О. О., Сербін В. П., Старчевська О. О. В'язучі речовини / К.: Вища школа, 1995. 416 с.

87. Пат. 116303 Україна. Зв'язуюче: МПК C04B 7/02 C04B 7/147 C04B 28/08 C04B 103/30 C04B 103/14 / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Т. М. Круць, Г. С. Іващишин. № а 2016 10807; заявл. 27.10.2016; опублік. 26.02.2018, Бюл. № 4. 3 с.

88. Пат. 82274 Україна. Зв'язуюче : МПК C04B 7/02 / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Р. М. Котів. № u2013 02071; заявл. 19.02.2013; опублік. 25.07.2013, Бюл. № 14. 5 с.

89. Пат. 102599 Україна. Будівельний розчин: МПК C04B 28/00 / Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, Р. М. Котів, М. В. Котів, І. М. Гев'юк, М. М. Гоголь. № 201504020; заявл. 27.04.2015; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. 4 с.

90. Пат. 102599 Україна. Спосіб визначення міцності зчеплення у кам'яній кладці в лабораторних умовах: МПК G01L1/08 / Т. П. Кропивницька, Р. М. Семенів, А. Т. Камінський А.Т. № u201808833; опубл. 27.05.2019, Бюл. № 21. 4 с.

91. Підвищення експлуатаційних властивостей цегляної кладки зовнішніх стін огорожувальних конструкцій / Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, Р. М. Семенів, А. Т. Камінський. *Науковий вісник будівництва*. 2018. 91(1). С. 146–151.

92. Плугин А. Н., Плугин А. А. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций. *Строительные материалы*. 2007. № 7. С. 68–71.

93. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості / Т. М. Круць, І. М. Гев'юк М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька. *Будівельні матеріали та вироби*. 2015. № 3-4. С. 16–19.

94. Пушкарьова К. К., Каверин К. О., Калантаєвський Д. О. Дослідження високоміцних цементних композицій, модифікованих комплексними органо-кремнеземистими добавками. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2015. Т. 5. № 5(77). С. 42–51.

95. Пушкарьова К. К., Перспективи розвитку та використання нанотехнологій у виробництві будівельних матеріалів нового покоління. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб. «НДІБМВ»*, 2016. Вип. 57.

96. Ремарк В., Лихс П. Применение цементов с несколькими основными компонентами при производстве элементов сборных железобетонных конструкций. *Цемент и его применение*, 2013. № 2. С. 46–51.

97. Риффель З. Быстротвердеющий бетон для ремонта дорожного полотна, объектов в аэропортах и на железных дорогах. *Цемент и его применение*. 2014. № 5. С. 26–30.

98. Рунова Р. Ф. Основы технологии силикатных материалов контактно-конденсационного твердения : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.17.11 / Киевский политехнический институт. Киев, 1987. 33 с.

99. Рунова Р. Ф., Руденко І. І., Константиновський О. П. Функціональність модифікуючих добавок в середовищі лужного портландцементу. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка*. 2015. Вип. 56. С. 147–157.

100. Рунова Р. Ф., Руденко І. І., Троян В. В. Формирование свойств бетона в монолитной конструкции. *Вісник ОДАБА*. 2014. Вип.52. С. 224–229.

101. Русин Б. Г. Високофункціональні бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 2014. 21 с.

102. Саницкий М. А. Безгипсовые портландцементы с регулируемыми сроками схватывания / М.: ВНИИЭСМ. 1990. 65 с.
103. Саницкий М. А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов / К.: УМК ВО. 1990. 64 с.
104. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Котів Р. М. Високофункціональні будівельні розчини з добавками пластифікувально-повітрятягувальної дії. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва*. 2011. № 697. С. 220–224.
105. Саницький М. А., Соболь Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементы / Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2010. 132 с.
106. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Швидкотверднучі портландцементи з добавкою вапняку. *Будівельні матеріали та вироби*. 2019. № 1/2 (100). С. 34–37.
107. Саницький М. А., Марущак У. Д., Олевич Ю. В. Надшвидкотверднучі портландцементні композиції для високофункціональних бетонів. *Будівельні матеріали та вироби*. 2018. № 3-4. С. 36–39.
108. Смешанные цементы на основе природных цеолитов / А. А. Пащенко, Ю. И. Тарасевич, А. Г. Лысюк, А. И. Пинчук. *Цемент*. 1988. № 3. С.12–13.
109. Соболь Х. С. Модифіковані композиційні цементы з додатками поліфункціональної дії : автореф. дис. д-ра техн. наук : 05.17.11. / НУ «Львівська політехніка». Львів, 2006. 31 с.
110. Соболь Х. С. Концепція застосування модифікованих композиційних цементів у будівельному виробництві. *Вісник НУ "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва*. 2004. № 520. С. 179–182.
111. Солодкий С. Й. Тріщиностійкість бетонів на модифікованих цементах / Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2008. 144 с.

112. Солодкий С. Й. Наукові засади підвищення тріщиностійкості дорожнього цементного бетону : автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. / Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 2009. 30 с.

113. Структурутворення та міцність модифікованих мультимодальних композиційних цементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. І. Кіракевич, Б. Г. Русин. *Вісник ОДАБА*, 2013. № 52. С. 230–237.

114. Структура стекла в гранулированном доменном шлаке и ее влияние на реакционную способность / А. Эренберг, Й. Дойбенер, Х. Борнхейт, та ін. *Цемент и его применение*. 2019. № 6. С. 86–93.

115. Сычев М. М. Каталитический характер процессов гидратации цементов. *Цемент*. 1990. № 1. С. 18–20.

116. Талай М., Вандох К. Свойства и прочность низкоэмиссионных цементов и бетонов. *Цемент и его применение*. 2019. № 4. С. 76–89.

117. Тимашев В. В., Колбасов В. М. Свойства цементов с карбонатными добавками. *Цемент*. 1981. № 10. С. 10–12.

118. Тейлор Х. Химия цемента / М.: Мир, 1996. 560 с.

119. Теория цемента / А. А. Пащенко, Е. А. Мясникова, М. А. Саницкий и др. // под ред. А. А. Пащенко. К. : Будівельник, 1991. 169 с.

120. Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах / Харьков: ХНАДУ, 2014. 152 с.

121. Токарчук В. В., Сокольников В. Ю., Свідерський В. А. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного походження. *East European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. 3/11(75). С. 9–14.

122. Троян В. В. Технологічні основи підвищення та прогнозування довговічності бетонів масивних споруд : автореф. дис. ... д-ра. техн. наук : 05.23.05. / Київський національний університет будівництва і архітектури. Київ, 2016. 39 с.

123. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. Харьков, «ФАКТ», 2002. 183 с.
124. Ушеров-Маршак А., Гергични З., Малолепши Я. Шлакопортландцемент и бетон / Х.: Колорит, 2004. 159 с.
125. Ушеров-Маршак А. В., Кабусь А. В. Функционально-кинетический анализ влияния добавок на твердение цементов. *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 4. С. 479–484.
126. Ушеров-Маршак О. В., Кабусь О. В. Функціональна сумісність компонентів – фактор розвитку сучасного бетону. *Наука і будівництво*. 2018. 1(15). С. 27–33.
127. Фаликман В. Р. Поликарбоксилаты: вчера, сегодня, завтра / IX Междунар. науч.-практ. конф. Запорожье: Будиндустрия ЛТД, 2008. С. 72–76.
128. Фаликман В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах. *Промышленное и гражданское строительство*. 2013. № 1. С. 31–34.
129. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Шпынова Л. Г., Чих В. И., Саницкий М. А. и др. Львов: Вища школа, 1981. 160 с.
130. Химические и минеральные добавки в бетон / под редакцией А.Ушера-Маршака. Х.: Колорит, 2005. 280 с.
131. Циммер Д., Дроль К., Пауль М. Влияние добавок, вводимых при измельчении шлака, на раннюю прочность и гидратацию шлакопортландцемента. *Цемент и его применение*, 2016. № 5. С. 74–79.
132. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков: Монография / П. В. Кривенко, Е. К. Пушкарева, В. И. Гоц, Г. Ю. Ковальчук // Киев: изд-во ООО «ИПК Экспресс-Полиграф», 2012. 258 с.
133. Чарнецки Л., Курдовски В. Будущее бетона / IX Міжнар. наук.-практ. конф. Запоріжжя, 2007. С. 13–21.
134. Чернышов Е. М., Коротких Д. Н. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема.

Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. 2008. № 5. С. 30–32.

135. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / М. : БИНОМ, 2012. 328 с.

136. Швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. В. Рихліцька, О. Б. Яніцький. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*: зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2020. Вип. 38. С. 258–266.

137. Шейнич Л. А., Пушкарёва Е. К. Процессы самоорганизации структуры строительных композитов. Київ : Гамма-принт, 2009. 153 с.

138. Шейніч Л. О., Приймаченко А. С., Пушкарьова К. К. Вплив алюмосилікатного компоненту на усадку та тепловиділення бетону. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка.* 2015. Вип. 56. С. 131–136.

139. Шишко Н. С., Корх О. І., Сопов В. П. Застосування методу щільної упаковки компонентів при проектуванні складу бетону. *Будівельні матеріали і вироби.* 2018. № 1. С. 21–25.

140. Шнайдер М., Бецнер З. Экономические и технические преимущества композиционных цементов. *Цемент и его применение*, 2016. С. 36–39.

141. Штарк Й., Бернд В. Долговечность бетона / пер. с нем. А. Тулаганова; под ред. П. Кривенко. К.: Оранта, 2004. 301 с.

142. Штарк Й. Щелочная коррозия бетона / пер. с нем. А. Тулаганова; под ред П. Кривенко. К., 2010. 166 с.

143. Штарк Й., Бернд В. Цемент и известь / пер. с нем. А. Тулаганова; под ред. П. Кривенко. К.: Оранта, 2008. 480 с.

144. Щелочные и щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны. Под общ. ред. В. Д. Глуховского. Киев: Вища школа, 1979. 232 с.

145. Щелочные цементы: монография / П. В. Кривенко, Р. Ф. Рунова, М. А. Саницкий, И. И. Руденко. Київ : «Основа», 2015. 448 с.

146. Якимечко Я. Б. Фізико-хімічні та технологічні засади підвищення ефективності використання негашеного вапна у композиційних в'язучих системах : автореф. дис. ... д-ра тех. наук : 05.17.11 / Національний університет “Львівська політехніка”, Львів. 2013. 39 с.

147. Эванс Л., Буттен М. Экологический рейтинг цемента. *Цемент и его применение*. № 4. С. 24–27.

148. A review on alkaline activation: new analytical perspectives / A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro et. al. *Materiales de Construcción*. 2014. Vol. 64, Issue 315. 22 p.

149. Advances in alternative cementitious binders / C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, J. H. Ideker. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol: 41, Issue: 12. P. 1232–1243.

150. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*. 2010. № 32. P. 134–141.

151. Alkali-activated Portland cement with adjustable proper deformations for anchoring application / P. Krivenko, I. Rudenko, O. Petropavlovsky et. al. Alkali TRANSBUD-2019IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering*. 2019. 708. P. 1–8.

152. Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation / P. V. Kryvenko, R. F. Runova, I. I. Rudenko et. al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 4/6(88). P. 35–41.

153. Andrew R. M. Global CO₂ emissions from cement production. *Earth Syst. Sci. Data*. 2018. № 10. P. 195–217.

154. Antoni, Chandra L., Hardjito D. The impact of using fly ash, silica fume and calcium carbonate on the workability and compressive strength of mortar. *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 125. P. 773–779.

155. Atomic-Level Structure of Cementitious Calcium Silicate Hydrate / A. Kumar, B. J. Walder, A. K. Mohamed et al. *The Journal of Physical Chemistry*. 2017. 11 p.

156. A study of the effects of partial replacement of clinker by limestone in the cement manufacture / M. Beddar, A. Meddah, M. Boubakria, N. Haddad. *Cement-Wapno-Beton*. 2014. № 3. P. 185–193.
157. Aitcin P.-C., Wilson W. Cement dzisiaj – beton jutra. *Cement-Wapno-Beton*. 2014. S. 349–358.
158. Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review / L. P. Singh, S. R. Karade, S. K. Bhattacharyya et al. *Construction and Building Materials*. 2013. 47. P. 1069–1077.
159. Bensted J. Further Aspects of the Setting of Portland Cement. *Silicat. Ind.* 1983. Vol. 48 (9). P. 167–170.
160. Bentz D. P., Duran-Herrera A., Galvez-Moreno D. Comparison of ASTM C311 Strength Activity Index Testing versus Testing Based on Constant Volumetric Proportions. *Journal of ASTM International*. 2012. № 9 (1). P. 1–7.
161. Bernal S. A., Herford D., Skibsted J. Hybrid Binders Based on Alkali Sulphate+Activated Portland Clinker and Metakaolin. Conference: XIII International Congress on the Chemistry of Cement At: Madrid, 2011. 7 p.
162. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 / A. Sabbie, M. Vanderley, A. Sergio, H. Arpad. *Cement and Concrete Research*. 2017. № 114. P. 115–124.
163. Cements in the 21st Century: Challenges, Perspectives, and Opportunities / J. J. Biernacki, J. W. Bullard, G. Sant et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. 42 p.
164. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski. *Gorazdze cement*. Opole, 2002. 191 s.
165. Chladzynski S., Garbacik A. Cementy wieloskładnikowe w budownictwie. SPC, Krakow, 2008. 125 s.
166. Chaturvedi S. K., Sahu A. K. Performances of multi blend cement containing fly ash, granulated blast furnace slag and limestone. *International Journal of GEOMATE*. 2017. Vol. 12(29). P. 38–45.

167. Characterization of Particle Size, Surface Area, and Shape of Supplementary Cementitious Materials / A. C. Arvaniti, M. C. G. Yuenger, S. A. Bernal et al. *Particulate Science and Technology*. 2014. 32(4). 44 p.

168. Concrete application of clinker-efficient cements / S. Palm, M. Rezvani, C. Müller et al. *Advances in Cement Research*. 2018. 10 p.

169. Concretes made of efficient multi-composite cements with slag and limestone / T. Proske, M. Rezvani, S. Palm et al. *Cement and Concrete Composites*. 2018. № 89. P. 107–119.

170. Davidovits J., Geopolymer. Chemistry and Applications, Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France. 2008.

171. Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works / P. Kryvenko, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, R. Kotiv. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 897. P. 45–48.

172. Design of green multi-component cements for improved sustainability / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts et al. / 6th International Conference «*Non-Traditional Cement and Concrete*», Brno, 2017. P. 42–44.

173. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts et al. *Key Engineering Materials*. 2018. Vol. 761. P. 193–196.

174. Development of composite cements characterized by low environmental footprint / B. Gerd, M. Zajac, J. Skocek, B. M. Haha. *J. Cleaner Production*. 2019. 226. P. 503–514.

175. Development of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes based on Portland composite cements / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, T. Rucinska, O. Rykhlytska. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. 6/6. P. 38–48.

176. Donatello S., Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na_2SO_4 as an Activator. *Journal Am. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 96. 3. P. 900–906.

177. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction / R. Snellings, G. Mertens, Ö. Cizer, J. Elsen. *Cement and Concrete Research*. 2010. Vol. 40. P. 1704–1713.

178. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry / K. L. Scrivener, V. M. John, E. M. Gartner et al. *UN Environment Economy Division*. 2017. 49 p.

179. Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests / T. Proske, S. Hainer, M. Rezvani, C.-A. Graubner. *Cement and Concrete Research*. 2013. 51. P. 38–46.

180. Esmaeilkhani B., Khayat K. H., Wallevik O. H. Mix design approach for low-powder self-consolidating concrete: Eco-SCC-content optimization and performance. *Materials and Structures*. 2017. Vol. 50. 18 p.

181. Effects of Different Nanomaterials on Hardening and Performance of Ultra-High Strength Concrete (UHSC) / Z. Wu, C. Shi, K. H. Khayat, S. Wan. *Cement and Concrete Composites*. 2016. 32 p.

182. Effects of gypsum and alkali metals salts interaction on the properties of cementitious materials / M. Sanytsky, H.-B. Fischer, T. Kropyvnytska, I. Geviuk. Weimar Gipstagung: Bauhaus, Universität Weimar, 2014. P. 203–210.

183. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes / M. Berra, F. Carassiti, T. Mangialardi et al. *J. Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 35. P. 666–675.

184. Effect of Nano-SiO₂ on the Hydration and Microstructure of Portland Cement / L. Wang, D. Zheng, S. Zhang, H. Cui, D. Li. *Nanomaterials* (Basel). 2016. V. 6(12). 241 p.

185. Effect of Macro-, Micro- and Nano-Calcium Carbonate on Properties of Cementitious Composites – A Review / M. Cao, X. Ming, K. He et al. *Materials*. 2019. Vol. 12 (781). 20 p.

186. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete / K. Yang, Y. Jung, M. Cho, S. Tae. *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 103. P. 774–783.
187. Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements / Adu-Amankwah S., Black L., Skocek J. et al. *Construction and Building Materials*. 2017. 23 p.
188. Effects of superfine zeolite on strength, flowability and cohesiveness of cementitious paste / Chen J. J., Li L. G., Ng P. L., Kwan A. K. H. *Cement and Concrete Composites*. 2017. 83. P. 101–110.
189. Effect of the Particle Surface Distribution on the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials in Blended Cement / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Gorpynko, I. Geviuk. Book of abstracts ICCC. 2019. 188 p.
190. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PEC compatibility with silica fume / J. Plank, C. Schroefl, M. Gruber et al. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2009. Vol. 7(1). P. 5–12.
191. Fic S. B. Adhezja i samoorganizacja struktury materialu w tworzeniu konstrukcji. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej. Lublin. 2019. 299 s.
192. Firdous R., Stephan D. Effect of silica modulus on the geopolymerization activity of natural pozzolans. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 219. P. 31–43.
193. Garbacik A., Chladzynski S. Durability of concrete made with portland composite cements containing large quantities of mineral constituents. *Challenges of Concrete Construction*. 2002. Vol. 61. P. 83–90.
194. Giergiczny Z. Synergic effect of non-clinker constituents in portland composite cements / In: XIII Intern. Congr. on the chemistry of cement, Madrid, 2011. 9 p.
195. Giergiczny Z., Sokołowski M. Cement z dodatkiem kamienia wapiennego CEM II/A,B-LL – właściwości i możliwości zastosowania w budownictwie. *Budown., Technolog., Architektura*. 2008. 3. P. 54–57.

196. Giergiczny Z. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*. 2019. 124. P. 1–18.
197. Gołaszewski J. Domieszki do betonu efekty działania ocena i badania. Gliwice, 2016. 263 s.
198. Heikal M., Aleem S., Morsi M. Characteristics of blended cements containing nano-silica. *HBRC Journal*. 2013. Vol. 9 (3). P. 243–255.
199. Hendrix D., McKeon J., Wille K. Behavior of Colloidal Nanosilica in an Ultra High Performance Concrete Environment Using Dynamic Light Scattering. *Materials*. 2019. 12. 14 p.
200. Hooton R. D. Future directions of design, specification, testing and construction of durable concrete structures. *Cement and Concrete Research*. 2019. 124. P. 105827.
201. Horszczaruk E., Brzozowski P., Rucinska T. Odpornosc na korozje chlorkow podwodnego betonu naprawczego dojrzewajacego w warunkach oddziaływania cisnienia hydrostatycznego. *Budownictwo i Architektura*. 2013. 12(3). P. 161-168.
202. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder / A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Zajac. *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 55. P. 374–382.
203. Hydration of multicomponent composite cement / K. Mukesh, S. K. Singh, N. P. Singh, N. B. Singh. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 36. P. 681–686.
204. Improvement of concrete durability by nanomaterials / Saloma, A. Nasution, I. Imran, M. Abdullah. *Procedia Engineering*. 2015. 125. P. 608–612.
205. Ikotun B. D., Erelu S. Strength and durability effect of modified zeolite additive on concrete properties. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24. P. 749–757.

206. Influence of limestone on the hydration of ternary slag cement / S. Adu-Amankwah, M. Zajac, C. Stabler et al. *Cement and Concrete Research*. 2017. Vol. 100. P. 96–109.

207. Influence of the synergy between mineral additions and Portland cement in the physical-mechanical properties of ternary binders / Á. Fernández, M. C. Alonso, J. L. García-Calvo, B. Lothenbach. *Materiales de Construcción*. 2016. Vol. 66, Issue 324, e097.

208. Influence of Metakaolin, Fly Ash and Nano Silica on Mechanical and Durability Properties of Concrete / R. Kumar, B. Yaseen, N. Shafiq, A. Jalal. *Key Engineering Materials*. 2017. 744. P. 8–14.

209. Ivashchyshyn H., Kropyvnytska T., Kirakevych I. Low-Carbon Blended Cement With High Content of Supplementary Cementitious Materials. LEA`2018 «GAC». 2018. 8. P. 107–108.

210. Jamroz J. Beton i jego technologie / Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2000. 486 s.

211. Janotka I., Krajci L., Dzivak M. Properties and utilization of zeolite-blended Portland cements. *Clay and Clay Minerals*. 2003. Vol. 51(6). P. 616–624..

212. Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicki T. Betony ultrawysokowartosciowe. Kraków: SPC. 2008. 157 s.

213. John E., Matscheib T., Stephan D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. *Cement and Concrete Research*. 2018. 12 p.

214. Impact of modifiers on the properties of brick masonry construction / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, M. Chekaylo, A. Kaminsky. *The international journal Sustainable development*. 2018. Vol. 2. P. 77–82.

215. Kalashnikov V. I. Super- and hyperplasticizers silica fumes. A new generation of concretes with low specific cement consumption per strength. 2011. № 4 (21). P. 60–69.

216. Kanchanason V. Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H-PCE nanocomposites and their effect on early strength

development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2017. 102. P. 90–98.

217. Kanchanason V., Plank J. Effectiveness of a calcium silicate hydrate – Polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement. *Construction and Building Materials*. 2018. 169. P. 20–27.

218. Kanchanason V., Plank J. Effect of calcium silicate hydrate – polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite as accelerating admixture on early strength enhancement of slag and calcined clay blended cements. *Cement and Concrete Research*. 2019. 119. P. 44–50.

219. Karakurt C., Topcu I. B. Effect of Blended Cements Produced with Natural Zeolite and Industrial By-Products on Alkali-Silica Reaction and Sulfate Resistance of Concrete. *Construction and Building Materials*. 2011. Vol. 25. P. 1789–1795.

220. Kavalerova E. S. Alkali-activated cement production and «best available techniques» / 17th Internationale Baustofftagung, Weimar, 2009. B. 1. P. 0469–0475.

221. Kotiv R., Kropyvnytska T., Sanytsky M. Decorative multicomponent cements for finishing mortars. Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym. Czestochowa, 2013. № 1(11). S. 66–73.

222. Kovalchuk O., Grabovchak V., Govdun Y. Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions. *MATEC Web of Conferences*. 2018. 230, 03007. 7 p.

223. Krivenko P. Alkaline Cements: Terminology, Classification, Aspects of Durability. Proceed. 10-th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, Sweden, 1997. P. 46-50.

224. Krivenko P. Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017. Vol. 08(3). P. 323–334.

225. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. Alkali-Sulfate Activated Blended Portland Cements. *Solid State Phenomena*. 2018. № 276. P. 9–14.

226. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. The effect of nanosilica on the early strength of alkali-activated portland composite cements. *Solid State Phenomena*. 2018. 296. P. 21–26.

227. Kropyvnytska T., Semeniv R., Ivanyshchyshyn H. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures. *MATEC Web of Conferences*. 2017. 116. 01007.

228. Kropyvnytska T., Kotiv R., Ivashchyshyn H. Nano-Modified Composite Cements for Mortars. Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues. China, 2018. P. 403–416.

229. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff. *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture*, JCEEA. 2018. T. XXXV. № 65 (3/18). P. 25–34.

230. Kropyvnytska T. Nanomodified alkali activated composite cements with high early strength / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky // International Seminar in Sustainability, Economics and Safety (ISSES 2019), Szczecin, Poland. P. 49.

231. Kumar P. R., Reddy C. S., Baig M. S. Zmiany wytrzymałości na ściskanie betonu, w którym część cementu zastąpiono dodatkami mineralnymi. *Cement-Wapno-Beton*. 2014. № 1. P. 8–16.

232. Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. *Wyd. Polski Cement*. 2010. 728 s.

233. Kuterasińska J., Krol A. New types of low-carbon cements with reduced Portland clinker content as a result of ecological actions of cement industry towards sustainable development. *Economic and Environmental Studies*. 2016. Vol. 16, No. 3. P. 403–419.

234. Land G., Stephan D. The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 87. P. 73–78.

235. Limbachiya M., Bostanci S. C., Kew H. Suitability of BS EN 197-1 CEM II and CEM V cement for production of low carbon concrete. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 71. P. 397–405.

236. Liu S. Effects of SCMs particles on the compressive strength of micro-structurally designed cement paste / Inherent characteristic effect, particle size refinement effect, and hydration effect. *Powder Technology*. 2018. Vol. 330. P. 1–11.
237. Locher Friedrich W. Cement – Principles of production and use. Verlag Bau + Technik GmbH. 2006. 536 p.
238. Loser R., Leemann A. An accelerated sulfate resistance test for concrete. *Materials and Structures*. 2015. 13 p.
239. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2011. 41(3). P. 217–229.
240. Lowering cement content in mortar by adding superfine zeolite as cement replacement and optimizing mixture proportions / J. J. Chen, P. L. Ng, A. K. H. Kwan, L. G. Li. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 210. P. 66–76.
241. Ludwig H.-M. Influence of process technology on the manufacture of market-oriented cements. *VDZ congress*, 2002. P. 2–24.
242. Ludwig H.-M. Future cements and their properties. *Cement International*. Verlag Bau + Technik GmbH, 2012. N 4. P. 81–89.
243. Lukowski P. Modifikacja materialowa betony. – Krakow, Polski cement. 2016. 355 s.
244. Maddalena R., Roberts J. J., Hamilton A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 186. P. 933–942.
245. Małolepszy J., Grabowska E. Sulphate attack resistance of cement with zeolite additive. *Procedia Engineering*. 2015. 108. P. 170–176.
246. Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite / T. Markiv, K. Sobol, M. Franus, W. Franus. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2016. 16/4. P. 554–562.
247. Mehdipour I., Khayat K. H. Effect of Particle-Size Distribution and Specific Surface Area of Different Binder Systems on Packing Density and Flow

Characteristics of Cement Paste. *Cement and Concrete Composites*. 2017. Vol. 78. P. 120–131.

248. Mehdipour I., Khayat K. H. Understanding the role of particle packing characteristics in rheophysical properties of cementitious suspensions: A literature review. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 161. P. 340–353.

249. Microstructure and properties of C-S-H/PCE Nanocomposites / H. Shen, Z. Wang, X. Liu et al. *Materials Science Forum*. 2017. Vol. 898. P. 2089–2094.

250. Middendorf B., Singh N. B. Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials. *Cement international*. 2006. № 4. P. 80–86.

251. Modified composite zeolite containing gypsum binders with increased water resistance / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Horpynko, M. Shturmay. 3th Weimar Gipstagung, Weimar, Germany, 2017. P. 31–42.

252. Multimodal composite Portland cements, modified with ultrafine mineral additives / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn, I. Geviuk. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Теорія і практика будівництва"*. 2014. № 781. С. 158–162.

253. Neville A. M. *Właściwości betonu* / Kraków: Polski Cement, 2000. 874 s.

254. Optimization of multi-component cements containing cement clinker, slag, V-fly ash, limestone / M. Muller, H-M. Ludvig, M. Ben Haha, M. Zajac. 19th Internationale Baustofftagung, Weimar, Germany, 2015. B.1. P. 449–456.

255. OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration / A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, G. Kovalchuk et. al. *J. Mater Sci*. 2007. Vol. 42(9). P. 2958–2966.

256. Owsiak Z., Czapik P. The reduction of expansion of mortars produced from reactive aggregate by the clinoptilolite addition. *Cement-Wapno-Beton*, 2014. № 19(3). P. 152–157.

257. Ozücelik V. O., White C. E. Nanoscale charge balancing mechanism in alkali substituted calcium-silicate-hydrate gels. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. 7, 24. P. 5266–5272.
258. Palm S., Wolter A. Strength development of multi-composite cements with optimized void filling. *Cement International*. 2012. № 1. S. 63–67.
259. Palomo A, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research*. 1999. Vol. 29. 1323–1329.
260. Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, H.-B. Fischer, N. Kondratieva. *Chemistry and Chemical Technology*. 2019. Vol. 13(4). P. 495–502.
261. Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, R. Kotiv, H. Ivashchyshyn. 20th Internationale Baustofftagung, Weimar, Germany, 2018. B.2. P. 2451–2459.
262. Piechowka M., Giergiczny Z. Properties of Portland-composite cement with limestone. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement. 2011. 7 p.
263. Pichniarczyk P. Cementy z dodatkiem wapienia. Polski cement. *Bud. Techn. Archit.* 2010. № 4(52). P. 62–75.
264. Pushkareva K. K., Gonchar O. A., Kaverin K. O. The role of the crystallo-chemical factor in the evaluation and improvement of the nanomodification efficiency of mortar and concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. 708. P. 012102.
265. Plank J. Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future? 19th Internationale Baustofftagung, Weimar, Germany. 2015. B. 2. P. 11–17.
266. Plank J., Schonlein M., Kanchanason V. Study on the early crystallization of calcium silicate hydrate (C-S-H) in the presence of polycarboxylate superplasticizers. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2018. Vol. 869. P. 227–232.

267. Plugin A. A., Runova R. F. Bonding calcium chloride and calcium nitrate into stable hydration portland cement products: Stability conditions of calcium hydrochloraluminates and calcium hydronitroaluminates. *International Journal of Engineering Research*. 2018. Vol. 36. P. 69–73.

268. Portland-limestone cement and portland-composite cement (“green cement”) – properties and applicability for concrete production / I. Dorazilová, L. Bodnarová, R. Hela, J. Válek. 18th Ibausil, Weimar, 2015. P. 117–122.

269. Preparation and Performance of a New-Type Alkali-Free Liquid Accelerator for Shotcrete / Y. Sheng, B. Xue, H. Li et al. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017. 9 p.

270. Production of CEM II/B cements with optimized properties / D. Israel, P. Boos, T. Neumann, F. Wanzura. *Cement International*. 2013. № 1. P. 55–60.

271. Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, T. Kruts, I. Geviuk. 19th Internationale Baustofftagung, Weimar, Germany, 2015. B. 2. P. 423–430.

272. Production and properties of CEM II/B-M Portland composite cements / S. Lindner, H.-M. Ludwig, H. Muller, H.-J. Wachtler. *VDZ congress*, 2002. P. 37–41.

273. Provis J. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 114. P. 40–48.

274. Qian J., Shi C., Wang Z. Activation of blended cements containing fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2001. Vol. 31. P. 1121–1127.

275. Recent advance of chemical admixtures in concrete / J. Liu, C. Yu, Q. Ran, Y. Yang. *Cement and Concrete Research*. Vol. 124, 2019. P.105-834.

276. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. 6/6. P. 50–57.

277. Role of the fillers on Portland cement hydration at early ages / V. Rahhal, V. Bonavetti, L. Trusilewicz et al. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 27. P. 82–90.

278. Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar / S. B. Singh, P. Munjal, N. Thammishetti. *Journal of Building Engineering*. 2015. Vol. 4. P. 94–100.
279. Runova R. F., Rudenko I. I., Krivenko P. V. Plasticizing alkaline cements / Conference: 14th Intern. Congress on the Chemistry of Cement. Beijing, 2015.
280. Sabet F. A., A.Libre N., Shekarchi M. Mechanical and durability properties of self consolidating high performance concrete incorporating natural zeolite, silica fume and fly ash. *Construction and Building Materials*. 2013. № 44. P. 175–184.
281. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24. P. 2060–2071.
282. Sanytsky M. Alkaline portland cements. In: Conference... *Alkaline cements and concretes*. Kyiv, 1999. P. 315–336.
283. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. High-performance masonry and finishing mortars with complex air entraining admixtures / 7th Internationale Baustofftagun, Weimar, Germany. 2012. B.1. P. 0543–0548.
284. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Modified plasters for restoration and finishing works. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 923. P. 42–47.
285. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Geviuk I. Design of multimodal quaternary Portland composite cements with high early strength / 20th Internationale Baustofftagun, Weimar, Germany. 2018. B. 2. P. 689–697.
286. Schneider M. The cement industry on the way to low-carbon future. *Cement and Concrete Research*. 2019. 124. P. 1–19.
287. Schönlein M. A., Plank J. TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C-S-H globules to nanofoils. *Cement and Concrete Research*. 2018. 106. P. 33–39.

288. Scrivener K. I., Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*. 2011. 41. P. 651–665.
289. Shamshad A., Mohammad Sh., Sirajuddin A. Use of Ultrafine Slag in High Strength Concrete. *International Journal of Science and Research*. 2016. № 5/10. P. 1341–1344.
290. Shi C., Fernández Jiménez A., Palomo A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41(7). P. 750–763.
291. Shi C., Krivenko P. V., Roy D. M. Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, Abingdon, UK. 2006.
292. Shi G., Bo Qu, Provisa J. L. Recent progress in low-carbon binders. *Cement and Concrete Research*. 2019. 122. P. 227–250.
293. Shiju J., Snellings R., Cizera Ö. Activation of Portland cement blended with high volume of fly ash using Na_2SO_4 . *Cement and Concrete Composites*. 2019. 104. P. 103417.
294. Shishkin A., Netesa N., Scherba V. Effect of the Iron-Containing Filler on the Strength of Concrete. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 6 (89). C. 11–16.
295. Sikora P., Horszczaruk E., Rucinska T. J. The effect of nanosilica and titanium dioxide on the mechanical and self-cleaning properties of waste-glass cement mortar. *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 108. P. 146–153.
296. Sikora P., Elrahman M. A., Stephan D. The Influence of Nanomaterials on the Thermal Resistance of Cement-Based Composites: A Review. *Nanomaterials*. 2018. 8/ 465. P. 1–33.
297. Smrčková E., Bačuvčík M., Janotka I. Basic characteristics of green cements of CEM V/A and V/B kind. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 897. P. 196–199.
298. Snellings R. Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials. *RILEM Technical Letters*. Vol. 1. 2016. P. 50–55.

299. Sobolev K., Sanchez F. Nano-engineered Concrete. In: Bhushan B. *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer, Dordrecht. 2012.
300. Sroda B. Potencjal przemysłu cementowego w redukcji emisji CO₂. *Budownictwo, technologie, architektura*. 2017. № 3/79. P. 72–74.
301. Stark J., Möser B. Nano- and microstructure of Portland cement paste. International workshop. Essen (Germany), 2002. P. 15–25.
302. Study of influence of the alkaline component on the physico-mechanical properties of the low clinker and clinkerless waterproof compositions / Y. Savchuk, A. Plugin, L. Lyuty, O. Pluhin, O. Borziak. *MATEC Web of Conferences*. 2018. № 230. P. 03018.
303. Study of low-emission multi-component cements with a high content of supplementary cementitious materials / H. Ivashchyshyn, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. 4/6. P. 39–47.
304. Studying the effect of nano-liquids on the operational properties of brick building structures / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, R. Kotiv et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. 5/6(95). P. 27–32.
305. Study on the effects nano-SiO₂ and spent catalyst ratios on characteristics of metakaolin-based geopolymers / T.-W. Cheng Kang, W. L. Kae-Long, L. Ju-Ying Lan. *AIChE. American Institute of Chemical Engineers*. 2019. 38. 220–227.
306. Supplementary Cementitious Materials for Concrete / M. Juenger, J. Provis, J. Elsen et al. Characterization Needs. *Materials Research Society*. 2012. Vol. 1488. P. 1–15.
307. Sustainable concretes containing supplementary cementitious materials / B. Rusyn, M. Sanytsky, J. Szymanska, I. Geviuk. *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym*. Czestochowa. 2012. R. IX (9). 1. P. 95–102.

308. Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cementitious Materials / M. Sanytsky, T. Kruts, T. Kropyvnytska, B. Rusyn. 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China, 2015. № 1. P. 265.
309. Sustainable cement production – present and future / M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41(7). P. 642–650.
310. Sustainable Nanopozzolan Modified Cement: Characterizations and Morphology of Calcium Silicate Hydrate during Hydration / N. Mohamed Sutan, I. Yakub, M. S. Jaafar, K. A. Matori, and S. K. Sahari. *Journal of Nanomaterials*. Vol. 2015, Article ID 713258, 6 p.
311. Szwabowski J., Gołaszewski J. Technologia betonu samozagęszczalnego. SPC Krakow, 2010. 160 s.
312. Technologia betonu / J. Małolepszy, J. Deja, W. Brylicki, M. Gawlicki. *Uczelniane wydawnictwa naukowo-dydaktyczne*. Kraków, 2000. 326 s.
313. The role of cement in the 2050 low carbon economy / CEMBUREAU. 2013. 64. (<http://www.cembureau.eu>).
314. Tkaczewska E., Malolepszy J. Effect of fineness of siliceous fly ashes on the hydration of blended cement. *Cement-Wapno-Beton*. 2007. 6 p.
315. Tkaczewska E., Malolepszy J. Effect of the fly ash fineness on the sulphate resistance of fly ash cement. *Cement-Wapno-Beton*. 2009. 1. P. 26–33.
316. Torres-Carrasco M., Puertas A. Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers. *Revista Ingeniería de Construcción*. Vol. 32(2). 2017. P. 5-12.
317. Urban M. Low cement content SCC (Eco-SCC) – the alternative for ready-mix traditional concrete. MATEC Web of Conferences, 2018. 163. P. 01004.
318. VDZ «Practical and theoretical training of VDZ». Raw material preparation and grinding, 2016.

319. Wolter A., Palm S. Aktuelle entwicklungen von multikompositzementen und ihren hauptbestandteilen / 18th Ibausil, Weimar, 2012. B.1. P. 0001–0011.

320. Wallevik O. H., Mueller F. V., Hjartarson B., Kubens S. The green alternative of self compacting concrete, ECO-SCC / 17th Ibausil, Weimar, 2009. B.1. P. 1105–1116.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**Статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних, та наукових періодичних виданнях інших держав:**

1. Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works / P. Krivenko, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, R. Kotiv. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 897. P. 45–48. ISSN 1022-6680. (Scopus).
2. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Modified plasters for restoration and finishing works. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 923. P. 42–47. ISSN 1022-6680. (Scopus).
3. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk. *Key Engineering Materials*. 2018. Vol. 761. P. 193–196. ISSN 1662-9779. (Scopus).
4. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. Alkali-sulfate activated blended portland cements. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 276. P. 9–14. ISSN 1662-9779. (Scopus).
5. Studying the effect of nano-liquids on the operational properties of brick building structures / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, R. Kotiv, A. Kaminsky, V. V. Gots. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 5/6 (95). P. 27–32. ISSN 1729-3774. (Scopus).
6. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. The effect of nanosilica on the early strength of alkali-activated portland composite cements. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 296. P. 21–26. ISSN 1662-9779. (Scopus).
7. Study of low-emission multi-component cements with a high content of supplementary cementitious materials / H. Ivashchyshyn, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. Technology organic and inorganic substances. 2019. Vol. 4/6 (100). P. 39–47. ISSN 1729-3774. (Scopus).
8. Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, H.-B. Fischer, N. Kondratieva. *Chem. Chem. Technol.* 2019. Vol. 13(4). P. 495–502.

ISSN 1996-4196. (Scopus).

9. Development of nanomodified rapid hardening clicker-efficient concretes based on Portland-composite cements / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, T. Rucinska, O. Rykhlytska. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. Technology organic and inorganic substances. 2019. Vol. 4/6 (100). P. 38–48. ISSN 1729-3774. (Scopus).

10. Kotiv R., Kropyvnytska T., Sanytsky M. Decorative multicomponent cements for finishing mortars. *Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym*. 2013. № 1 (11). S. 66–73. ISSN 2299-8535. (Index Copernicus).

11. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of portland-composite cements with zeolite tuff. *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture*. 2018. T.XXXV. № 65 (3/18). P. 25–34. (Index Copernicus).

12. Impact of modifiers on the properties of brick masonry construction / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, M. Chekaylo, A. Kaminsky. *The international journal Sustainable development*. 2018. Vol. 2. P. 77–82. ISSN 2367-5454.

Статті у наукових фахових виданнях України:

13. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Котів Р. М. Високофункціональні будівельні розчини з добавками пластифікуювально-повітровтягуювальної дії. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва*. 2011. № 697. С. 220–224.

14. Кропивницька Т. П. Мезоструктура та міцність модифікованих будівельних розчинів. *Науковий вісник НЛТУ України: зб. наук.-техн. пр.* 2012. Вип. 22.3. С. 123–127.

15. Комплексні модифікатори для високофункціональних будівельних розчинів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Р. М. Котів, Т. А. Мазурак. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб.* Київ : Знання, 2012. Вип. 43. С. 139–143.

16. Котів Р., Кропивницька Т., Саницький М. Багатокомпонентні цементы для будівельних опоряджувальних розчинів. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва політехніка*. 2012. № 742. С. 111–116.

17. Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. Вплив

карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2013. № 755. С. 214–220. ISSN 0321-0499.

18. Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. Пластифіковані композиційні цементи з карбонатними наповнювачами. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*: зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2013. Вип. 25. С. 97–102. ISSN 2218-1873.

19. Структурування та міцність модифікованих мультимодальних композиційних цементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. І. Кіракевич, Б. Г. Русин. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2013. № 52. С. 230–237.

20. Котів Р. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Низькоенергоємні декоративні цементи та будівельні штукатурні розчини на їх основі. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди* : зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2013. Вип. 26. С. 217–224.

21. Круць Т. М., Саницький М. А., Кропивницька Т. П. Волокноцемент – нове покоління покрівельних матеріалів. *Будівельні матеріали та вироби*. 2014. № 3. С. 26–29.

22. Multimodal composite Portland-cements, modified with ultrafine mineral additives / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn, I. Geviuk. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 158–162. ISSN 0321-0499.

23. Decorative plasters for finishing works / T. P. Kropyvnytska, M. A. Sanytsky, R. M. Kotiv, M. M. Gogol. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 101–104.

24. Multimodal composite Portland cements, modified with ultrafine mineral additives / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn, I. Geviuk. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 158–161.

25. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості / Т. М. Круць, І. М. Гев'юк, М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька. *Будівельні*

матеріали та виробу. 2015. № 3-4. С. 16–19. ISSN 2413-9890.

26. Гев`юк І. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди* : зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2015. Вип. 31. С. 88–93. ISSN 2218-1873.

27. Бетони поліфункціонального призначення на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. М. Гев`юк, М. В. Котів. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2016. № 844. С.188–193. ISSN 0321-0499.

28. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Семенів Р. М. Низькоємісійні багатокомпонентні цементи в технології будівельних розчинів. *Вісник ОДАБА*. 2017. № 68. С. 70–75.

29. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Б. Г. Русин. *Будівельні матеріали та виробу*. 2017. № 5/6 (96). С. 24–27.

30. Ефективність використання низькоенергоємних цементів для будівельних розчинів / Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, М. В. Котів, М. В. Чекайло. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2017. № 877. С. 121–125. ISSN 0321-0499.

31. Підвищення експлуатаційних властивостей цегляної кладки зовнішніх стін огорожувальних конструкцій / Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, Р. М. Семенів, А. Т. Камінський. *Науковий вісник будівництва*. 2018. Т.91 (№1). С. 146–151.

32. Високоякісні швидкотверднучі портландцементи виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» / Т. М. Круць, О. Ф. Горпинко, І. М. Гев`юк, М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька. *Будівельні матеріали та виробу*. 2018. № 1/2 (97). С. 34–37. ISSN 2413-9890.

33. Кропивницька Т. П. Концепція еко-ефективних наномодифікованих лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. 2019. № 912. С. 99–107. ISSN

0321-0499.

34. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Швидкотверднучі портландцементи з добавкою вапняку. *Будівельні матеріали та вироби*. 2019. № 1/2 (100). С. 34–37. ISSN 2413-9890.

35. Швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. В. Рихліцька, О. Б. Яніцький. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди* : зб. наук. пр. Рівне : [б. в.], 2020. Вип. 38. С. 258–266. ISSN 2218-1873.

36. Пат. 116303 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Т. М. Круць, Г. С. Іващишин. а 201610807; опублік. 26.02.2018, Бюл. № 4. 3 с. (Патент на винахід).

37. Пат. 82274 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Р. М. Котів. – и 2013 02071; опублік. 25.07.2013, Бюл. № 14. 5 с. (Ліцензійний договір).

38. Пат. 102599 Україна. Будівельний розчин. Т. П. Кропивницька, М. А. Саницький, Р. М. Котів, М. В. Котів, І. М. Гев'юк, М. М. Гоголь. и 201504020; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. 4 с. (Ліцензійний договір).

39. Пат. 102599 Україна. Спосіб визначення міцності зчеплення у кам'яній кладці в лабораторних умовах. Т. П. Кропивницька, Р. М. Семенів, А. Т. Камінський. и 201808833; опубл. 27.05.2019, Бюл. № 21. 4 с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

40. Development of Eco-Efficient Composite Cements with High Early Strength / Т. Kropyvnytska, Т. Rucinska, Н. Ivashchyshyn, R. Kotiv. International Conference, *Current Issues of Civil and Environmental Engineering*, Lviv-Košice–Rzeszów. 2020. P. 211–218. ISSN 2366-2557. (Scopus).

41. Kropyvnytska Т. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures / Т. Kropyvnytska, R. Semeniv, Н. Ivashchyshyn. *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 116. 01007. (Scopus).

42. Kropyvnytska Т., Sanytsky М., Kotiv R. High-perfomance masonry and finishing mortars with complex air entraining fdmixtures. XIIIth International Scientific Conference, *Current Issures of Civil and Environmental Engineering*, Kosice, Lviv and Rzeszow. Kosice, 2011. P. 23.

43. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Modified Plasters for Restoration and Finishing Works. 15th International conference on rehabilitation and reconstruction of buildings. Prague, 2013.

44. Effects of gypsum and alkali metals salts interaction on the properties of cementitious materials / M. Sanytsky, H.-B. Fischer, T. Kropyvnytska, I. Geviuk. *Weimar Gipstagung*. 2014. P. 203–210.

45. Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, T. Kruts, I. Geviuk. 19th Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut fur Baustoffkunde. Bauhaus-Universitat Weimar, 2015. B. 2. P. 423–430.

46. Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cement / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, B. Rusyn. The 14 International Congress on the Chemistry of Cement. China, 2015. P. 265.

47. Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Технологія та виготовлення мало-енерговмісних мультимодальних композиційних цементів. Матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції "Сучасні тенденції розвитку і виробництва сучасних силікатних матеріалів", Львів, 2016. С. 95–97.

48. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Geviuk I. Low-energy composite cements and multifunctional purpose concretes on their basis. Матеріали Міжнародної наук.-практ. конференції «ЕкоКомфорт». Львів, 2016. С. 6–62.

49. Modified composite zeolite containing gypsum binders with increased water resistance / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Horpynko, M. Shturmay. 3th Weimar Gypsum Conference. Weimar, 2017. P. 31–41.

50. Design of green multi-component cements for improved sustainability / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk. 6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete». Brno, 2017. P. 42–44.

51. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff. XVI International Scientific Conference Košice-Lviv-Rzeszów, 2017. 23 p.

52. Оптимізація властивостей модифікованого сульфатостійкого портландцементу з добавкою цеоліту / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька,

О. Ф. Горпинко, І. М. Гев`юк. Міжнар. наук.-техн. семінар «*Модельовання та оптимізація будівельних композитів*». Одеса, 2017. С. 82–85.

53. Kropyvnytska T., Kotiv R., Ivashchyshyn H. Nano-modified composite cements for mortars. *Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*. China, 2018. P. 403–406.

54. Семенів Р. М., Кропивницька Т. П., Кіракевич І. І. Міцність і руйнування цегляної кладки на основі модифікованих багатокомпонентних цементних розчинів. Матеріали Міжнародної конференції «*Структуроутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій*». Одеса, 2018. С. 124–126.

55. Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, R. Kotiv, H. Ivashchyshyn. 20th Internationale Baustofftagung. Bundesrepublik Deutschland, 2018. B. 2. P. 451–459.

56. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Geviuk I. Desingh of multimodal quaternary Portland composite cements with high early strength. 20th Internationale Baustofftagung. Weimar, 2018. B. 2. P. 689–697.

57. Ivashchyshyn H., Kropyvnytska T., Kirakevych I. Low-Carbon Blended Cement With High Content of Supplementary Cementitious Materials. LEA`2018 «*GAC*», 2018. № 8. P.107–108.

58. Сучасні низькоемісійні композиційні цементи / Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Б. Г. Русин, Р. М. Котів. Збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції «*Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві*». Одеса, 2018. С. 172–174.

59. Kropyvnytska T., Sanytsky M. Nanomodified alkali activated composite cements with high early strength. International Seminar in Sustainability, Economics and Safety (ISSES 2019), Szczecin, Poland. P. 49.

60. Використання портландцементу з добавкою цеоліту для бетонів гідротехнічних споруд / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. Ф. Горпинко, І.М. Гев`юк. Міжнародна науково-технічна конференція «*Гідротехнічне і транспортне будівництво*». Одеса, 2019. С. 106–109.

61. Effects of nanocrystalline calcium silicate hydrates and nanosilica on the hardening of Portland composite cements // M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, P. Sikora, E. John, D. Stephan, M. Hohol. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019). Lviv, 2019. P. 104.

62. Effect of the Particle Surface Distribution on the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials in Blended Cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Horpynko, I. Geviuk. 15th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2019). Prague, Czech Republic, 2019. P.188.

63. Крививницька Т. П. Оптимізація складу наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів на основі портландцементу композиційного. Матеріали Міжнародного семінару «*Модельовання та оптимізація будівельних композитів*». Одеса, 2019. С. 91–94.

Відомості про апробацію результатів дисертації

Міжнародній конференції «Популярно о цементах и бетонах-2012» (Дніпропетровськ, 2012) – заочна участь;

15th International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Building, CRRB (Прага, Чеська республіка, 2013) – заочна участь;

Міжнародній конференції „Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym» (Ченстохова, 2013) – заочна участь;

Міжнародній науковій конференції «Сучасні технології використання цеолітових туфів у промисловості» (Львів, 2014) – очна участь;

14 International Congress on the Chemistry of Cement (Пекін, Китай, 2015) – заочна участь;

Міжнародних навчальних семінарах VDZ «Practical and theoretical training of VDZ» (Дюссельдорф, Німеччина, 2015-2016) – очна участь;

III Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (Львів, 2016) – очна участь;

Міжнародній конференції «ЕкоКомфорт» (Львів, 2016) – очна участь;

2.-3. Weimar Gypsum Conference (Німеччина, 2014, 2017) – очна участь;

VII Міжнародній конференції UkrCemFor (Київ, 2017) – заочна участь;

6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete» (Брно, Чеська республіка, 2017) – заочна участь;

VI-VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 2017-2019) – заочна участь;

Міжнародному семінарі «Dni betonu» (Вісла, 2018) – очна участь;

Міжнародній конференції «Структурування, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій» (Одеса, 2018) – заочна участь;

XII Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні» (Харків, 2018) – заочна участь;

18.-20. Internationale Baustofftagung (Веймар, Німеччина, 2012, 2015, 2018) – очна участь;

III Міжнародній конференції «Геодезія, архітектура та будівництво 2018» LEA`2018 «GAC» (Львів, 2018) – очна участь;

14th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues to be held Beijing (Пекін, 2018), – заочна участь;

16th, 17th International Conference Silicate Binders (Брно, Чеська республіка, 2018) – заочна участь;

I, II Всеукраїнській конференції IFCEM (2018, 2019) – очна участь;

International Seminar in Sustainability, Economics and Safety (Щецін, Польща, 2019) – очна участь;

Міжнародному науково-технічному семінарі «Гідротехнічне і транспортне будівництво» (Одеса, 2019) – заочна участь;

Nanotechnology and Nanomaterials (Львів, 2019) – очна участь;

International Conference Current Issues of Civil and Environmental Engineering Lviv – Košice – Rzeszów (2017, 2019) – очна участь;

15th International Congress on the Chemistry of Cement ICCS 2019 (Прага, Чеська республіка, 2019) – очна участь;

Міжнародному семінарі «Моделювання та оптимізація будівельних композитів» (Одеса, 2017, 2019) – очна участь;

VIII, XI Міжнародному науково-практичному семінарі «Структура, властивості та склад бетону» (Рівне, 2013, 2020) – очна участь.

ДКПП 23.51.12

УКНД 91.100.10

ПОГОДЖЕНО

Голова правління

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



Круць М.Ф.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

Л.Б. Пухрай



МУЛЬТИМОДАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

Технічні умови

ТУ У 23.5-02071010-173:2017

(проект)

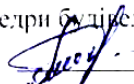
Введено вперше
Без обмеження терміну дії

РОЗРОБЛЕНО

Завідувач кафедри будівельного виробництва
НУ «Львівська політехніка», керівник ВЛБМВ,
д.т.н., проф.

 Саницький М.А.

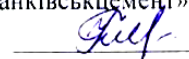
Відповідальний виконавець
к.т.н., доц. кафедри будівельного виробництва

 Крощівницька Т.І.

Виконавець

Начальник лабораторії і ВТК ВВМ

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

 Гев'юк І.М.

2017

ЗМІСТ

1. Сфера застосування	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Технічні вимоги.....	4
4. Вимоги безпеки та охорони довкілля, утилізація.....	8
5. Правила приймання.....	9
6. Методи контролювання.....	10
7. Пакування, маркування, транспортування та зберігання.....	10
8. Гарантії виробника.....	11

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови поширюються на мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю, що виготовляються на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу та цементозаміщуючих матеріалів (гранульований доменний шлак, цеолітовий туф, вапняк) оптимізованого речовинного та гранулометричного складів, призначені для виробництва товарного бетону при зведенні монолітних конструкцій у літній період, при виготовленні важких бетонів для підземного будівництва, спеціальних фундаментів (для запобігання корозії) та ін.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

ДСТУ Б В.2.7-44-96	Цементи. Відбір і підготовка проб
ДСТУ Б В.2.7-46:2010	Цементи загальнобудівельного призначення.
ДСТУ Б В.2.7-66-98	Цементи. Номенклатура показників якості
ДСТУ Б В.2.7-91-99	В'язучі мінеральні. Класифікація
ДСТУ Б В.2.7-104-2000	Камінь і щебінь гіпсові і гіпсоангідритові для виробництва в'язучих матеріалів. Технічні умови
ДСТУ Б В.2.7-185:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму
ДСТУ Б В.2.7-186:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Метод визначення водовідділення
ДСТУ Б В.2.7-187:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск
ДСТУ Б В.2.7-188:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення тонкості помелу
ДСТУ Б В.2.7-189:2009	Будівельні матеріали. Пісок стандартний для випробувань цементів. Технічні умови
ДСТУ Б В.2.7-274:2011	Добавки для цементів. Класифікація
ДСТУ Б В.2.7-281:2011	Цементи. Класифікація
ДСТУ Б EN 14216:2012	Цемент. Склад, технічні умови та критерії відповідності спеціальних цементів з низьким тепловиділенням
ДСТУ Б CEN/TR 196-4:2009	Методи випробовування цементу – Частина 4: Кількісне визначання складників
ДСТУ Б EN 196-1:2015	Методи випробовування цементу. Частина 1. Визначення міцності

ДСТУ Б EN 196-3:2015	Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та
ДСТУ Б EN 196-5:2015	Методи випробування цементу. Частина 5. Визначення пуцоланічних властивостей пуцоланового цементу
ДСТУ Б EN 196-7:2015	Методи випробування цементу. Частина 7. Методи відбору та підготовки проб цементу
ДСТУ Б EN 197-1:2015	Цементи. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів
ДСТУ 2296-93	Національний знак відповідності. Форма, розміри, технічні вимоги та правила застосування
ДСТУ 2462-94	Сертифікація. Основні поняття. Терміни та
ДСТУ 2925-94	Якість продукції. Оцінювання якості. Терміни
ДСТУ 3021-95	Випробування і контроль якості продукції.
ДСТУ 3413-96	Система сертифікації УкрСЕПРО. Порядок проведення сертифікації продукції
ДСТУ ISO 9000-2001	Системи управління якістю. Основні
ДБН В. 1.4-1.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні
ДБН В.1.4-2.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Радіаційний контроль будівельних матеріалів та об'єктів
ДБН А.3.2-2-2009	Охорона праці і промислова безпека у
ДБН В.1.4-1.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані
ДБН В.2.5-28-2006	Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне та штучне освітлення
ДСТУ Б А.3.2-12:2009	Система стандартизації безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги
ISO 2854:1976	Statistical interpretation of data - Techniques of estimation and tests relating to means and variances

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1. Загальні положення

3.1.1. Мультиmodalьні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю повинні виготовлятися за технологією роздільного помелу відповідно до вимог цих технічних умов і технологічними регламентами виробництва, затвердженими у встановленому порядку.

3.1.2. Для виробництва мультиmodalьних композиційних портландцементів використовують портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу, кальцій сульфат, активні мінеральні добавки (гранульований доменний шлак, природний цеоліт) та карбонатний мікронаповнювач – вапняк, а також добавки, що застосовують для покращення процесу його помелу і/або транспортування.

3.2. Вимоги до складників

3.2.1. Цементозамішуючі матеріали, кальцію сульфат та добавки, що використовують при виготовленні мультиmodalьних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, повинні відповідати вимогам діючих стандартів.

3.2.2. Для виготовлення мультиmodalьних композиційних портландцементів застосовують:

- портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу ДСТУ Б В.2.7-46;
- сульфат кальцію згідно з ДСТУ Б В.2.7-104-2000;
- гранульований доменний шлак згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 (EN 15167-1:2006);
- природний цеоліт згідно з ДСТУ Б 2.7-128:2006;
- вапняк згідно з ДСТУ Б EN 197-1 та ДСТУ Б В.2.7-128:2006
- триетаноламін (інтенсифікатор помелу).

3.2.3. Вапняк повинен відповідати вимогам щодо вмісту загального органічного вуглецю при випробуванні згідно з EN 13639: LL - не більше 0,20 мас.%, L – не більше 0,50 мас.%.

3.2.4. При виготовленні мультиmodalьних композиційних портландцементів дозування всіх складників ведеться за масою.

3.3. Класифікація і позначення

3.3.1. За речовинним складом мультиmodalьні композиційні портландцементи відносяться до типу II – портландцементи з основними складниками від 6 до 35 мас. % (СЕМ II/В) та портландцементи з цементозамішуючими матеріалами від 36 до 50 мас. % (СЕМ II/С), що відповідають вимогам ДСТУ Б EN 197-1:2015 та проекту EN 197-1.

3.3.2. За стандартною міцністю з нормуванням ранньої міцності на стиск через 2 доби мультиmodalьні композиційні портландцементи поділяють на класи з позначенням високої ранньої міцності 32,5R; 42,5R.

3.3.3. Умовне позначення мультиmodalьних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, які містять для типу СЕМ II/В сумарну масову частку гранульованого доменного шлаку (S), природної пуцолани (P) та вапняку (L) від 21 до 35 % і для типу СЕМ II/С

сумарну масову частку гранульованого доменного шлаку (S) та вапняку (LL) від 36 до 50 % належать до класу міцності згідно з п.3.2.2:

МСЕМ II/В-М(S-P-L) 42,5R ТУ У 23.5-02071010-173:2017

МСЕМ II/С-М(S-LL) 32,5R ТУ У 23.5-02071010-173:2017

Таблиця 1 – Тип і складі мультимодальних композиційних портландцементів

Тип цементу	Найменування цементу	Умовна познака	Речовинний склад цементу, у відсотках за масою ¹⁾				
			Основні компоненти				Додат- кові компо- ненти
			Клінкер К	ГДШ S	Пуцо- лана Р	Вапняк L LL	
II	Мультимодальний композиційний портландцемент	МСЕМ II/ В-М	65-79	←———— 21-35 —————→			0-5
	Мультимодальний композиційний портландцемент	МСЕМ II/ С-М	64-50	←———— 36-50 —————→			0-5

3.4. Вимоги до мультимодальних композиційних портландцементів

3.4.1. Сумарна масова частка цементозаміщуючих матеріалів в складах мультимодальних композиційних портландцементів не повинна перевищувати 35 мас. % (СЕМ II/В) та 50 мас. % (СЕМ II/С).

3.4.2. Фізико-механічні характеристики мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю повинні відповідати вимогам, наведеним у таблиці 2.

3.4.3. Мультимодальні композиційні портландцементи повинні витримувати випробування на рівномірність зміни об'єму кип'ятінням у воді зразків цементного тіста. При випробуванні згідно ДСТУ Б EN 196-3 розширення портландцементів не повинно перевищувати 10 мм.

Таблиця 2 - Фізико-механічні вимоги

Клас міцності	Початок тужавіння, хв	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб			Рівномірність зміни об'єму, мм
		Рання міцність		Стандартна міцність	
		2	7	28	
32,5 R	≥ 75	≥ 10	–	≥ 32,5 ≤ 52,5	≤ 10
42,5 R	≥ 60	≥ 20	–	≥ 42,5 ≤ 62,5	

3.4.4. За показниками втрати маси при прожарюванні, нерозчинного залишку, вмісту хлорид-іонів мультимодальні композиційні портландцементи повинні відповідати вимогам ДСТУ Б EN 197-1.

3.4.5. Замовник має право проводити контрольну перевірку вказаних характеристик на відповідність даним.

4. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ І ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗАЦІЯ

4.1. Портландцементний клінкер та цементозаміщуючі матеріали, що застосовують для виробництва мультимодальних композиційних портландцементів, відповідають IV класу згідно з класифікацією за ГОСТ 12.1.007. Цементний пил виявляє фіброгенну і шкіроподразнюючу дію.

4.2. У виробничих приміщеннях вміст цементного пилу не повинен перевищувати 6 мг/м^3 . Середньозмінний вміст пилу не повинен перевищувати величину гранично допустимої концентрації (ГДК).

4.3. Мультимодальні композиційні портландцементи за радіонуклідним складом і радіаційною безпекою повинні відповідати вимогам ДБН В.1.4-1.01.

4.4. Працюючі, які виконують виробничі операції, що супроводжуються виділенням у повітряне середовище цементного пилу, повинні застосовувати засоби індивідуального захисту згідно з ДСТУ ГОСТ 12.4.041, спецодяг згідно з ГОСТ 27574 та ГОСТ 27575, спецвзуття – ДСТУ 3835, захистні окуляри - ГОСТ 12.4.013, засоби захисту органів дихання - ГОСТ 12.4.028 і ГОСТ 12.4.034.

4.5. Мікроклімат у виробничих приміщеннях повинен відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042.

4.6. Для забезпечення охорони довкілля викиди в атмосферу шкідливих речовин (за наявності) не повинні перевищувати гранично-допустимих концентрацій (ГДК), що встановлені ДСП 201.

5. ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

5.1. Приймання мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проводять згідно ДСТУ Б В.2.7-112 виготовлювачем за результатом технічного контролю на виробництві.

5.2. Приймально-здавальні випробування включають випробування кожної партії мультимодального композиційного портландцементу за всіма показниками якості з мінімальною періодичністю згідно з ДСТУ Б В.2.7-46.

5.3. Кожна партія мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю (або частина її, що відвантажується одному споживачу) супроводжується документом про якість.

6. МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

6.1. Визначення фізико-механічних властивостей мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проводять згідно з ДСТУ Б EN 196-1, ДСТУ Б EN 196-3, ДСТУ Б EN 196-6.

6.2. Мінералогічний склад портландцементного клінкеру: вміст у ньому трикальцієвого силікату C_3S , двокальцієвого силікату C_2S , трикальцієвого алюмінату C_3A та чотирикальцієвого алюмофериту C_4AF розраховують за методом В.А. Кінда з попереднім визначенням його коефіцієнта насичення КН.

6.3. Хімічний аналіз портландцементів та цементозаміщуючих матеріалів здійснюють за ДСТУ Б В.2.7-202 та ДСТУ Б EN 196-2.

6.4. Речовинний склад мультимодальних портландцементів визначають згідно з ДСТУ Б CEN/TR 196-4 або за чинною нормативно-технічною документацією.



А К Т

про випуск промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” директором з виробництва Маковійчуком М.В., начальником управління з якості Горпинком О.Ф., начальником лабораторії і ВТК Гевюк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П. складено даний акт в тому, що в період березень-листопад 2017 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” проведено випуск промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю загальнобудівельного призначення ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010 в кількості 700 тис. тонн.

Для виготовлення композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю використовувався клінкер нормованого мінералогічного складу, хімічний та мінералогічний склад якого наведений в табл. 1. В якості мінеральних добавок використані гранульований доменний шлак (ГДШ) Криворізького гірничо-металургійного комбінату "ArcelorMittal Кривий Ріг", цеолітовий туф Сокирницького родовища та карбонатний мікронаповнювач – вапняк Дубівецького родовища. Для визначення хімічного складу портландцементного клінкеру та цементнозаміщуючих матеріалів використовувався рентгено-флуоресцентний спектрометр типу ARL 9800 XP.

Таблиця 1

Хімічний і мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас.%								Мінералогічний склад, мас.%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66,69	21,34	5,12	3,99	0,78	0,09	0,92	0,87	60,82	14,62	6,76	12,32

Виробництво композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В) здійснювалось сумісним помолом портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, природного цеоліту, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2х13,0 м з сепаратором фірми “Cristian Pfeiffer”, що працює за закритим циклом розмелювання. Мінеральні добавки вводились за допомогою дозатора коріолісового типу фірми “Schenck”. Витрата компонентів для виготовлення 1 т портландцементу ПЦ П/Б-К (Ш-П-В) складала: 625 кг клінкеру, 167 кг ГДШ, 96 кг цеолітовий туф, 56 кг вапняку, 40 кг гіпсового каменю.

Фізико-механічні випробування виготовленого композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В) проведені в центральній заводській лабораторії ПрАТ “Івано-Франківськцемент” на метрологічно повіреному обладнанні, результати яких наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ДСТУ Б В.2.7-46:2010 ПЦ П/Б-К (Ш-П-В)-400Р-Н.

Основні показники	Вимоги стандарту	Значення
Вміст мінеральних добавок (ГДШ, цеолітовий туф, вапняк), мас.%	21–35	35
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	-	360
Терміни тужавіння, хв:		
- початок	≥ 60	130
- кінець	≤ 600	190
Нормальна густота тіста, НГТ, %	-	29,8
Міцність на стиск, МПа		
- 2 доби	$\geq 15,0$	22,4
- 28 діб	$\geq 40,0$	45,2
Середня активність при пропарюванні, МПа	$\geq 27,0$	27,5
Група ефективності при пропарюванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	-	I
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	$\leq 10,0$	0
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
Вміст трикальцієвого алюмінату (C_3A) в клінкері, %	$\leq 8,0$	5,8-7,8

Радіаційна безпека – згідно НРБУ–97 цемент відповідає I класу і може використовуватись для всіх видів будівельних робіт без обмеження

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К (Ш-П-В)-400Р-Н вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 “Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови”.

Композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н використаний як універсальний цемент для широкого спектру будівельних робіт, зокрема виготовлення бетонів класів С 8/10...С 35/45, виробництва несучих конструкцій усіх видів будівництва, товарного бетону при зведенні монолітних конструкцій у літній період, ніздрюватих бетонів та дрібноштучних виробів, а також будівельних розчинів. Нормований мінералогічний склад цементу дає можливість застосовувати його для виготовлення монолітних великооб'ємних бетонних споруд, для будівництва доріг, поребриків, бордюрів, при виготовленні важких бетонів для підземного будівництва, спеціальних фундаментів.

Представники ПрАТ “Івано-Франківськцемент”

Директор з виробництва



Маковійчук М.В.

Начальник управління з якості



Горпинко О.Ф.

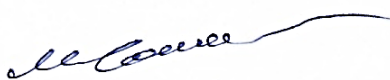
Начальник лабораторії і ВТК



Гев'юк І.М.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

д.т.н., професор



Саницький М.А.

к.т.н., доцент



Кропивницька Т.П.

продовження додатку В

“ЗАТВЕРДЖЕНО”

Голова правління

ПАТ “Івано-Франківськцемент”

М.Ф. Круць

“16”

2017 р.

РОЗРАХУНОК

економічної ефективності впровадження промислових партій
композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю
ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010

Нова технологія базується на раціональному доборі речовинного складу четвертинного композиційного портландцементу за рахунок використання основних компонентів різної природи активності. При виконанні робіт по виготовленню промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю було встановлено технологічну і економічну доцільність розробленого цементу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010, що дозволяє покращити будівельно-технічні та експлуатаційні властивості виробів на його основі, а також розширити область застосування.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю виконано у відповідності до “Інструкції по визначенню економічної ефективності використання в будівництві нової техніки, винаходів і рацпропозицій” СН 509-78 за формулою:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A$$

де E - економічний ефект від впровадження нової технології, грн;

C₁, C₂ - собівартість виготовлення одиниці продукції по базовій та новій технології;

A – обсяг виробництва.

Собівартість промислових партій визначали, виходячи з діючих цін на матеріали станом на листопад 2017 р. Як базовий варіант використано ПЦ II/Б-Ш-400.

Розрахунок собівартості композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К у порівнянні з портландцементом ПЦ II/Б-Ш наведено в таблиці Б 1.

Таблиця Б 1

Порівняльний розрахунок собівартості портландцементу (ПЦ II/Б-Ш-400) та композиційного портландцементу (ПЦ II/Б-К-400)

Назва матеріалів	Одиниці вимірювання	Вартість матеріалів, грн	Витрата матеріалів на 1 т	Вартість, грн
<i>ПЦ II/Б-Ш-400Р-Н</i>				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020,00	0,650	663
Доменний гран. шлак	т	520,00	0,310	161,2
Гіпсовий камінь	т	140,00	0,040	5,6
Електроенергія	кВт·год	2,20	42,0	92,4
Виробнича собівартість	грн			923,1
<i>ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н</i>				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020	0,625	637,50
Доменний гран. шлак	т	520	0,167	86,84
Цеолітовий туф	т	300	0,096	28,8
Вапняк	т	130	0,072	9,36
Гіпсовий камінь	т	140	0,040	5,60
Електроенергія	кВт·год	2,20	39,5	86,9
Виробнича собівартість	грн			855,0

Собівартість 1 т портландцементу ПЦ II/Б-Ш-400 складає $C_2 = 923,1$ грн.

Собівартість 1т композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К-400 складає $C_2 = 855,0$ грн.

Питомий економічний ефект при випуску композиційного портландцементу за рахунок зниження вартості природного цеоліту та вапняку складає 68,1 грн/т

Фактичний економічний ефект від впровадження промислових парчетвертинного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю складає:

$$E = (923,1 - 855,0) \cdot 525\,000 = 35\,752,5 \text{ тис. грн.}$$

“УЗГОДЖЕНО”

Начальник відділу економічного аналізу
і прогнозу ПАТ “Івано-Франківськцемент”

 Кулик О.М.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Професор, д.т.н.



Саницький М.А.

Доцент, к.т.н.



Кропивницька Т.П.

Здобувач



Гев'юк І.М.



А К Т

про випуск дослідної партії мультимодального композиційного
портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” директором з виробництва Маковійчуком М.В., начальником управління з якості Горпинком О.Ф., начальником лабораторії і ВТК Гев'юк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П. складено даний акт в тому, що в жовтні 2017 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010 в кількості 600 тонн.

Для виготовлення партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю використовувався клінкер нормованого мінералогічного складу, хімічний та мінералогічний склад якого наведений в табл. 1. В якості цементозаміщуючих матеріалів використані гранульований доменний шлак (ГДШ) Криворізького гірничо-металургійного комбінату "ArcelorMittal Кривий Ріг", цеолітовий туф Сокириницького родовища та карбонатний мікронаповнювач – вапняк Дубівецького родовища. Для визначення хімічного складу основних складників використовувався рентгено-флуоресцентний спектрометр типу ARL 9800 XP. Хімічні склади цементозаміщуючих матеріалів наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Хімічний і мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас.%								Мінералогічний склад, мас.%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66,69	20,84	5,12	3,99	0,78	0,09	0,92	0,87	60,82	14,62	6,76	12,32

Таблиця 2

Хімічний склад цементозаміщуючих матеріалів

	Цементозаміщуючі матеріали, вміст оксидів, мас.%		
	ГДШ	Цеолітовий туф	Вапняк
CaO	44,14	1,63	54,40
SiO ₂	38,65	70,50	0,29
Al ₂ O ₃	7,53	12,65	0,40
Fe ₂ O ₃	0,60	3,05	0,11
MgO	6,01	0,18	0,40
K ₂ O	0,55	3,28	0,07
Na ₂ O	0,36	0,53	-
SO ₃	1,46	0,16	0,08
LOI	0,70	8,02	44,25
Si/Al	5,1	5,6	0,7

Виготовлення мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н здійснювалось за технологією роздільного помелу з сепараторами фірми “Cristian Pfeiffer” та наступним змішуванням компонентів. Портландцементний клінкер з добавкою гіпсового каменю розмелювався в кульовому млині 4,2x13,0 м ($S_{\text{пит}} = 350 \dots 380 \text{ м}^2/\text{кг}$), гранульований доменний шлак – у кульовому млині 2,6 x 13,0 м ($S_{\text{пит}} = 400 \dots 420 \text{ м}^2/\text{кг}$), цеолітовий туф та вапняк у млинах 3,2 x 8,5 м ($S_{\text{пит}} = 500 \dots 700 \text{ м}^2/\text{кг}$). В результаті змішування портландцементного клінкеру та цементозаміщуючих матеріалів із заданим співвідношенням компонентів готовий продукт подавався в цементний силос. Для інтенсифікації помелу клінкеру використовувався триетаноламін. Тонина помелу основних складників та готового продукту визначалась за питомою поверхнею на приладі Блейна та залишком на ситі 0045, а зерновий склад аналізувався лазерним гранулометром “Mastersizer 3000”. Мінеральні добавки - цеоліт та вапняк, характеризувались бімодальним розподілом. На практиці показано, що роздільний помел цементу дозволяє доводити кожен компонент до оптимальної питомої поверхні та гранулометрії для досягнення найбільш ефективних показників стандартної та ранньої міцності.

Фізико-механічні властивості мультимодального композиційного портландцементу наведені в табл. 3. Даний портландцемент композиційний ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ II/В - М (S-P-L)42,5 R з високою ранньою міцністю належить до класу міцності 42,5. Згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення» розроблений цемент відноситься до портландцементів композиційних з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості мультимодального композиційного
портландцементу з високою ранньою міцністю
ДСТУ Б EN 197-1:2015 (ДСТУ Б В.2.7-46:2010)

Основні показники	Вимоги стандарту	Показники
Композиція і складові, вміст добавок, %	шлак S; пуцолана P; вапняк L 21–35 ↔	шлак S; пуцолана P; вапняк L 21–35 ↔
Міцність на стиск, МПа - початкова 2 доби - стандартна 28 діб	≥ 20,0 (20) ≥ 42,5 ≤ 62,5 (50)	29,8 (30,7) 44,9 (52,8)
Терміни тужавлення, хв: - початок - кінець	≥ 75 (60) -	120 180
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	≤ 10,0	0
НГТ, %	-	30,8
Середня активність при пропарюванні, МПа, згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	≥ 27,0	30,7
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
Вміст C ₃ A в клінкері, %	≤ 8,0	6,8-7,2

Радіаційна безпека – згідно НРБУ-97 цемент відповідає I класу і може використовуватись для всіх видів будівельних робіт без обмеження

Представники ПрАТ “Івано-Франківськцемент”

Директор з виробництва

Начальник управління з якості

Начальник лабораторії і ВТК

Маковійчук М.В.

Горпинко О.Ф.

Гев'юк І.М.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Зав. кафедри будівельного виробництва

д.т.н., професор

к.т.н., доцент

Саницький М.А.

Кропивницька Т.П.

продовження додатку Г

“ЗАТВЕРДЖЕНО”



Голова правління

ПРАТ “Івано-Франківськцемент”

М.Ф. Круць

10 2017 р.

РОЗРАХУНОК

економічної ефективності впровадження дослідної партії
мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою
міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Нова технологія базується на раціональному доборі речовинного складу четвертинного композиційного портландцементу за рахунок використання основних складників різної природи активності. При виконанні робіт з виготовлення дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н було встановлено технологічну і економічну доцільність розробленого портландцементу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010, що дозволяє покращити показники якості та експлуатаційні властивості виробів на його основі, а також розширити область застосування.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю виконано у відповідності до “Інструкції по визначенню економічної ефективності використання в будівництві нової техніки, винаходів і рацпропозицій” СН 509-78 за формулою:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A$$

де E - економічний ефект від впровадження нової технології, грн;

C_1 , C_2 - собівартість виготовлення одиниці продукції по базовій та новій технології;

A – обсяг виробництва.

Собівартість дослідної партії визначали, виходячи з діючих цін на матеріали станом на жовтень 2017 р. Як базовий варіант використано ПЦ II/А-Ш-500Р-Н.

Розрахунок собівартості композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н у порівнянні з портландцементом ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Порівняльний розрахунок собівартості портландцементу ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н та мультимодального композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К-500Р-Н

Назва матеріалів	Одиниці вимірювання	Вартість матеріалів, грн	Витрата матеріалів на 1 т	Вартість, грн
ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020,00	0,850	867
Доменний гран. шлак	т	520,00	0,310	161,2
Гіпсовий камінь	т	140,00	0,040	5,6
Електроенергія	кВт·год	2,20	42,0	92,4
Виробнича собівартість	грн			1126,2
ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020	0,625	637,50
Доменний гран. шлак	т	520	0,167	95,19
Цеолітовий туф	т	300	0,096	24,00
Вапняк	т	130	0,072	9,36
Гіпсовий камінь	т	140	0,040	5,60
Електроенергія	кВт·год	2,20	44,0	96,8
Виробнича собівартість	грн			868,45

Собівартість 1 т портландцементу ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н складає $C_1 = 1126,2$ грн.

Собівартість 1 т композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н складає $C_2 = 868,45$ грн.

ДКПІ 23.51.12

УКНД 91.100.10

ПОГОДЖЕНО

ЗАТВЕРДЖУЮ



Голова правління

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Круць М.Ф.



Проректор з наукової роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

І.В. Демидов

ЛУЖНОАКТИВОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

Технічні умови

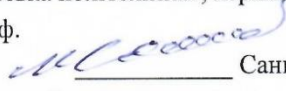
ТУУ 23.5-02071010-176:2019

(проект)

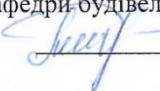
Введено вперше
Без обмеження терміну дії

РОЗРОБЛЕНО

Завідувач кафедри будівельного виробництва
НУ «Львівська політехніка», керівник ВЛБМВ,
д.т.н., проф.

 Саницький М.А.

Відповідальний виконавець
к.т.н., доц. кафедри будівельного виробництва

 Кропивницька Т.П.

Начальник лабораторії

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

 Гев'юк І.М.

ЗМІСТ

3. Сфера застосування	3
4. Нормативні посилання.....	3
5. Технічні вимоги.....	4
6. Вимоги безпеки та охорони довкілля, утилізація.....	8
7. Правила приймання.....	9
8. Методи контролювання.....	10
9. Пакування, маркування, транспортування та зберігання...	10
10. Гарантії виробника.....	11

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови поширюються на лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю, що виготовляються на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу, мінеральних добавок (гранульований доменний шлак, цеолітовий туф, вапняк) оптимізованого речовинного та гранулометричного складів, лужносульфатного активатора. Цементи застосовуються для бетонів загальнобудівельного призначення.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

ДБН В.2.5-28:2006	Природне та штучне освітлення
ДБН В. 1.4-1.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні
ДБН В.1.4-2.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Радіаційний контроль будівельних матеріалів та об'єктів будівництва
ДСТУ Б В.2.7-44-96	Цементи. Відбір і підготовка проб
ДСТУ Б В.2.7-46:2010	Цементи загальнобудівельного призначення.
ДСТУ Б В.2.7-66-98	Цементи. Номенклатура показників якості
ДСТУ Б В.2.7-91-99	В'язучі мінеральні. Класифікація
ДСТУ Б В.2.7-181:2009	Лужні цементи. Технічні умови
ДСТУ Б В.2.7-185:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму
ДСТУ Б В.2.7-186:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Метод визначення водовідділення
ДСТУ Б В.2.7-187:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск
ДСТУ Б В.2.7-188:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення товщини помелу
ДСТУ Б В.2.7-189:2009	Будівельні матеріали. Пісок стандартний для випробувань цементів. Технічні умови
ДСТУ Б В.2.7-274:2011	Добавки для цементів. Класифікація
ДСТУ Б В.2.7-281:2011	Цементи. Класифікація

ДСТУ Б EN 14216:2012	Цемент. Склад, технічні умови та критерії відповідності спеціальних цементів з низьким тепловиділенням
ДСТУ Б CEN/TR 196-4:2009	Методи випробовування цементу – Частина 4: Кількісне визначання складників
ДСТУ EN 196-1:2019	Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності
ДСТУ EN 196-3:2019	Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму
ДСТУ EN 196-5:2019	Методи випробування цементу. Частина 5. Визначення пуцоланічних властивостей пуцоланового цементу
ДСТУ EN 196-7:2019	Методи випробування цементу. Частина 7. Методи відбору та підготовки проб цементу
ДСТУ EN 197-1:2019	Цементи. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів
ДСТУ 2296-93	Національний знак відповідності. Форма, розміри, технічні вимоги та правила застосування
ДСТУ 2462-94	Сертифікація. Основні поняття. Терміни та визначення
ДСТУ 3021-95	Випробування і контроль якості продукції.
ДСТУ 3413-96	Система сертифікації УкрСЕПРО. Порядок проведення сертифікації продукції
ДСТУ ISO 9000-2001	Системи управління якістю. Основні положення та словник

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1. Загальні положення

3.1.1. Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю повинні виготовлятися за технологією роздільного помелу відповідно до вимог цих технічних умов і технологічними регламентами виробництва, затвердженими у встановленому порядку.

3.1.2. Для виробництва лужноактивованих композиційних портландцементів використовують портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу, кальцій сульфат, активні мінеральні добавки (гранульований доменний шлак (ГДШ), природний цеоліт) та карбонатний

мікронаповнювач – вапняк, лужний активатор тверднення та добавки, що застосовують для покращення процесу його помелу і/або транспортування.

3.2. Вимоги до складників

3.2. Основні складники, кальцію сульфат та добавки, що використовують при виготовленні лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю, повинні відповідати вимогам діючих стандартів.

3.2.2. Для виготовлення лужноактивованих композиційних цементів застосовують:

- портландцементний клінкер ДСТУ Б В.2.7-46;
- сульфат кальцію згідно з ДСТУ Б В.2.7-104-2000;
- гранульований доменний шлак згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014;
- природний цеоліт згідно з ДСТУ Б В.2.7-128:2006;
- вапняк згідно з ДСТУ Б EN 197-1 та ДСТУ Б В.2.7-128:2006;
- триетаноламін (інтенсифікатор помелу).

3.2.3. Вапняк повинен відповідати вимогам щодо вмісту загального органічного вуглецю при випробуванні згідно з EN 13639: LL - не більше 0,20 мас.%, L – не більше 0,50 мас.%.

3.2.4. При виготовленні лужноактивованих композиційних цементів дозування всіх складників ведеться за масою.

3.3. Класифікація і позначення

3.3.1. За речовинним складом лужноактивовані композиційні цементи відносяться до типів : II – портландцементи з мінеральними добавками від 21 до 35 мас.% (СЕМ II/B) та V - цементи з ГДШ від 18 до 30 мас.% та природної пуцолани і золи-винесення від 18 до 30 мас.% (СЕМ V/A); введення додаткових складників допускається до 5 мас.%.

3.3.2. За стандартною міцністю з нормуванням ранньої міцності на стиск через 2 доби лужноактивовані композиційні цементи поділяють на класи з позначенням високої ранньої міцності 32,5R; 42,5R.

3.3.3. Умовне позначення лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю, які містять для типу СЕМ II/B сумарну масову частку гранульованого доменного шлаку (S), природної пуцолани (P) та вапняку (L) від 21 до 35 % належать до класу міцності згідно з п.3.2.2:

- ЛПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ТУ У 23.5-02071010-173:2019 або АСЕМ II/В-М(S-P-L) 42,5R ТУ У 23.5-02071010-173:2019
- ЛКЦ V/A-К(Ш-П-В)-500Р-Н ТУ У 23.5-02071010-173:2019 або АСЕМ V/A-М(S-P-L) 42,5R ТУ У 23.5-02071010-173:2019

3.4. Вимоги до лужноактивованих композиційних портландцементів

3.4.1. Сумарна масова частка мінеральних добавок в складах лужноактивованих композиційних портландцементів не повинна перевищувати 35 мас. % (СЕМ II/B) та 60 мас. % (СЕМ V/A).

3.4.2. Фізико-механічні характеристики лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю повинні відповідати вимогам, наведеним у таблиці 2.

3.4.3. Лужноактивовані композиційні композиційні цементи повинні витримувати випробування на рівномірність зміни об'єму кип'ятінням у воді зразків цементного тіста. При випробуванні згідно ДСТУ Б EN 196-3 розширення цементів не повинно перевищувати 10 мм.

Таблиця 2 - Фізико-механічні вимоги

Клас міцності	Початок тужавіння, хв	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб			Рівномірність зміни об'єму, мм
		Рання міцність		Стандартна міцність	
		2	7	28	
32,5 R	≥ 75	≥ 10	—	≥ 32,5 ≤ 52,5	≤ 10
42,5 R	≥ 60	≥ 20	—	≥ 42,5 ≤ 62,5	

3.4.4. За показниками втрати маси при прожарюванні, нерозчинного залишку, вмісту хлорид-іонів лужноактивовані композиційні портландцементи повинні відповідати вимогам ДСТУ Б EN 197-1.

3.4.5. Замовник має право проводити контрольну перевірку вказаних характеристик на відповідність даним.

4. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ І ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗАЦІЯ

4.1. Портландцементний клінкер та цементозаміщуючі матеріали, що застосовують для виробництва лужноактивованих композиційних портландцементів, відповідають IV класу. Цементний пил виявляє фіброгенну і шкіроподразнюючу дію.

4.2. У виробничих приміщеннях вміст цементного пилу не повинен перевищувати 6 мг/м³. Середньозмінний вміст пилу не повинен перевищувати величину гранично допустимої концентрації (ГДК).

4.3. Лужноактивовані композиційні портландцементи за радіонуклідним складом і радіаційною безпекою повинні відповідати вимогам ДБН В.1.4-1.01.

4.4. Працівники, які виконують виробничі операції, що супроводжуються виділенням у повітряне середовище цементного пилу,

повинні застосовувати засоби індивідуального захисту згідно з ДСТУ ГОСТ 12.4.041.

4.5. Мікроклімат у виробничих приміщеннях повинен відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042.

4.6. Для забезпечення охорони довкілля викиди в атмосферу шкідливих речовин (за наявності) не повинні перевищувати гранично-допустимих концентрацій (ГДК), що встановлені ДСП 201.

5. ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

5.1. Приймання лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю проводять згідно ДСТУ Б В.2.7-112 виготовлювачем за результатом технічного контролю на виробництві.

5.2. Приймально-здавальні роботи включають випробування кожної партії лужноактивованих композиційних цементів за всіма показниками якості з мінімальною періодичністю згідно з ДСТУ Б В.2.7-46.

5.3. Кожна партія лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю (або частина її, що відвантажується одному споживачу) супроводжується документом про якість.

6. МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

6.1. Визначення фізико-механічних властивостей лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю проводять згідно з ДСТУ Б EN 196-1, ДСТУ Б EN 196-3, ДСТУ Б EN 196-6.

6.2. Мінералогічний склад портландцементного клінкеру: вміст у ньому трикальцієвого силікату C3S, двокальцієвого силікату C2S, трикальцієвого алюмінату C3A та чотирикальцієвого алюмофериту C4AF розраховують за методом В.А. Кінда з попереднім визначенням його коефіцієнта насичення КН.

6.3. Хімічний аналіз портландцементів та основних складників здійснюють за ДСТУ Б В.2.7-202 та ДСТУ Б EN 196-2.

6.4. Речовинний склад лужноактивованих композиційних цементів визначають згідно з ДСТУ Б CEN/TR 196-4 або за чинною нормативно-технічною документацією.

6.5. Наявність ознак хибного тужавіння перевіряють за галузевою інструкцією.

7. ПАКУВАННЯ, МАРКУВАННЯ, ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.5. Пакування лужноактивованих композиційних цементів проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-112.

7.6. Маркування лужноактивованих композиційних цементів в мішках

“ЗАТВЕРДЖУЮ”
 Голова правління
 ПрАТ “Івано-Франківськцемент”
 М.Ф. Круць
 “11” _____ 2019 р.

А К Т

**про випуск промислової партії лужно-активованого портландцементу
 композиційного з високою ранньою міцністю ЛПЦ II/Б-К-500Р**

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” начальником управління з якості Горпинком О.Ф., начальником лабораторії і ВТК Гев'юк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П. складено даний акт в тому, що в листопаді 2019 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” проведено випуск промислової партії лужно-активованого портландцементу композиційного з високою ранньою міцністю ЛПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р в кількості 100 тонн.

Для виготовлення лужно-активованого портландцементу композиційного з високою ранньою міцністю використовувався портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу (табл. 1). В якості мінеральних добавок використано гранульований доменний шлак Криворізького металургійного комбінату, цеолітовий туф Сокирницького родовища, а також карбонатний мікронаповнювач – вапняк Дубівецького родовища. Хімічний склад добавок наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Хімічний і мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас.%								Мінералогічний склад, мас.%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66,04	12,7	5,42	4,0	0,93	0,02	1,0	0,8	62,34	12,82	7,06	12,32

Таблиця 2

Хімічний склад мінеральних добавок

Мінеральна добавка	Вміст оксидів, мас.%							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
ГДШ	44,14	38,65	7,53	0,60	6,01	0,55	0,36	1,46
Цеоліт	1,54	72,85	11,48	2,58	0,51	2,44	1,25	0,03
Вапняк	54,40	0,29	0,40	0,11	0,40	0,07	0	0,08

Помел лужноактивованого композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю здійснювався сумісним помелом портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, цеолітового туфу, вапняку, гіпсового каменю та сульфатно-лужного компонента в кульовому млині 4,2х13,0 м з сепаратором фірми “Cristian Pfeiffer”, що працює за закритим циклом розмелювання. Мінеральні добавки вводились за допомогою дозатора коріолісового типу фірми “Schenck”. При помелі лужноактивованого композиційного портландцементу в якості сульфатно-лужного активатора використано натрію сульфат (Na_2SO_4) - 2 мас. %. Фізико-механічні випробування виготовленого лужноактивованого композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ЛПЦ II/Б-К-500Р проведені в центральній заводській лабораторії ПрАТ “Івано-Франківськцемент”, що акредитована в НААУ на відповідність ДСТУ ISO/IEC 17025. Результати випробувань наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості лужноактивованого композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ЛПЦ II/Б-К-500Р

Основні показники	Вимоги проекту технічних умов	Значення
Вміст мінеральних добавок, мас.%	21–35	35
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$, $\text{см}^2/\text{г}$	-	4150
Терміни тужавіння, хв:		
- початок	≥ 60	140
- кінець	-	230
Нормальна густота тіста, НГТ, %	-	29,0
Розплив конуса, мм	-	115
Міцність на стиск, МПа:		
- рання, 2 доби	$\geq 15,0$	28,7
- стандартна, 28 діб	$\geq 50,0$	54,6
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	$\leq 10,0$	0
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
C_3A в клінкері, %	$\leq 9,0$	7,06
Вміст сульфату (як SO_3), %	$\leq 3,5$	3,0

Радіаційна безпека – згідно НРБУ–97 цемент відповідає I класу і може використовуватись для всіх видів будівельних робіт без обмеження

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даного лужно-активованого портландцементу композиційного з високою ранньою міцністю ЛПЦ П/Б-К-500Р вимогам проекту технічних умов «Лужно-активовані портландцементи композиційні з високою ранньою міцністю».

Представники ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Начальник управління з якості



Горпинко О.Ф.

Начальник лабораторії і ВТК



Гев'юк І.М.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»

д.т.н., професор



Саницький М.А.

к.т.н., доцент



Кропивницька Т.П.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”
 Голова правління
 ПрАТ “Івано-Франківськцемент”
 М.Ф. Круць
 “ 28 ” 2019 р.



А К Т

про випуск промислової партії пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A(P) 52,5 R-SR ДСТУ Б EN 197:2015

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” директором з виробництва Маковійчуком М.В., начальником управління з якості Горпинком О.Ф., начальником лабораторії і ВТК Гев'юк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М. А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т. П. та аспірантом Іващишин Г.С. складено даний акт в тому, що в травні 2019 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” проведено випуск промислової партії пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A(P) 52,5 R-SR в кількості 700 тонн.

Для виготовлення пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю використовувався портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу (табл. 1). В якості активної мінеральної добавки пуцоланічної дії використано цеолітовий туф (вміст кліноптилоліту – 43,5 мас.%) Сокирницького родовища, хімічний склад якого наведений в табл. 2.

Таблиця 1

Хімічний і мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас.%								Мінералогічний склад, мас.%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66,04	12,7	5,42	4,0	0,93	0,02	1,0	0,8	61,42	13,62	7,06	12,32

Таблиця 2

Хімічний склад цеолітового туфу

Природна пуцолана	Вміст оксидів, мас.%							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Цеолітовий туф	1,54	72,85	11,48	2,58	0,51	2,44	1,25	0,03

Виробництво пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу здійснювалось сумісним помолом портландцементного клінкеру, цеолітового

туфу та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2х13,0 м з сепаратором фірми “Cristian Pfeiffer”, що працює за закритим циклом розмелювання. Пуцоланова добавка вводилась за допомогою дозатора коріолісового типу фірми “Schenck”. При помелі сульфатостійкого пуцоланового цементу в якості пластифікуючої добавки використано модифікатор Sika Plast 2508. Витрата компонентів для виготовлення 1 т пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 52,5R-SR складала: 730 кг портландцементного клінкеру, 230 кг цеолітового туфу, 40 кг гіпсового каменю. Фізико-механічні випробування виготовленого пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 52,5R-SR проведені в центральній заводській лабораторії ПрАТ “Івано-Франківськцемент”, що акредитована в НААУ на відповідність ДСТУ ISO/IEC 17025. За результатами проведених досліджень згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 для цементно-піщаного розчину складу 1:3 при В/Ц=0,39 розплив стандартного конуса складає 152 мм (норма - не менше 135 мм), що дозволяє віднести сульфатостійкий пуцолановий цемент до пластифікованого. Результати випробувань згідно європейських норм наведені в табл. 2.

Таблиця 2

**Фізико-механічні властивості пластифікованого сульфатостійкого
пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю
ДСТУ Б EN 197:2015 СЕМ IV/A(P) 52,5R-SR**

Основні показники	Вимоги стандарту	Значення
Вміст мінеральної добавки (пуцолани), мас.%	21–35	23
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$, $\text{см}^2/\text{г}$	-	4200
Терміни тужавіння, хв:		
- початок	≥ 45	120
- кінець	-	220
Нормальна густота тіста, НГТ, %	-	29,5
Розплив конуса, мм	-	193
Міцність на стиск, МПа:		
- рання, 2 доби	$\geq 30,0$	34,3
- стандартна, 28 діб	$\geq 52,5$	69,6
Середня активність при пропарюванні, МПа, згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	$\geq 38,0$	47,5
Група ефективності при пропарюванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	-	I
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	$\leq 10,0$	0
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
C_3A в клінкері, %	$\leq 9,0$	7,6
Вміст сульфату (як SO_3), %	$\leq 3,5$	3,0

Радіаційна безпека – згідно НРБУ-97 цемент відповідає I класу і може використовуватись для всіх видів будівельних робіт без обмеження

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даного пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A(P) 52,5R-SR вимогам ДСТУ Б EN 197:2015 «Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів».

Характерні властивості пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу: швидкотверднучий, підвищена стійкість до хімічної корозії та понижене тепловиділення під час монолітного бетонування. Такий цемент характеризується підвищеною водоутримувальною здатністю, а бетонні суміші на його основі при приготуванні і транспортуванні менше розшаровуються та легше вкладаються.

Довговічність залізобетонних конструкцій підвищується завдяки фізико-хімічному модифікуванню сульфатостійкого цементу з пуцоланою. При використанні пластифікованого цементу СЕМ IV/A(P) 52,5R-SR забезпечується отримання високопластичних бетонних сумішей (клас розпливу S4) та високоміцних і самоущільнювальних бетонів. Модифіковані бетони ($B/C \leq 0,45$) на основі пластифікованого сульфатостійкого пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 52,5R-SR використано для зведення гідротехнічних споруд, виготовлення паль залізобетонних, каналізаційних колекторів та ін.

Представники ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Директор з виробництва



Маковічук М.В.

Начальник управління з якості



Горпинко О.Ф.

Начальник лабораторії і ВТК, к.т.н



Гев'юк І.М.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»

д.т.н., професор



Саницький М.А.

к.т.н., доцент



Кропивницька Т.П.

аспірант



Іващишин Г.С.

ДКПП 26.51.12

УКНД 91.100.10



УЗГОДЖЕНО

Директор

ТЗОВ "Завод "Полімербудпром"

Балагурак І.Ю.



ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор наукової роботи

Національного університету

"Львівська політехніка"

З.Г. Піх

ДЕКОРАТИВНИЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНИЙ ЦЕМЕНТ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

Технічні умови

ТУ У 26.5-02071010-161:2012

(проект)

РОЗРОБЛЕНО:

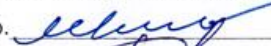
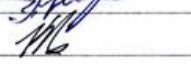
Керівник випробувальної лабораторії

будівельних матеріалів та виробів,

атестат акредитації № РЛ 1095/07, наданий

Львівським регіональним державним центром

стандартизації, метрології та сертифікації 4.12.2007 р.

д. т. н., проф.  Саницький М.А.к.т.н., асист.  Кривницька Т.П.аспірант  Котів Р.М.

2012



ЗМІСТ

С

1 Сфера застосування	3
2 Нормативні посилання	3
3 Технічні вимоги	4
4 Вимоги до сировинних матеріалів	5
5 Вимоги безпеки, охорони довкілля, утилізування	5
6 Методи контролювання	6
7 Правила приймання	6
8 Транспортування та зберігання	7
9 Гарантії виробника	7
Аркуш реєстрації змін	8

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Дані технічні умови поширюються на декоративний багатокомпонентний цемент для будівельних розчинів, що виготовляються на основі білого портландцементу з добавками метаколіну, кремнезему, вапняку та модифікаторів. Декоративний багатокомпонентний цемент використовується у будівництві при виготовленні будівельних розчинів для опорядження поверхонь фасадів будівель і споруд та надання їм декоративного вигляду.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

В цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДБН Г.1-4-95	Організаційно-методичні економічні і технічні нормативи. Правила перевезення, складування та зберігання матеріалів, виробів, конструкцій і устаткування в будівництві
ДБН В.1.4-1.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні.
ДСанПін 2.2.7.029-99	Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення
ДСП 201-97	Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць від забруднення хімічними та біологічними речовинами
НАПБ А.01.001-2004	Правила пожежної безпеки в Україні
ДСТУ 3273-95	Безпечність промислових підприємств. Загальні положення та вимоги
ДСТУ 3413-96	Система сертифікації УкрСЕПРО. Порядок проведення сертифікації продукції
ДСТУ Б В.2.7-104-2002	Будівельні матеріали. Камінь гіпсовий та гіпсоангідритовий для виробництва в'язучих матеріалів. Технічні умови.

ДСТУ Б В.2.7-112:2002	Будівельні матеріали. Цементи. Загальні технічні умови.
ДСТУ Б В.2.7-128:2006	Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови.
ДСТУ Б В.2.7-46:2010	Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови.
ДСТУ Б В.2.7-185:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення і рівномірності зміни об'єму
ДСТУ Б В.2.7-187:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск
ДСТУ Б В.2.7-202:2009	Будівельні матеріали. Цементи і матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу
ДСТУ EN 196-1:2007	Будівельні матеріали. Методи випробування цементу- Частина 1. Визначення міцності (EN 196-1:2005, IDT)
ДСТУ EN 196-3:2007	Будівельні матеріали. Методи випробування цементу- Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2005, IDT)
ДСТУ EN 196-6:2007	Будівельні матеріали. Методи випробування цементу- Частина 6. Визначення тонкості помелу (EN 196-6:1989, IDT)

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1. Декоративний багатокомпонентний цемент для будівельних розчинів повинен відповідати вимогам цих технічних умов та виготовлятися відповідно ДСТУ Б В.2.7-124-2004 та технологічної документації, затвердженої в установленому порядку.

3.2. Декоративний багатокомпонентний цемент повинен відповідати наступним вимогам:

3.2.1. При умовному позначенні декоративного багатокомпонентного цементу згідно ДСТУ Б В.2.7-124-2004 вказується номер даних технічних умов.

3.2.2. Масова частка клінкеру в декоративному багатокомпонентному цементі для будівельних розчинів повинна складати не менше 20%.

3.2.3. Масова частка ангідриду сірчаної кислоти (SO_3) в готовому цементі має становити не менше 1,0% і не більше 3,0%.

3.2.4. Тонкість помелу декоративного багатокомпонентного цементу повинна бути такою, щоб при просіюванні його крізь сито з сіткою № 008 залишок становив не більше 15 мас.% проби, що просіюється.

3.2.5. Початок тужавіння декоративного багатокомпонентного цементу повинен наставати не раніше 60 хв, а кінець не пізніше 12 год від початку замішування.

3.2.6. Водовідділення цементного тіста, приготовленого при водоцементному відношенні (В/Ц), що дорівнює 1, повинно бути не більше 30 % за об'ємом.

3.2.7. Міцність на стиск цементів БЦБР 200, 300 та 350 через 7 діб повинна бути відповідно не менше 10,0; 15,0 та 17,0 МПа, а через 28 діб – не менше 20,0; 30,0 та 35,0 МПа.

3.2.8. Умовне позначення декоративного багатокомпонентного цементу:

Декоративний багатокомпонентний цемент
ТУ У 26.5-02071010-161:2013 БЦБР

4 ВИМОГИ ДО СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Для виготовлення декоративного багатокомпонентного цементу використовуються сировинні матеріали – білий портландцемент (ДСТУ Б В.2.7-257:2011), активні мінеральні добавки (ДСТУ Б В.2.7-128:2006), гіпсовий камінь (ДСТУ Б В.2.7-104-2000), карбонатний наповнювач (ДСТУ Б В. 2.7-128:2006), добавки пластифікуючої дії (ДСТУ Б В.2.7-171:2008).

4.2. Допускається використання інших подібних сировинних матеріалів, які відповідають вимогам чинних в Україні нормативних документів.

4.3. Ефективна сумарна питома активність природних радіонуклідів у сировинних матеріалах, що застосовуються, не повинна перевищувати 370 Бк/кг (1 клас використання) згідно ДБН Б.1.4-1.01.

4.4. Сировинні матеріали повинні бути дозволені до використання центральним органом виконавчої влади України в сфері охорони здоров'я і відповідати документам про якість.

5 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗУВАННЯ

5.1. Декоративний багатокомпонентний цемент, не є пожежовибухобезпечною речовиною, не утворює токсичних сполук в повітряному середовищі та стічних водах (слаболужна реакція).

5.2. Гранично допустима концентрація (ГДК) цементного пилу в повітрі робочої зони не повинна перевищувати 6 мг/м³ згідно ГОСТ 12.1.005.

5.3. Виробництво декоративного багатокомпонентного цементу необхідно здійснювати з виконанням вимог ДСТУ 3273 та Закону України «Про охорону праці».

5.4. У виробничих приміщеннях необхідно дотримуватись правил пожежної безпеки згідно з НАПБ А.01.001 та електробезпеки згідно ГОСТ 12.1.19.

5.5. Вантажно-розвантажувальні роботи необхідно здійснювати відповідно вимог СНиП III-4, ГОСТ 12.3.009, ГОСТ 12.3.020.

5.6. Вміст шкідливих речовин у викидах вентиляційних установок в атмосферне повітря не повинен перевищувати норм граничнодопустимих викидів (ГДВ) та має контролюватись згідно з ДСП 201.

5.7. При виробництві декоративного багатокомпонентного цементу відходи, придатні до повторної переробки, повертаються в технологічний цикл.

6 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

6.1. Приймально-здавальні випробування та оцінювання якості декоративного багатокомпонентного цементу здійснюють відповідно до ДСТУ Б В.2.7-124-2004.

6.2. Вхідний контроль сировинних матеріалів виробник проводить згідно з вимогами ГОСТ 24297 та з переліком матеріалів, що підлягають вхідному контролю.

6.3. Сертифікаційні випробування декоративного багатокомпонентного цементу проводять згідно ДСТУ 3413 та ДСТУ Б В.2.7-124-2004.

7 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

7.1. Контроль якості декоративного багатокомпонентного цементу проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-185:2009, ДСТУ Б В.2.7-187:2009, ДСТУ Б В.2.7-112.

Допускається за вимогою споживача додатково проводити фізико-механічні випробування цементів за EN 196.

7.2. Хімічний аналіз багатокомпонентного цементу здійснюють згідно з методами ДСТУ Б В.2.7-202:2009 або європейськими методиками визначення кальцію оксиду (CaO_v).

7.3. Наявність ознак хибного тужавіння перевіряють за галузевою інструкцією.

8 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

8.1. Декоративний багатокомпонентний цемент транспортують згідно з ДБН Г.1-4, ДСТУ Б В.2.7-112 усіма видами транспорту із дотриманням правил перевезення вантажу.

8.2. Умови вантажно-розвантажувальних робіт та транспортування повинні забезпечувати збереження декоративного багатокомпонентного цементу від забруднення.

9 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

9.1. Виробник гарантує відповідність декоративного багатокомпонентного цементу вимогам даних технічних умов за умови дотримання правил транспортування, зберігання та використання.

9.2. Гарантійний термін зберігання декоративного багатокомпонентного цементу – 60 діб від дати відвантаження.

9.3. Після гарантійного терміну декоративний багатокомпонентний цемент, що не відповідає вимогам цих технічних умов, може бути направлений на переробку в технологічному циклі, а також утилізований згідно з ДСанПін 2.2.7-029.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор
ТзОВ "Завод "Полімербудпром"

І.Ю. Балагурак

“ ” 2012 р.



АКТ

про виготовлення дослідної партії декоративного
багатокомпонентного цементу для
будівельних розчинів БЦБР 300

Нами, представником ТзОВ "Завод "Полімербудпром" директором Балагураком І.Ю. та представниками Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., асистентом Кропивницькою Т.П. та аспірантом Котівом Р.М. складено цей акт про те, що в період з 20 лютого 2012 р. по 24 лютого 2012 р. на ТзОВ "Завод "Полімербудпром" виготовлено дослідну партію декоративного багатокомпонентного цементу для будівельних розчинів БЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004 (ТУ У 26.5-02071010-161:2012) в кількості 5 т.

Декоративний багатокомпонентний цемент для будівельних розчинів БЦБР 300 отримано шляхом сумісного змішування вихідних компонентів (портландцемент, мармурове борошно, метакаолін, кремнезем, комплексна добавка Релаксол-Супер) у змішувачі примусової дії типу СБ-97 М1.

Фізико-механічні випробування виготовленого декоративного багатокомпонентного цементу для будівельних розчинів проведені на ТзОВ "Завод "Полімербудпром" на метрологічно повіреному обладнанні, результати яких наведено в таблиці:

Таблиця

Фізико-механічні властивості декоративного багатокомпонентного
цементу для будівельних розчинів БЦБР 300

Тип цементу	$S_{п}$, м ² /кг	A_{008} , мас.%	В/Ц	РК, мм	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
					поч.	кін.	7	28
БЦБР 300	840	0,6	0,39	114	3-40	4-50	19,7	30,1

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних властивостей декоративних цементів для будівельних розчинів вимогам ДСТУ Б В.2.7-124-2004 (ТУ У 26.5-02071010-161:2012).

Багатокомпонентний декоративний цемент БЦБР 300 був використаний при виготовленні сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення.

Акт підписали:

Від ТзОВ "Завод "Полімербудпром"
директор



Балагурак І.Ю.

Від Національного університету "Львівська політехніка"

д.т.н., професор

к.т.н., асистент

аспірант

Саницький М.А.

Кропивницька Т.П.

Котів Р.М.

продовження додатку 3

ЛІЦЕНЗІЙНИЙ ДОГОВІР №21 про використання корисної моделі

м. Львів " " 2013р.
ТзОВ "Завод "Полімербудпром"
 (назва підприємства, організації, установи) (надалі іменується "Ліцензіар")
 в особі директора Балагурака Ігора Юрійовича
 (посада, прізвище, ім'я, по батькові)
 що діє на підставі Статуту Додаток М
 з одного боку, та Національного університету «Львівська політехніка»
 (назва підприємства, організації, установи) (надалі
 іменується "Ліцензіат")
 в особі проректора з наукової роботи проф. Піха Зоряна
Григоровича
 (посада, прізвище, ім'я, по батькові)
 що діє на підставі Статуту з другого боку,
 уклали цей Ліцензійний договір про використання винаходу (надалі іменується
 "Договір") про таке.

§1

- Ліцензіар засвідчує, що є власником патенту України № 82274 на корисну модель під назвою: «Зв'язуюче»;
- щодо оплати патентних зборів для Ліцензіара, то вони є оплачені. Подальші оплати будуть проводитись в біжучих термінах.

§2

Ліцензіар дає ліцензію невиключного права і уповноважує Ліцензіата до користування патентом України № 82274 на корисну модель, згаданим в параграфі 1, у власних цілях. Час тривання ліцензійного договору сторони обумовлюють спільно на термін до 10.06.2016 р.

§3

В день підписання цього Договору передано через Ліцензіара до Ліцензіата копії патенту України № 82274 та опису на корисну модель під назвою: «Зв'язуюче» (Додаток 1).

§4

Вартість ліцензійної оплати складає **3600 грн. (три тисячі шістсот гривень 00 копійок)** включно з ПДВ, одноразово, з яких 70 % виплачується авторському колективу.

Оплата буде проведена на письмово указаний банківський рахунок в терміні 30 днів від дати підписання Договору.

§5

Сторони зобов'язуються до співпраці над корисною моделлю за патентом України № 82274 під назвою: «Зв'язуюче» в період дії Договору.

§6

- Ліцензіат зобов'язується до дотримання таємниці усіляких відомостей, які йому представив Ліцензіар.
- Ліцензіат немає права залучати до користування корисною моделлю третіх осіб.
- Ліцензіат зобов'язується співпрацювати з Ліцензіаром в терміні, потрібному до захисту авторських прав на корисну модель.

§7

Сторона, яка не виконує постанов цієї угоди, або виконує не належно, несе відповідальність згідно чинного законодавства.

§8

Зміни і доповнення Договору можуть бути виконані за згодою сторін тільки письмово, під грифом додатків.

§9

Ця угода складена у двох примірниках, з яких один отримує Ліцензіар, а другий - Ліцензіат.

Юридичні адреси, банківські реквізити та підписи Сторін

ЛІЦЕНЗІАР

Національний Університет
"Львівська політехніка"
79013 м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12
р/р 31256272211044 в ГУ ДКСУ
у Львівській області
МФО 825014,
код за ЄДРПОУ 02071010
Ідентифікаційний № п/п 020710113025
Свідоцтво про реєстрацію 17701600

ЛІЦЕНЗІАТ

ТзОВ "Завод "Полімербудпром"
м. Львів, вул. Городоцька, 174
р/р 26000000019778
в ПАТ "КРЕДІ АГРІКОЛЬ БАНК"
МФО 300614,
код за ЄДРПОУ 32893897
Ідентифікаційний № п/п 328938913034
Свідоцтво про реєстрацію 17741829

Додатки:

1. Копія патенту України № 82274 на корисну модель під назвою: «З'вязуюче»;
2. Копія опису до патенту України № 82274 на корисну модель під назвою: «З'вязуюче»

Від імені ЛІЦЕНЗІАРА
/професор з наукової роботи проф. З. Г. Піх



Від імені ЛІЦЕНЗІАТА
Директор ТзОВ "Завод "Полімербудпром" Е.Ю. Балагурак



Додаток І

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ДП «Спецзалізобетон»

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



Кшановський Я.М.

10

2017 р.

АКТ

про впровадження у виробництво модифікованого товарного
мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою
міцністю ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Ми, що нижче підписалися, представники ПрАТ «Івано-Франківськцемент» - начальник лабораторії ДП «Спецзалізобетон» Курцеба Л.О., начальник лабораторії і ВТК Гев'юк І.М. та представники Національного університету «Львівська політехніка» д. т. н., проф. Саницький М.А., к. т. н., доц. Кропивницька Т.П. склали даний акт про те, що в жовтні 2017 р. проведено впровадження дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)500Р-Н в кількості 600 т для виготовлення модифікованих товарних бетонів класів С20/25...С30/35. При цьому було вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання запроектованої марочної міцності бетонів. Загальний об'єм модифікованого товарного бетону складав 1500 м³. Технологія виробництва модифікованих бетонних сумішей не відрізнялась від стандартної, прийнятої на ДП «Спецзалізобетон».

Для одержання модифікованого товарного бетону застосовували мультимодальний композиційний портландцемент ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н (Ц=380...420 кг/м³), кварцовий пісок (М_к=1,2) Рогатинського родовища Івано-Франківської області, гравій Побережського кар'єру фракції 5-20 мм. Для забезпечення підвищеної рухливості при виготовленні бетонних сумішей вводили суперпластифікатори полікарбоксилатного типу. Бетонна суміш, яка поступала на будівельний майданчик, мала наступні характеристики:

- марка за легкоукладальністю – Р4 (ОК від 16 до 21 см);
- вміст повітря – 2,8%;
- збереження необхідної рухливості (легковкладальність) протягом 1,5-2,0 год з моменту її приготування на бетонному заводі;
- підвищена зв'язність - нерозшаровуваність, що характеризується водовідділенням згідно ДСТУ Б.В 2-7-114, рівним $\leq 0,2\%$.

Бетонні суміші для модифікованих товарних бетонів класів С20/25...С30/35 використовувались для бетонування промислових площадок на території ПрАТ «Івано-Франківськцемент», при виготовленні несучих монолітних конструкцій, бетонних підлог та при будівництві житлових комплексів (м. Івано-Франківськ).

Супроводжуючий контроль на всіх етапах будівництва показав, що технологія виготовлення бетонних сумішей на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)500Р-Н, модифікованих полікарбоксилатними суперпластифікаторами, дозволяє одержувати залізобетонні конструкції, які характеризуються високими експлуатаційними властивостями. При цьому розширюються можливості використання литих бетонних сумішей у практиці монолітного будівництва, особливо при виготовленні щільноармованих конструкцій складної форми та для транспортування сумішей бетононасосами.

Акт підписали:

Начальник лабораторії
ДП «Спецзалізобетон»



Курцеба Л.О.

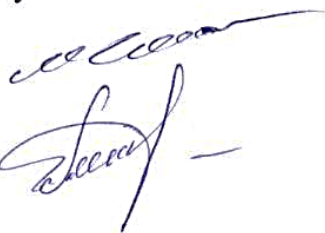
Начальник лабораторії і ВТК
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



Гев'юк І. М.

від Національного університету «Львівська політехніка»

д. т. н., професор



Саницький М. А.

к. т. н., доцент

Кропивницька Т. П.



АКТ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор ДП «Спецзалізобетон»
 ПрАТ «Івано-Франківськцемент»
 Кшановський Я.М.
 06 2019 р.

**про виготовлення товарного бетону на основі лужноактивованого
 композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю
 ЛПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н**

Ми, що нижче підписалися, представники ПрАТ «Івано-Франківськцемент» - начальник лабораторії ДП «Спецзалізобетон» Курцеба Л.О., начальник лабораторії і ВТК Гев'юк І.М. та представники Національного університету «Львівська політехніка» д. т. н., проф. Саницький М.А., к. т. н., доц. Кропивницька Т.П. склали даний акт про те, що в травні-червні 2019 р. виготовлено дослідну партію модифікованого клінкер-ефективного товарного бетону на основі лужноактивованого композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ЛПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н класів С20/25...С30/35. Загальний об'єм модифікованої бетонної суміші складав 600 м³.

Для одержання модифікованого товарного бетону застосовували лужноактивований композиційний портландцемент ЛПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ТУУ 23.5-02071010:2019 (Ц=380...420 кг/м³), кварцовий пісок (М_к=1,2), щебінь фракцій: 2-5 і 5-20 мм. Для забезпечення підвищеної рухливості при виготовленні бетонних сумішей вводили комплексний суперпластифікатор полікарбоксилатного типу Sika 1020. Бетонна суміш, яка поступала на будівельний майданчик, мала наступні характеристики:

- марка за легкоукладальністю – Р4 (ОК від 16 до 21 см);
- вміст повітря – 2,2-2,9%;
- збереження необхідної легковкладальності протягом 1,5-2,0 год з моменту її приготування на бетонному заводі.

Бетонні суміші для модифікованих товарних клінкер-ефективних бетонів класів С20/25...С30/35 використовувались для бетонування промислових площадок на території ПрАТ «Івано-Франківськцемент».

Акт підписали:

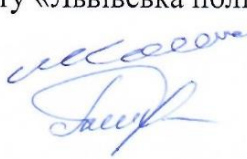
Начальник лабораторії ДП «Спецзалізобетон»  Курцеба Л.О.

Начальник лабораторії і ВТК  Гев'юк І. М.
 ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

від Національного університету «Львівська політехніка»

д. т. н., професор

к. т. н., доцент



Саницький М. А.

Кропивницька Т. П.



А К Т

про виготовлення залізобетонних пустотілих плит перекриття за сучасною технологією безопалубного формування з використанням наномодифікованого швидкотверднучого бетону на основі портландцементу з вапняком

Ми, що нижче підписалися начальник лабораторії ДП “Спеціалізований бетон” Куцеба Л.О. та представники Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професор Саницький М.А., к.т.н., докторант Кропивницька Т.П. склали даний акт про те, що в період липень-вересень 2019 р. за сучасною технологією безопалубного формування на стендах технологічної лінії “Nordimpianti” виготовлено залізобетонні пустотілі плити перекриття на основі наномодифікованих швидкотверднучих бетонів класу міцності С30/35 з використанням портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю СЕМ II/A-LL 42,5R та прискорювача тверднення – нанокompозиту N-C-S-H-PCF. При цьому вирішено завдання забезпечення необхідних відпускної та проектної міцності бетонів. Екструзійні пустотілі плити виготовлені з використанням металевих тросів замість арматурного каркаса. Загальний об’єм виготовленого бетону склав 460 м³.

За рахунок прискореного тепловиділення портландцементу з вапняком з добавкою нанокompозиту створюється можливість одержання залізобетонних пустотілих плит перекриття за сучасною технологією безопалубного формування за безпрогрівною технологією в літній період, що забезпечує економічні показники, одержання гладкої поверхні та довговічність виробів.

Акт підписали:

Начальник лабораторії
ДП “Спеціалізований бетон”

Куцеба Л.О.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

д.т.н., професор
к.т.н., докторант

Саницький М.А.
Кропивницька Т.П.

Додаток Р

Затверджую
 Директор ТзОВ «Європромбізнес»
 Шевченко Л.А.
 2019 р.



Акт

про впровадження портландцементу з вапняком з високою
 ранньою міцністю ПЦ ІІ/А-В-500Р-Н (СЕМ ІІ/А-LL 42,5R)
 для зведення фундаментів вітротурбін

Ми, що нижче підписалися, представник підприємства ТзОВ «Європромбізнес» (м. Херсон) технолог Грабчак Н.В. та представники НУ «Львівська політехніка» д.т.н, проф. Саницький М.А., к.т.н., доц. Кропивницька Т.П., аспірант Рихліцька О. В. склали даний акт про те, що в період травень-серпень 2019 р. при будівництві Орлівської ВЕС Запорізької обл. потужністю 100 МВт при зведенні монолітних фундаментів вітротурбін компанії Vestas проведено впровадження швидкотверднучого бетону класу C35/45 F150 W12 S4 на основі портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю ПЦ ІІ/А-В-500Р-Н в кількості 7,5 тис. тонн. Загальний об'єм бетону складав 15 тис. м³.

Для одержання модифікованого товарного бетону застосували портландцемент ПЦ ІІ/А-В-500Р-Н, кварцовий пісок (Мк=1,4) Запорізького родовища (Запорізька обл.), щебінь Токмацького кар'єру (Запорізька обл.) фракції 5-20 мм. Для забезпечення підвищеної рухливості при виготовленні бетонних сумішей вводили суперпластифікатор полікарбоксилатного типу ATLAS FORTIS PL-420 в кількості 1,2 мас.%. Бетонна суміш, яка поступала на будівельний майданчик, мала наступні характеристики:

- марка за легкоукладальністю S4 (ОК від 16 до 21 см) та S5 (ОК вище 21 см)
- вміст повітря - 2,8%;
- збереження необхідної рухливості (легковкладальність) протягом 3 год з моменту її приготування на бетонному заводі;
- підвищена зв'язність – нерозшаровуваність, що характеризується водовідділенням менше 0,2 % згідно ДСТУ Б.В.2-7-114.

Важкий бетон характеризується класом міцності C30/35, маркою за морозостійкістю F150 і маркою за водонепроникністю W12. При цьому було вирішено завдання забезпечення технологічності бетонних сумішей та швидкості тверднення бетону. Характеристики швидкотверднучих бетонів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Показники якості швидкотверднучих бетонів для фундаментів вітротурбін(витрата портландцементу 420 кг/м³)

Основні показники	Значення
Рухомість, мм	180-210
Марка за рухомістю	S4
Міцність на стиск через 28 діб, МПа	56,0
Клас міцності	C35/40

Супроводжуючий контроль на всіх етапах монолітного будівництва показав, що технологія виготовлення високотехнологічних бетонних сумішей на основі портландцементу з вапняком з високою ранньою міцністю дозволяє одержувати швидкотверднучі бетони для фундаментів, які характеризуються високими експлуатаційними властивостями.

Будівництво Орлівської ВЕС, яка знаходиться на Азовському узбережжі у Запорізькій обл., має важливе значення для подальшого розвитку низько-емісійної господарки України, так як в процесі її експлуатації вироблятиметься близько 380 млн кВт·год «зеленої» електроенергії, що достатньо для забезпечення 190 тисяч домогосподарств і скорочення викидів CO₂ на 400 тисяч тонн на рік.

Акт підписали:

Представник підприємства ТзОВ «Європромбізнес»

Технолог

Гребчак Н.В.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»:

д.т.н., професор

к.т.н., доц.

аспірант

Саницький М.А.

Кропивницька Т.П.

Рихліцька О.В.

Додаток С

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ТОВ «Сілікат ЛТД»



Сокол Р.А.

2019 р.

АКТ

про впровадження у виробництво сульфатостійкого цементу з пуцоланою з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A (P) 42,5R-SR

Ми, що нижче підписалися, представники підприємства ТОВ «Сілікат ЛТД» - начальник лабораторії Острижнюк М.В., начальник лабораторії і ВТК ПрАТ «Івано-Франківськцемент» Гев'юк І. М. та представники Національного університету «Львівська політехніка» д. т. н., проф. Саницький М.А., к. т. н., доц. Кропивницька Т.П. склали даний акт про те, що в червні 2019 р. проведено впровадження партії сульфатостійкого цементу з пуцоланою з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A (P) 42,5R-SR в кількості 532 т для виготовлення бетонної суміші під влаштування буроін'єкційних палей з підвищеною корозійною стійкістю. Важкий бетон характеризувався класом C20/25, марка за рухливістю Р4. Основні показники сульфатостійкого цементу з пуцоланою наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Основні показники сульфатостійкого цементу з пуцоланою з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A (P) 42,5R-SR ДСТУ Б EN 197-1

Основні показники		Вимоги стандарту EN 197-1	Значення
Вміст пуцолани, %		21–35	23
НГТ, %		-	30,5
Терміни тузавлення, хв	початок	≥ 60	120
	кінець	–	220
Рівномірність зміни об'єму, мм		$\leq 10,0$	0
Границя міцності на стиск, МПа	2 доби	$\geq 20,0$	29,0
	28 діб	$\geq 42,5 \leq 62,5$	54,8
Середня активність при пропарюванні, МПа		$\geq 32,0$	42,0

При цьому було вирішено технологічні завдання: по-перше одержання запроектованої марочної міцності бетонів, а по-друге, та найважливіше, в умовах підвищеної рухливості забезпечити однорідність та відсутність розшаровуваності бетонної суміші для нормального занурення каркасу палі. Загальний об'єм бетону складав 1330,5 м³. Бетонна суміш та бетон буройн'єкційних палей мали наступні характеристики:

- марка за легкоукладальністю – Р4 (ОК від 16 до 21 см);
- збереження необхідної рухливості протягом 2,0-2,5 год з моменту її приготування (за рахунок введення добавок суперпластифікаторів та уповільнювачів);
- Міцність – не менше 33 МПа;
- водонепроникність – W6.

Супроводжуючий контроль на всіх етапах будівництва показав, що технологія виготовлення бетонних сумішей на основі сульфатостійкого цементу з пуцоланою з високою ранньою міцністю СЕМ IV/A (Р) 42,5R-SR дозволяє одержувати залізобетонні конструкції, які характеризуються високими експлуатаційними властивостями. Бетонні суміші для буройн'єкційних палей використовувались під влаштування пальового фундаменту, при будівництві житлових комплексів (м. Одеса).

Акт підписали:

Начальник лабораторії
ТОВ «Сілікат ЛТД»



Острижнюк М.В.

Начальник лабораторії і ВТК
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



Гев'юк І. М.

від Національного університету «Львівська політехніка»

д. т. н., професор



Саницький М. А.

к. т. н., доцент



Кропивницька Т. П.

ТОВ "МЦ Баухемі" 07541, м.Березань, Київська обл., вул. Маяковського, 38 т/ф +38 045 766-54-53	 BE SURE. BUILD SURE.
Сертифікат визнання вимірювальних можливостей №ПТ-50/18	

Протокол №/W-30-19
за результатами лабораторних випробувань
від 02.09.2019

Номер замовлення: 82/2019
Організація-замовник: Випробувальна лабораторія будівельних матеріалів і виробів Національного університету "Львівська політехніка"
Мета випробування: Випробувати зразки бетону на водонепроникність
Нормативні документи, згідно яких проводилися випробування: EN 12390-8, ДСТУ Б В.2.7-170:2008
Обладнання, що було використане при проведенні випробування: Прилад для визначення водонепроникності фірми TESTING (св-во про повірку №1/181210/1874 від 10.12.2018)

Результати лабораторних випробувань

1. Акт відбору бетонних зразків від 30.07.2019 р.
2. Водонепроникність визначалася на зразках-кубах розмірами 150×150×150 мм.

№ замісу	Маркування зразка	Дата виготовлення зразка	Проектна марка за W	Дата випробувань	Фактична марка за W	Примітка
1	2 склад 1 зм	30.07.19	-	30.08.19- 02.09.19	10	-
2	2 склад 2 зм				10	
3	2 склад 3 зм				10	

- Примітка:** 1. Протокол стосується тільки зразків, підданих випробуванню.
 2. Повне або часткове передрукування протоколу без дозволу випробувальної лабораторії не допускається.

Керівник лабораторії бетону
 ТОВ "МЦ Баухемі"

ТОВ "МЦ БАУХЕМІ"
 М.БЕРЕЗАНЬ, КИЇВСЬКА ОБЛ.
 ЛАБОРАТОРІЯ
 СЕРТИФІКАТ
 №ПТ-50/18 від 23.03.18

Тихолаз Є.В.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Голова правління

ПрАТ “Івано-Франківськцемент”

М.Ф. Круць

“30”

2020 р.

А К Т

про впровадження наномодифікованих ультрависокофункціональних бетонних сумішей на основі портландцементу з пуцоланою з високою ранньою міцністю для ремонтних робіт внутрішньої футеровки циклонів верхніх рядів

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” директором з виробництва Маковійчуком М.В., начальником лабораторії і ВТК Гев'юк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П. складено даний акт в тому, що в січні 2020 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” використано партію наномодифікованого ультрависокофункціонального бетону при проведенні ремонтно-відновлювальних робіт циклонів верхніх рядів безшовним футерувальним матеріалом для захисту обладнання від екстремального абразивного зносу кlinkерним пилом при температурах до 400⁰С. Загальний об'єм наномодифікованої ремонтної суміші склав 1000 кг.

Для одержання наномодифікованої ультрависокофункціональної бетонної суміші застосовувано портландцемент з пуцоланою СЕМ II/A-P 42,5R, мікрокремнезем, корундовий заповнювач (середня густина - 4,02 г/см³) різних фракцій та нанокompозит N-C-S-H-PCE з суперпластифікатором полікарбоксилатного типу. Результати випробувань наномодифікованого ультрависокофункціонального бетону представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Показники та результати випробувань
наномодифікованого ультрависокофункціонального бетону

Показник		Значення
Температура використання, °С		400
Середня густина, кг/м ³		2900
Міцність на стиск/згин, МПа	2 доби (н.у.)	91,6 / 10,8
	2 доби та після високотемпературного впливу при T=400 °С	170,5/18,6
Стіраність, г / см ²		0,02

Згідно результатів випробувань, комплексне поєднання портландцементу з пуцоланою (суперцеоліт) СЕМ ІІ/А-Р 42,5R - мікрокремнезем – наноккомпозит - полікарбонілат в каркасі корундового заповнювача дозволяє одержати високоінтенсивну ремонтну суміш з покращеними механічними характеристиками після високотемпературного впливу та з підвищеною довговічністю при експлуатації в умовах температур до 400°C. Новітня технологія ремонту циклонних теплообмінників верхніх ступенів цементної печі забезпечує високу ранню міцність бетону через 2 доби, а також термічну та абразивну стійкість під час експлуатації в умовах високих температур.

Представники ПрАТ “Івано-Франківськцемент”

Директор з виробництва

Начальник лабораторії і ВТК



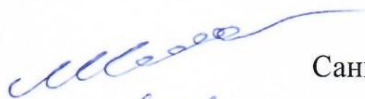

Маковійчук М.В.

Гев'юк І.М.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

д.т.н., професор

к.т.н., доцент




Саницький М.А.

Кропивницька Т.П.

Продовження додатку Т

Будова - Поточний ремонт

Об'єкт - Поточний ремонт

Розрахунок одиничної вартості

РН20-15-14 Готування жаростійкої суміші

Вимірник : 100 м3

Складений в поточних цінах станом на року

№ п/п	Шифр ресурсу	Найменування витрат і ресурсів	Одиниця виміру	Кількість	Вартість, грн.	
					одиниці виміру	всього
1	2	3	4	5	6	7
1		<u>Зарплата</u>				
		Витрати труда робітників - будівельників	люд.-год	431,46	42,76	18449,23
		Середній розряд робіт - 2				
		Разом:				18449,23
2		<u>Вартість експлуатації машин і механізмів</u>				
	СН211-811	Бетонозмішувачі примусової дії пересувні, місткість 250 л	маш.-год	29,44	59,32	1746,38
		Середній розряд робіт - 3,0	люд.-год	31,5008	46,95	1479,07
		Разом:				1746,38
		в т.ч. зарплата машиністів				1479,07
4		<u>Вартість матеріалів, виробів і конструкцій</u>				
	С111-11 варіант 1	Мікрокремнезем	т	7,99	12000,00	95880,00
	С111-72 варіант 1	РСЕ	т	2,8	50000,00	140000,00
	С111-106 варіант 1	Пісок крупний	т	43,68	300,00	13104,00
	С111-1324 варіант 1	СЕМ IV / А(Р) 42.5 R-SR	т	71,95	2610,00	187789,50
	С111-1551 варіант 1	Корунд	т	156,38	50000,00	7819000, 00
		Разом:				8255773, 50
		Всього:				8275969, 11

1 м3

16520

грн

1 т

5900

грн

Додаток Ф

ДКПП 26.64.10

УКНД 91.100.10



УЗГОДЖЕНО

Директор

ЗОВ "Завод "Полімербудпром"

Балагурак І.Ю.



ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор з наукової роботи
Національного університету
"Львівська політехніка"

З.Г. Піх

СУХА БУДІВЕЛЬНА СУМІШ МОДИФІКОВАНА ДЛЯ ШТУКАТУРЕННЯ

Технічні умови

ТУ У 26.6-02071010-162:2013

(проект)

РОЗРОБЛЕНО:

Керівник випробувальної лабораторії

будівельних матеріалів та виробів,

атестат акредитації № РЛ 1095/07, наданий

Львівським регіональним державним центром

стандартизації, метрології та сертифікації 4.12.2007 р.

д. т. н., проф.  Саницький М.А.к.т.н., асист.  Кропивницька Т.П.аспірант  Котів Р.М.

2013



ЗМІСТ

	С
1 Сфера застосування	3
2 Нормативні посилання	3
3 Технічні вимоги	4
4 Вимоги до сировинних матеріалів	5
5 Вимоги безпеки, охорони довкілля, утилізування	5
6 Методи контролювання	6
7 Правила приймання	6
8 Транспортування та зберігання	7
9 Гарантії виробника	7
Аркуш реєстрації змін	8

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Дані технічні умови поширюються на сухі будівельні суміші модифіковані для штукатурення, що виготовляються на основі декоративних багатокомпонентних цементів для будівельних розчинів. Суха будівельна суміш модифікована для штукатурення використовується у будівництві для опорядження поверхонь фасадів будівель і споруд та надання їм декоративного вигляду.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

В цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДБН Г.1-4-95	Організаційно-методичні економічні і технічні нормативи. Правила перевезення, складування та зберігання матеріалів, виробів, конструкцій і устаткування в будівництві
ДБН В.1.4-1.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні.
ДСП 201-97	Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць від забруднення хімічними та біологічними речовинами
НАПБ А.01.001-2004	Правила пожежної безпеки в Україні
ДСТУ 3273-95	Безпечність промислових підприємств. Загальні положення та вимоги
ДСТУ Б В.2.7-104-2002	Будівельні матеріали. Камінь гіпсовий та гіпсоангідритовий для виробництва в'язучих матеріалів. Технічні умови.
ДСТУ Б В.2.7-128:2006	Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови.
ДСТУ Б В.2.7-23-95	Розчини будівельні. Загальні технічні умови
ДСТУ Б В.2.7-48-96 (ГОСТ 10060.1-95)	Бетони. Базовий (перший) метод визначення морозостійкості
ДСТУ Б В.2.7-112-2002	Цементи. Загальні технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-170:2008	Бетони. Методи визначення середньої густини, вологості, водопоглинання, пористості і водонепроникності
ДСТУ Б В.2.7-185:2009	Цементи. Методи визначення нормальної густини, строків тужавлення і рівномірності зміни об'єму
ДСТУ Б В.2.7-187:2009	Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск
ДСТУ Б В.2.7-232:2010	Пісок для будівельних робіт. Методи випробувань
ДСТУ Б В.2.7-239:2010	Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ)

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1. Суха будівельна суміш модифікована для штукатурення повинна відповідати вимогам цих технічних умов та виготовлятися відповідно ДСТУ Б В.2.7-126:2011 та технологічної документації, затвердженої в установленому порядку.

3.2. Суха будівельна суміш модифікована для штукатурення повинна відповідати наступним вимогам:

3.2.1. При умовному позначенні сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення згідно ДСТУ Б В.2.7-126:2011 вказується номер даних технічних умов.

3.2.2. Вологість сумішей не повинна перевищувати 0,5 % за масою.

3.2.3. Водоутримувальна здатність розчинових сумішей, отриманих із застосуванням сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення, не повинна бути менше 95%.

3.2.4. Крупність заповнювача повинна становити не більше 1,25 мм.

3.2.5. Рухомість повинна становити не менше 8 см, а термін придатності розчинової суміші – не менше 60 хв.

3.2.6. Міцність зчеплення розчинів з основою в повітряно-сухих умовах повинна становити не менше 0,3 МПа.

3.2.7. Розчини повинні характеризуватись границею міцності на стиск через 28 діб не менше 5,0 МПа.

3.2.8. Морозостійкість повинна становити не менше 50 циклів поперемінного заморожування та відтавання.

3.2.9. За зовнішнім виглядом суміш повинна являти собою однорідний за кольором порошок, який не має видимих неозброєним оком сторонніх включень. Колір розчину, якщо це вказано в замовленні, повинен відповідати кольору зразка, затвердженому виробником у встановленому порядку.

3.2.10. Матеріали, які входять до складу сумішей, повинні відповідати за своїми властивостями вимогам нормативних документів, зазначеним у рецептурі, та бути дозволеними до використання Центральним органом виконавчої влади у сфері охорони здоров'я.

3.2.11. Умовне позначення сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення:

**«Суха будівельна суміш модифікована для
штукатурення ТУ У 26.5-2071012-152:2011 Ц1ШТ1»**

4 ВИМОГИ ДО СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Для виготовлення сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення використовуються сировинні матеріали – білий портландцемент (ДСТУ Б В.2.7-257:2011), активні мінеральні добавки (ДСТУ Б В.2.7-128:2006), гіпсовий камінь (ДСТУ Б В.2.7-104-2000), мармурова крихта (ДСТУ Б В. 2.7-128:2006), добавки пластифікуючи-повітров'язувальної дії (ДСТУ Б В.2.7-171:2008), кварцовий пісок (ДСТУ Б В.2.7-32-95).

4.2. Допускається використання інших подібних сировинних матеріалів, які відповідають вимогам чинних в Україні нормативних документів.

4.3. Ефективна сумарна питома активність природних радіонуклідів у сировинних матеріалах, що застосовуються, не повинна перевищувати 370 Бк/кг (1 клас використання) згідно ДБН Б.1.4-1.01.

4.4. Сировинні матеріали повинні бути дозволені до використання центральним органом виконавчої влади України в сфері охорони здоров'я і відповідати документам про якість.

5 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗУВАННЯ

5.1. Суміші не забруднюють довкілля під час виробництва і застосування за умови виконання вимог даного стандарту до охорони довкілля.

5.2. Умови приймання і зберігання вихідних матеріалів для виготовлення сумішей і їх пакувальних засобів (відповідно до ГОСТ 12.3.002 - в окремих спеціально оснащених місцях) не повинні спричиняти забруднення води, ґрунту і повітря.

5.3. Викиди шкідливих речовин в атмосферу не повинні перевищувати допустимих значень, установлених ДСП 201 і ГОСТ 17.2.3.02. Контроль за вмістом шкідливих речовин в атмосферному повітрі здійснюють відповідно до вимог ГОСТ 17.2.3.01.

5.4. Для дотримання встановлених норм гранично допустимих викидів шкідливих речовин в атмосферу підприємство-виробник сумішей повинно бути оснащене пиловловлювальним обладнанням згідно ГОСТ 25757. Допускається використання інших видів такого устаткування за узгодженням з місцевими санітарно-епідеміологічними службами.

5.5. Виробництво сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення необхідно здійснювати з виконанням вимог ДСТУ 3273 та Закону України «Про охорону праці».

5.6. Виготовлення сумішей має бути максимально безвідходним виробництвом. У разі виявлення відхилень показників якості суміші від нормованих вона направляється на доробку в умовах замкнутої технологічної схеми.

5.7. Випадкові втрати окремих компонентів суміші чи самі суміші, що втратили свої технологічні властивості, тверді відходи (тара, мішки) утилізують згідно з ДСанПіН 2.2.7.029.

5.8. Вміст шкідливих речовин у викидах вентиляційних установок в атмосферне повітря не повинен перевищувати норм граничнодопустимих викидів (ГДВ) та повинен контролюватись згідно з ДСП 201.

5.9. При виробництві сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення відходи, придатні до повторної переробки, повертаються в технологічний цикл.

6 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

6.1. Приймально-здавальні випробування та оцінювання якості сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення здійснюють відповідно до ДСТУ Б В.2.7-126:2011.

6.2. Вхідний контроль сировинних матеріалів виробник проводить згідно з вимогами ГОСТ 24297 та з переліком матеріалів, що підлягають вхідному контролю.

6.3. Сертифікаційні випробування сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення проводять згідно ДСТУ 3413 та ДСТУ Б В.2.7-126:2011.

7 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

7.1. Контроль якості сухих будівельних сумішей модифікованих для штукатурення проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-126:2011.

7.2. Вологість та зерновий склад заповнювача сумішей визначають згідно з ДСТУ Б В.2.7-232.

7.3. Рухомість, водоутримувальну здатність розчинових сумішей визначають згідно з ДСТУ Б В.2.7-239.

7.4. Густина розчинів визначають згідно з ДСТУ Б В.2.7-239.

7.5. Вміст повітряних пор у розчинах визначають за методикою ДСТУ Б В.2.7-170 та ДСТУ Б В.2.7-126:2011

7.6. Суміш повинна бути однорідною за кольором і не містити сторонніх включень, які видно неозброєним оком.

8 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

8.1. Транспортування і зберігання сумішей виконують згідно з ДСТУ Б В.2.7-112.

8.2. Суміші транспортують усіма видами критого транспорту згідно з правилами перевезення вантажів, які діють на даному виді транспорту, з урахуванням вимог ДБН Г.1-4.

8.3. Способи транспортування повинні забезпечувати цілісність тари, виключення зволоження та порушення однорідності сумішей, а також дії прямих сонячних променів.

9 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

9.1. Виробник гарантує відповідність якості сумішей вимогам даних технічних умов за умови дотримання правил транспортування, зберігання та використання.

9.2. Гарантійний термін зберігання сумішей – 12 місяців від дати відвантаження.

Додаток Х

“ЗАТВЕРДЖУЮ”
 Директор
 ТзОВ "Завод "Полімербудпром"
 І.Ю. Балагурак
 “ ” 2012 р.


АКТ

про виготовлення дослідної партії сухої будівельної
 суміші модифікованої для будівельних штукатурних
 розчинів на основі БЦБР 300

Нами, представником ТзОВ "Завод "Полімербудпром" директором Балагураком І.Ю. та представниками Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., асистентом Кропивницькою Т.П. та аспірантом Котівом Р.М. складено цей акт про те, що в період з 27 лютого 2012 р. по 5 березня 2012 р. на ТзОВ "Завод "Полімербудпром" виготовлено дослідну партію сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення на основі декоративного багатокомпонентного цементу для будівельних розчинів БЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-126:2011 (ТУ У 26.6-02071010-162:2012) в кількості 21 т.

Партія сухої будівельної суміші модифікованої для штукатурення на основі декоративного багатокомпонентного БЦБР 300 була використана ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс" при реставрації частин фасадів Палацу Любомирських (пл. Ринок, 10) та будинку № 43 (пр. Свободи) у м. Львові.

Акт підписали:

Від ТзОВ "Завод "Полімербудпром"
 директор

Балагурак І.Ю.

Від Національного університету "Львівська політехніка"

д.т.н., професор
 к.т.н., асистент
 аспірант

Саницький М.А.
 Кропивницька Т.П.
 Котів Р.М.

Додаток Ц



Львівська міська рада

Управління охорони історичного середовища

79008, м. Львів, вул. Валова, 20 тел: 38 (0322) 72-85-38

16.10.12 04/3614

На № _____ від _____

ДОВІДКА

При реставрації Палацу Любомирських (пл. Ринок, 10) та будинку №43 (пр. Свободи) у м. Львові в період з 02.03.2012 р. по 15.06.2012 р. використовувалися штукатурні розчинові суміші для оздоблювальних робіт, розроблені за участю аспіранта Національного університету "Львівська політехніка" Котіва Романа Михайловича під керівництвом д.т.н., проф. Саницького Мирослава Андрійовича та к.т.н. Кропивницької Тетяни Павлівни.

Довідка видана для оформлення документів дисертаційної роботи.

З повагою,
начальник управління

Л.Онищенко-Швець

Додаток Ш

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор
з науково-педагогічної роботи
НУ "Львівська політехніка"

Давидчак О.Р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи докторанта
кафедри будівельного виробництва Кропивницької Тетяни Павлівни
на тему: «Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю
та наномодифіковані бетони на їх основі»

Нами, головою науково-методичної комісії спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія», к.т.н., доцентом Холодом П.Ф., завідувачем кафедри будівельного виробництва, д.т.н., професором Саницьким М.А. складено даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Кропивницької Т.П. впроваджені в навчальний процес на кафедрі будівельного, зокрема в курсах:

- «В'язучі речовини» (розділ «Особливості фізико-хімічних процесів формування мікроструктури портландцементів»), що викладається для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів» використовуються результати дисертаційної роботи щодо дослідження впливу сульфатно-лужних активаторів на процеси раннього структуроутворення та кінетику гідратації композиційних цементів;
- «Сучасні будівельні матеріали та методи досліджень», що викладається для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Міське будівництво та господарство» розроблена лабораторна робота «Визначення дисперсності будівельних матеріалів», виконання якої базується на розрахунку диференційного та інтегрального розподілу частинок мінеральних добавок і цементів з врахуванням їх питомої поверхні, який вперше використаний для результатів дисертаційної роботи;
- «Новітні технології в проектуванні, виготовленні, будівництві та експлуатації», що викладається для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Міське будівництво та господарство» використовуються результати дисертаційної роботи щодо розроблення наукових засад проектування наномодифікованих швидкотверднучих бетонів з поліфункціональними властивостями за критеріями легковкладальності, міцності, клінкер-ефективності, а також довговічності для різних умов експлуатації;
- «Наукові дослідження в будівництві», що викладається для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» використовуються результати дисертаційної роботи щодо принципів наномодифікування клінкер-ефективних

- бетонів на різномасштабних структурних рівнях із забезпеченням технологічного, технічного, економічного та екологічного ефектів;
- «Бетони і будівельні розчини, заповнювачі для бетонів», що викладається для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів» використовуються результати дисертаційної роботи щодо напрямків оптимізації суміші заповнювачів для одержання високофункціональних та самоущільнювальних бетонів згідно Європейських стандартів;
 - «Технології утилізації відходів у будівництві», що викладається для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» використовуються результати дисертаційної роботи щодо дослідження впливу високодисперсних штучних мінеральних складників, відходів виробництв – гранульованого доменного шлаку, золи-винесення на властивості лужноактивованих цементів різних видів з пониженим клінкер-фактором (0,65-0,50) та бетонів на їх основі.

Голова науково-методичної комісії
спеціальності 192 «Будівництво та
цивільна інженерія»,
к.т.н., доцент

Холод П.Ф.

Завідувач кафедри будівельного
виробництва, д.т.н., професор

Саницький М.А.