

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

МАРУЩАК УЛЯНА ДМИТРІВНА



УДК 666.942.32:666.9.035

**НАНОМОДИФІКОВАНІ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧІ ЦЕМЕНТУЮЧІ
СИСТЕМИ ТА ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНІ БЕТОНИ НА ЇХ ОСНОВІ**

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Саницький Мирослав Андрійович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри будівельного виробництва.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Рунова Раїса Федорівна,
Київський національний університет будівництва та
архітектури, професор кафедри технології будівельних
конструкцій і виробів;

доктор технічних наук, професор
Толмачов Сергій Миколайович,
Харківський національний автомобільно-дорожній
університет, професор кафедри технології дорожньо-
будівельних матеріалів і хімії;

доктор технічних наук, професор
Мішутін Андрій Володимирович,
Одеська державна академія будівництва та
архітектури, завідувач кафедри автомобільних доріг і
аеродромів.

Захист відбудеться “03” квітня 2019 р. о 10⁰⁰ год на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.17 у Національному університеті «Львівська політехніка» за
адресою: 79013, м. Львів, вул. Карпінського, 6, навчальний корпус II, ауд. 212.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного університету
«Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий “01” березня 2019 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.17
к.т.н., доцент



П.Ф. Холод

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасні технології будівельного виробництва ставлять підвищені вимоги щодо технологічності та функціональності, довговічності, експлуатаційної надійності, економічної ефективності будівельних матеріалів, що зумовлює все ширше впровадження високофункціональних бетонів, одержаних з високорухомих бетонних сумішей, які концептуально об'єднують групу багатокомпонентних композитів з регламентованими будівельно-технічними властивостями, зокрема високоміцні, самоущільнювальні, дисперсно-армовані, реакційно-порошкові бетони, інженерні цементуючі композити. На сучасному етапі розвитку бетонознавства в умовах підвищеної рухомості бетонних сумішей важливим критерієм є забезпечення інтенсивної кінетики набору міцності бетону в ранній період тверднення, що вимагає використання надшвидкотверднучих цементів. У той же час, випуск спеціальних надшвидкотверднучих в'язучих (глиноземисті, кальційалюмосульфатні, кальційалюмофтористі, алінітовий, лужні, безгіпсові лужноактивовані цементи) потребує створення окремих технологічних ліній виробництва, що суттєво підвищує собівартість бетонів та обмежує їх широке впровадження. У зв'язку з цим, значний практичний інтерес представляють модифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи на основі портландцементного клінкеру.

Принципово новим підходом до керування процесами раннього структуроутворення портландцементних систем у напрямку розв'язання задач синтезу та формування регламентованих експлуатаційних характеристик є впровадження нанотехнологічної концепції, що ґрунтується на застосуванні прийомів управління структурою матеріалу на ультрамікромасштабному рівні побудови твердої фази і порового простору за рахунок введення первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів або утворення наномасштабних об'єктів у об'ємі матеріалу. Використання такої концепції стає актуальним напрямом експериментальних досліджень та розроблення наукових і технологічних засад створення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних композитів з необхідними показниками якості, що вирішує проблеми економії енергетичних і матеріальних ресурсів, підвищення довговічності, надійності будівельних конструкцій у різних умовах експлуатаційних впливів, зокрема дії підвищених температур та ударних навантажень.

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) та «Основи технології створення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів та високоміцних дисперсно-армованих композитів з підвищеною ударною в'язкістю на їх основі» (номер держреєстрації 0117U004446) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України, а також в межах НДР «Розробка та дослідження модифікованих бетонів

різного функціонального призначення на основі портландцементів ПАТ «Івано-Франківськцемент» відповідно до договору № 0532 (номер держреєстрації 0116U006710), які виконувались на кафедрі будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка». Автор була виконавцем та відповідальним виконавцем зазначених робіт.

Мета роботи і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення наукових і технологічних основ отримання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем з використанням принципів системного підходу до керування процесами їх раннього структуроутворення, а також високофункціональних бетонів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- встановити закономірності наномодифікування високорухливих портландцементних систем з використанням системного підходу до оцінювання гранулометричного складу, величини міжфазної поверхні ультрадисперсних цементуючих матеріалів;

- визначити напрями модифікування портландцементів комплексними нанодобавками та розробити фізико-хімічні основи направлено керування властивостями наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем;

- обґрунтувати та запропонувати рецептурні рішення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем;

- розкрити фізико-хімічні закономірності гідратації та структуроутворення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем;

- на основі комплексного аналізу математичних моделей запроєктувати ефективні склади наномодифікованих високотехнологічних бетонів з багаторівневим армуванням;

- дослідити будівельно-технічні властивості високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем у різних умовах експлуатації;

- здійснити промислове впровадження високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, обґрунтувати їхню техніко-економічну ефективність і раціональні напрями використання.

Об'єкт дослідження: процеси направлено регулювання структуроутворення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем в умовах високої рухливості та особливості формування комплексу регламентованих технологічних і експлуатаційних властивостей високофункціональних бетонів на їх основі.

Предмет дослідження: наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи і високофункціональні бетони на їх основі з покращеними будівельно-технічними та експлуатаційними властивостями.

Методи досліджень. Експериментальні результати одержано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної гранулометрії, рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії,

низькотемпературної дилатометрії та ін. Фізичні, фізико-механічні та будівельно-технічні властивості наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем та високофункціональних бетонів на їх основі визначено згідно з чинними нормативними документами і загальноприйнятими методиками. Оптимізацію складів наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних 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 теоретичні основи створення високорухливих наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів, суть яких полягає у розкритті та використанні закономірностей направленої керування процесами раннього структуроутворення та синтезу міцності цементного каменю шляхом модифікування органо-мінеральними нанодобавками для формування багаторівневої структури за технологіями різних типів;

– поглиблено наукові уявлення про формування ієрархічної структури цементних систем на мікро- і нанорівнях на основі мультипараметричного аналізу гранулометричного розподілення ультрадисперсних компонентів з врахуванням ступеня їхньої дисперсності, взаємозв'язку елементів матриці та порового простору із зменшенням усередненої відстані між частинками в 2,6–3,5 рази за рахунок введення 0,5–0,7% нанорозмірних частинок, що створює умови самоорганізації, реалізації контакт-конденсаційних явищ у процесі синтезу міцності цементного каменю в ранній період тверднення;

– уточнено та розвинуто механізм процесів наномодифікування портландцементних систем за участю мінеральних нанодобавок у поєднанні з високоєфективними суперпластифікаторами з врахуванням синергетичних ефектів, що визначаються оптимізацією міжзернового простору, стимулюванням гомо- і гетерогенного зародкоутворення та ранньої пуцоланової реакції енергетично активних нанорозмірних елементів з утворенням додаткової кількості гідросилікатних C-S-H(I) фаз, їх рівномірним просторовим розподіленням, адсорбційним модифікуванням кристалічних продуктів гідратації та зростанням кількості контактів з формуванням дрібнокристалічної, щільної та мінімально напруженої мікроструктури цементуючої матриці на ранніх стадіях структуроутворення;

– запропоновано новий підхід до керування структурою високофункціональних бетонів класів за міцністю C35/45–C70/85 на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, що ґрунтується на комплексі експериментально-статистичних моделей технологічних та будівельно-технічних показників, які кількісно характеризують синергетичну дію полікарбоксилатних суперпластифікаторів та нанодисперсних мінеральних складових у механізмі істотного зростання їхньої ранньої та проектної міцності, забезпеченні регламентованих експлуатаційних властивостей;

– визначено принципи багаторівневого дисперсного армування кожного масштабного структурного рівня високофункціонального бетону: на макрорівні – дисперсними волокнами, на мікрорівні – за рахунок утворення волокнистих гідратних новоутворень, які підвищують опір руйнуванню при реалізації явища «самомікроармування» та сприяють ущільненню неклінкерної частини цементуючої матриці;

– подальший розвиток отримали наукові основи розроблення дисперсно-армованих високофункціональних бетонів з підвищеною ударною в'язкістю (80–85 Дж/см³), які полягають у зниженні дефектності структури поверхневого шару та контактної зони цементний камінь–крупний заповнювач (показник мікропористості – вміст пор діаметром менше 0,3 мм становить 0,18–0,23%), зростанні кількості твердої фази з оптимізацією системи введенням елементів різних масштабних рівнів структури, а також у формуванні нанодисперсних гідратних новоутворень в цементуючій матриці, порівнявальному дисперсному армуванню, що створює структурні умови гальмування тріщин та розподілення енергії зовнішніх впливів по об'єму матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів:

– розроблено наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі, впровадження яких, при безвібраційній технології бетонування та вирішенні завдань підвищення показників ранньої міцності ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,52–0,72$), забезпечує скорочення виробничого циклу, збільшення оборотності опалубки, прискорення зведення монолітних будівельних конструкцій;

– запропоновано технологічні рішення використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем у складі бетонів для монолітного бетонування безбалкового перекриття та вертикальних конструкцій (ТзОВ «ТВД», ПП «Полібуд-06»), для промислових підлог (ТзОВ «Бауербуд» (Львівська обл.)), для ремонту мостів (ТзОВ «Волинська мостобудівельна компанія»). Результати випробувань підтвердили забезпечення необхідних технологічних властивостей бетонної суміші на основі наномодифікованих цементуючих систем та підвищених міцнісних характеристик бетону в ранні терміни тверднення, зокрема в умовах знакозмінних температур (–9...+10°C). Укладено ліцензійний договір з ТзОВ «Вестбетонбуд» на передавання патенту України № 121367 на корисну модель;

– за результатами досліджень розроблено технічні умови ТУ У 23.5-02071010-172:2017 «Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю» та ТУ У 23.5-02071010-174:2018 «Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи», на основі яких у виробничих умовах ТзОВ «Ферозіт» та ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» здійснено випуск сухих будівельних сумішей з покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками для ремонту та відновлення бетонних і залізобетонних конструкцій;

– результати дисертаційної роботи використано при розробленні складів модифікованих бетонів спеціального призначення, серед яких швидкотверднучі високоміцні бетони для роботи в умовах підвищених температур до 300 °C згідно з

договором на створення науково-технічної продукції між ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та Національним університетом «Львівська політехніка»;

– показано ефективність використання високофункціональних дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для спорудження та введення в експлуатацію в короткі терміни (через 1–3 доби) фортифікаційних, захисних та інших типів конструкцій спеціального призначення, які експлуатуються в умовах дії високошвидкісного удару;

– отримані в дисертації теоретичні й методологічні результати використовуються в навчальному процесі при підготовці студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів», а також при підготовці аспірантів зі спеціальності 05.23.05 – «Будівельні матеріали та вироби» у Національному університеті «Львівська політехніка».

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота ґрунтується на матеріалах науково-дослідних робіт, виконаних автором, які ввійшли в плани науково-дослідної роботи кафедри будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка» у 2008–2018 рр. Автору належать постановка мети і завдань дисертації, виконання, оброблення, аналіз та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, узагальнення інформації, формулювання висновків, розроблення технічних умов. Здобувач брала безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих систем, високофункціональних 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.

Дисертація здобувача не містить матеріалів кандидатської дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати досліджень були представлені на конференціях та семінарах: III науково-практичному семінарі «Структура, властивості і склад бетону» (Рівне, 2003); VI, IX Міжнародних науково-практичних конференціях «Дні сучасного бетону» (Запоріжжя, 2004, 2010); IX, XII, XV International Scientific conferences «Current issues of civil and environmental engineering Rzechów – Lviv – Kosice» (Жешув, Польща, 2004, 2009, 2015); II Міжнародній конференції «Бетон і залізобетон. Шляхи розвитку» (Москва, 2005); науково-практичній конференції «Ефективність використання в бетонах сучасних добавок» (Київ, 2009); XI Міжнародній нараді з хімії та технології цементу (Москва, 2009); III Міжнародній конференції «Геодезія, архітектура та будівництво 2010» (GAC-2010) (2010, Львів); XIII, XVI International Scientific Conferences «Current Issues of Civil and Environmental Engineering» (Кошице, Словаччина, 2011, 2017); IX International Scientific Conference of Faculty of civil engineering (Кошице, Словаччина, 2012); VI Міжнародній спеціалізованій виставці «Високі технології – 2013» (Київ, 2013); Міжнародній науковій конференції

«Сучасні технології використання цеолітових туфів у промисловості» (Львів, 2014); Міжнародній науково-практичній конференції «Ефективні технологічні рішення у будівництві з використанням бетонів нового покоління» (Харків, 2015); 19 Internationale Baustofftagung (Веймар, Німеччина 2015); Міжнародній науково-практичній конференції «Наноматеріали і нанотехнології у виробництві будівельних матеріалів» (Київ, 2016); III всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (Львів, 2016); XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym» (Ченстохова, Польща, 2016); Міжнародній науково-технічній конференції «Еко-комфорт» (Львів, 2016); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 2017); VI International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete» (Брно, Чеська республіка, 2017); VI Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль, 2017); Міжнародному науково-технічному семінарі «Моделювання та оптимізація будівельних композитів» (Одеса, 2017); II Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні» (Харків, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 54 наукові праці, з них 20 статей у наукових фахових виданнях України, 7 – у виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз (Scopus, Index Copernicus, Baz Tech), та у періодичних виданнях інших держав, 3 – у інших виданнях, 3 патенти, 1 навчальний посібник (у співавторстві), 20 публікацій апробаційного характеру.

Структура та обсяг роботи. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 288 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, шести розділів та загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 432 сторінки, робота містить 50 таблиць, 124 рисунки, список використаних джерел із 306 найменувань на 31 сторінці та 18 додатків на 74 сторінках.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання досліджень, робочу гіпотезу, зазначено найважливіші положення, що отримані автором, і результати, які мають наукову новизну та практичну цінність. Вказано особистий внесок здобувача, подано відомості про апробацію результатів роботи.

У першому розділі здійснено аналітичний огляд літературних джерел, присвячених проблемам одержання надшвидкотверднучих в'язучих для високофункціональних бетонів, розглянуто питання, пов'язані з принципами модифікування високорухливих цементуючих систем на мікро- і наноструктурному рівнях, а також визначено теоретичні передумови досліджень.

У технологіях будівельного виробництва прискорення набору міцності бетону ґрунтується, як правило, на традиційних методах, зокрема використанні жорстких бетонних сумішей з низьким водоцементним відношенням, проектуванні бетонних

сумішей з підвищеною витратою портландцементу, застосуванні спеціальних цементів, добавок-прискорювачів тверднення, механоактивації цементу (Ю.М. Баженов, В.Г. Батраков, І.В. Барабаш, В.І. Гоц, Л.Й. Дворкін, С.В. Коваль, П.В. Кривенко, Т.В. Кузнецова, М.І. Нетеса, А.А. Пługін, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницький, Х.С. Соболев, В.П. Сопов, О.В. Ушеров-Маршак, Л.О. Шейніч, Р. Aitcin, J. Jasiczak, J. Malolepshy, J. Stark та ін.). У той же час для високофункціональних бетонів пріоритетною вимогою є підвищені реологічні показники бетонних сумішей – рухливість, в'язкість, сегрегація, нівелювання у густоармованих конструкціях, самовільне видалення захопленого повітря. Крім того, виробництво спеціальних цементів, зокрема лужних, безгіпсових, галогенвмісних, глиноземистих, вимагає забезпечення жорстких вимог до сировинної бази, створення спеціальних технологічних ліній помелу і зберігання, що значно збільшує їх собівартість, а також обмежує широке впровадження для виготовлення швидкотверднучих бетонів. Підвищений вміст високоалітових портландцементів у складі бетонів може спричинити збільшення деформацій усадки, а традиційні добавки-прискорювачі можуть негативно впливати як на бетони, так і арматуру, що знижує довговічність та надійність будівельних конструкцій. У зв'язку з цим, вирішення проблеми досягнення високих показників ранньої та проектної міцності, а також регламентованих експлуатаційних характеристик високофункціональних бетонів в умовах підвищеної рухливості бетонних сумішей потребує пошуку нових технічних рішень для створення ефективних надшвидкотверднучих в'язучих, що задовільняють вимоги сучасних світових тенденцій.

Інноваційним напрямом у технології швидкотверднучих портландцементних в'язучих з покращеними експлуатаційними властивостями є модифікування їх структури шляхом введення спеціально синтезованих нанорозмірних частинок (первинних наноматеріалів) або за рахунок синтезу нанометричних елементів в об'ємі матеріалу (О.А. Беличенко, В.М. Дерев'яноко, Н.В. Кондратьєва, К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, С.М. Толмачов, Л.О. Шейніч, В.І. Калашніков, В.П. Кузьміна, О.А. Кучеренко, К. Scrivener, A. Nonat, L. Czarnecki, J. Plank та ін.), при цьому зростає роль контактено-конденсаційних явищ (Р.Ф. Рунова), електроповерхневої та електрогетерогенної взаємодії (А.М. Пługін, А.А. Пługін) у процесах раннього структуроутворення будівельних композитів. Одержання швидкотверднучих портландцементів за нанотехнологією «зверху–вниз» («top–down») реалізується помелом портландцементу в присутності полімерного модифікатора з утворенням на поверхні цементних зерен суцільних структурованих нанооболонки (М.Я. Бікбау, К. Соболев) або використанням ультрадисперсного портландцементу (Ultra Fine Cement), отриманого у високоенергетичних млинах (А.К. Chatterjee). Разом з тим, ці технології потребують застосування спеціального обладнання, що підвищує собівартість готового матеріалу.

Впровадження нанотехнологічного підходу «знизу–вверх» («bottom–up») полягає в управлінні структуроутворенням при введенні первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів – оксидних (SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 та ін.) та вуглецевих модифікаторів (фулерени, одно- та багатопарові нанотрубки та ін.).

Прискорення тверднення портландцементу при введенні вуглецевих наномодифікаторів відбувається за фізичним механізмом – збільшення кількості центрів кристалізації. Однак при цьому не повністю вирішені проблеми однорідного розподілення вуглецевих наномодифікаторів у середовищі цементуючої матриці через їхню підвищену здатність до агломерації, недостатнього зчеплення нанотрубок з продуктами гідратації, а також зростання собівартості бетонів при використанні таких наномодифікаторів. У зв'язку з цим, значний практичний інтерес представляє модифікування портландцементних систем реакційними наномодифікаторами (нано-, мікрокремнезем, С-S-N наночастинки), які, крім ефекту мікронаповнювача, забезпечують утворення додаткової кількості гідросилікатів кальцію в структурі цементної матриці як основних носіїв, що визначають експлуатаційні властивості будівельних композитів.

Для реалізації завдання підвищення надійності та довговічності конструкцій необхідно враховувати сумісну дію деформування і тріщиноутворення композиційних матеріалів на основі високорухливих цементуючих систем, оцінити процеси розвитку та поширення тріщин з метою забезпечення тріщиностійкості (В.М. Вировой, Є.О. Гузєєв, Д.М. Коротких, С.М. Леонович, С.Й. Солодкий). Принцип рецептурно-технологічної досконалості високофункціональних бетонів полягає у багаторівневому керуванні структуроутворенням з поетапним переходом до нижчого структурного рівня. Найефективнішим методом підвищення тріщиностійкості на макро- та мезорівні є гальмування тріщин структурними елементами, зокрема в'язкопластичними компонентами, дисперсними армувальними волокнами – сталевими, поліпропіленовими, скляними, базальтовими (Ю.М. Баженов, В.М. Дерев'янка, О.Ю. Дорошенко, А.В. Мішутін, Р. К. Mehta, П. Пейроу та ін.), що дає змогу не тільки підвищити роботу тріщиноутворення, але й принципово змінити умови розподілення енергії та концентрації напружень при дії на матеріал зовнішніх механічних впливів.

Аналіз відомих закономірностей синтезу ранньої міцності, формування малodefектної структури будівельних матеріалів, а також закономірностей розвитку тріщин у бетонах дає підстави сформулювати наукову гіпотезу про доцільність багаторівневого модифікування структури композиту нанодисперсними мінеральними добавками у поєднанні з високоредукуючими пластифікаторами полікарбосилатного типу та дисперсними волокнами для розроблення надшвидкотверднучих цементуючих систем, що створює можливість формування щільної, малodefектної структури на ранніх стадіях та одержання високофункціональних бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями на їх основі.

У другому розділі обґрунтовано вибір напрямів досліджень для розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, а також високофункціональних бетонів на їх основі, наведені методологічні принципи вибору вихідних матеріалів.

Для досягнення мети та вирішення поставлених завдань розроблена загальна блок-сема досліджень як база прийнятого в роботі організаційно-методологічного підходу.

Формування наноструктур за типом «знизу–вверх» застосовано для розроблення надшвидкотверднучих цементуючих систем на основі портландцементів ПЦ І-500Р-Н із використанням інноваційного наномодифікатора Master X-SEED згідно з концепцією Crystal Speed Hardening, що представляє суспензію колоїдних частинок гідросилікатів кальцію у комплексі з суперпластифікатором на основі ефіру полікарбоксилату з наноспроекованими ланцюгами Master Glenium ACE 430 (PCE). Нанотехнологічний підхід «зверху–вниз» застосовано для розроблення наномодифікованої надшвидкотверднучої цементуючої системи ПЦ ІІ/А-Q, яка містить мінеральні добавки (високоактивний метакаолін ТзОВ «Мета Д», мікрокремнезем Elkem Microsilica Grade 940-U, нанодисперсний кремнезем (аеросил А-380)), а також суперпластифікатор PCE, луговмісний активатор натрію сульфат.

У третьому розділі на основі аналізу закономірностей синтезу ранньої міцності штучного каменю обґрунтовано принципи наномодифікування процесів структуроутворення високорухливих портландцементних в'язучих, а також теоретичні основи розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем.

Механізми наномодифікування ґрунтуються на розмірному ефекті нанодисперсних частинок, зумовленому особливістю енергетичного стану поверхневих атомів, що визначає надлишок поверхневої енергії та зміну властивостей у системі. За результатами комплексної оцінки дисперсності мінеральних полідисперсних компонентів встановлено зростання ролі частинок нанометричного рівня у формуванні міжфазної поверхні та властивостей порошкоподібних матеріалів (табл. 1).

Таблиця 1 – Характеристика дисперсних компонентів

Матеріал	$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	$K_{\text{п}}$, мкм ⁻¹	$K_{\text{д max}}$, мкм ⁻¹ ·об.%	$D_{\text{Кдmax}}$, мкм	N , од. в 1 м ³
ПЦ І–500Р-Н	312	2,07	14,6	0,41	5,19	0,24	до $2 \cdot 10^{13}$
Зола-винесення	450	1,09	8,71	0,69	10,1	0,55	до $2 \cdot 10^{15}$
Високоактивний метакаолін	1300	1,44	10,3	0,58	15,8	0,63	до $8 \cdot 10^{13}$
Мікрокремнезем	15000	0,07	0,15	40,00	531,8	0,08	до $3 \cdot 10^{20}$
Аеросил А-380	380000	0,006	0,008	740,00	18518,0	0,008	до $2 \cdot 10^{24}$

Коефіцієнт поверхневої активності $K_{\text{п}}$ з переходом від мікрогетерогенної системи (портландцемент ПЦ І-500Р-Н з ефективним діаметром $D_{50}=19,42$ мкм) до ультрамікрогетерогенних систем (мікрокремнезем, $D_{50}=0,15$ мкм та аеросил, $D_{50}=0,07$ мкм) різко зростає від $0,31$ мкм⁻¹ до $40,0$ мкм⁻¹ у випадку мікрокремнезему та до $740,0$ мкм⁻¹ для аеросилу. Для комплексного оцінювання дисперсності полідисперсних систем згідно з методологією, розробленою під керівництвом Саницького М.А., визначено диференційний коефіцієнт поверхневої активності $K_{\text{д}}$ (добуток коефіцієнта поверхневої активності частинок на їх вміст), який дає змогу

реалізувати феноменологічний підхід до формування міжфазної поверхні і враховує ступінь внеску окремих фракцій у загальну питому поверхню. На основі результатів гранулометричного розподілення частинок та їхньої поверхневої активності ідентифіковано істотний внесок незначної кількості частинок нанорозмірного масштабу в розвиток сумарної питомої поверхні полідисперсних систем.

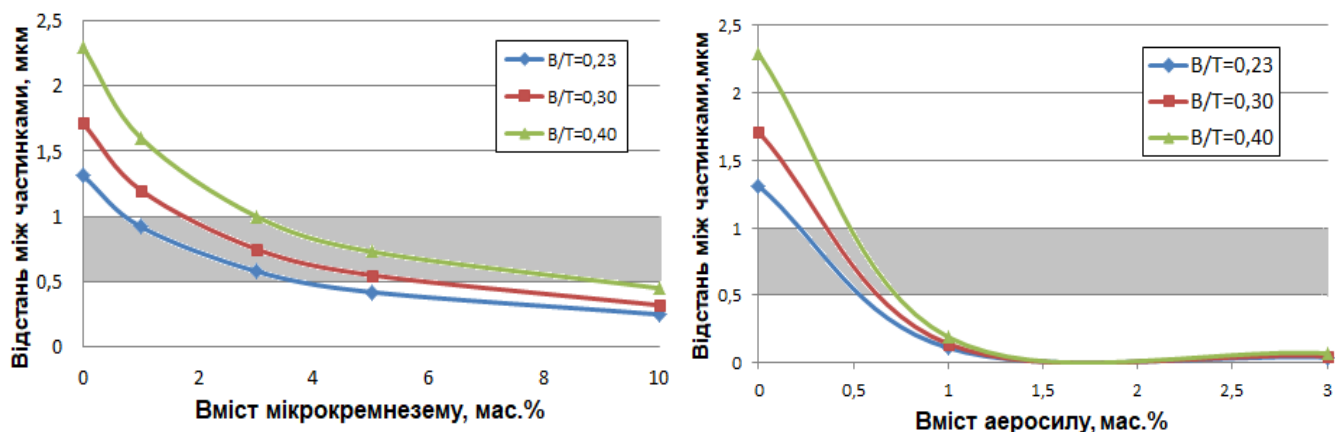
При підвищенні дисперсності зростає кількість частинок в об'ємі (N), що призводить до збільшення сил взаємодії в таких системах, утворення міцнішої просторової структури, спричиняє значне зростання в'язкості та кількості води замішування для одержання ізорухливих систем. Водопотреба добавок для забезпечення консистенції тіста, що відповідає нормальній густоті, зростає із збільшенням питомої поверхні і становить для метакаоліну – 67%, мікрокремнезему – 94% та аеросилу – 123%. Підвищення ефективності наномодифікованих цементуючих систем забезпечується введенням полікарбонатних суперпластифікаторів з наноспроєктованими ланцюгами, які за рахунок адсорбції на нанорозмірних елементах зумовлюють зміну молекулярної природи поверхні частинок із зниженням в'язкості систем у 2,7–5,5 рази. Частинки нанодисперсних фракцій у складі цементуючих систем сприяють суттєвому підвищенню ефективності дії суперпластифікаторів, що визначається збільшенням показників коефіцієнта ефективності з 0,62 Па·с/мас.% для ПЦ І-500Р-Н до 0,86 та 1,17 Па·с/мас.% при введенні мікрокремнезему та аеросилу відповідно та забезпечує зниження вмісту РСЕ для одержання рівнорухливих сумішей.

Реактивні нанодобавки, що містять ультра- та нанодисперсні частинки SiO_2 , крім фізичного моделювання міжзернового простору, забезпечують швидку хімічну взаємодію з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням додаткової кількості гідросилікатних фаз С-S-H(I) у початковий період тверднення. Методом рентгенофазового аналізу підтверджено прискорення пуцоланової реакції в системі гідроксид кальцію–нанокремнезем (аеросил) з утворенням додатково 1,2...2,0 мас.% нанодисперсного С-S-H гелю ($\text{Ca}/\text{Si}<1,5$) в міжзерновому просторі через 1 добу тверднення.

Основні кінетичні характеристики процесу зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з вапняного розчину мінеральними добавками свідчать про зміну механізму взаємодії в присутності нанорозмірних частинок, що характеризується більшою швидкістю реакції, порівняно з інтенсивністю надходження речовин, що реагують, і визначається поверхнею розділу фаз. Константа швидкості пуцоланової реакції у випадку аеросилу ($k=156,5$) зростає в 1,5 рази порівняно з мікрокремнеземом ($k=101,4$) та у 15,1 раз – з золою-винесення ($k=10,3$). Через 2 доби кількість гідроксиду кальцію, зв'язаного із вапняного розчину добавками мікрокремнезему та аеросилу, становить відповідно 62,2 та 111,8 мг/г. Оцінкою пуцолановості мікрокремнезему фізико-механічним методом згідно з EN 450-1:2009, що передбачає визначення коефіцієнту пуцолановості через 28 та 90 діб тверднення цементно-піщаних розчинів з мінеральними добавками, встановлено його відповідність вимогам стандарту через 2 доби тверднення.

Проєктування матриці високофункціонального бетону пов'язане з досягненням найщільнішого упакування частинок компонентів на початковій стадії. Фізичне моделювання високорухливих систем із введенням полікарбонатного

суперпластифікатора, ультрадисперсних мінеральних добавок дає змогу оптимізувати міжзерновий простір цементної матриці за критерієм збільшення вмісту твердої фази, зменшення відстані між частинками та збільшення щільності системи. У діапазоні водотвердого відношення $V/T=0,25-0,40$ початкова усереднена відстань між частинками на рівні $0,5-1,0$ мкм забезпечується при дозуванні мікрокремнезему $3-5$ мас.%, або $0,5-0,7\%$ аеросилу, тобто нанорозмірні частинки більшою мірою сприяють заповненню міжпорового простору з утворенням нанодисперсних C-S-H фаз при реалізації поверхневих контакт-конденсаційних явищ (рис. 1).



а

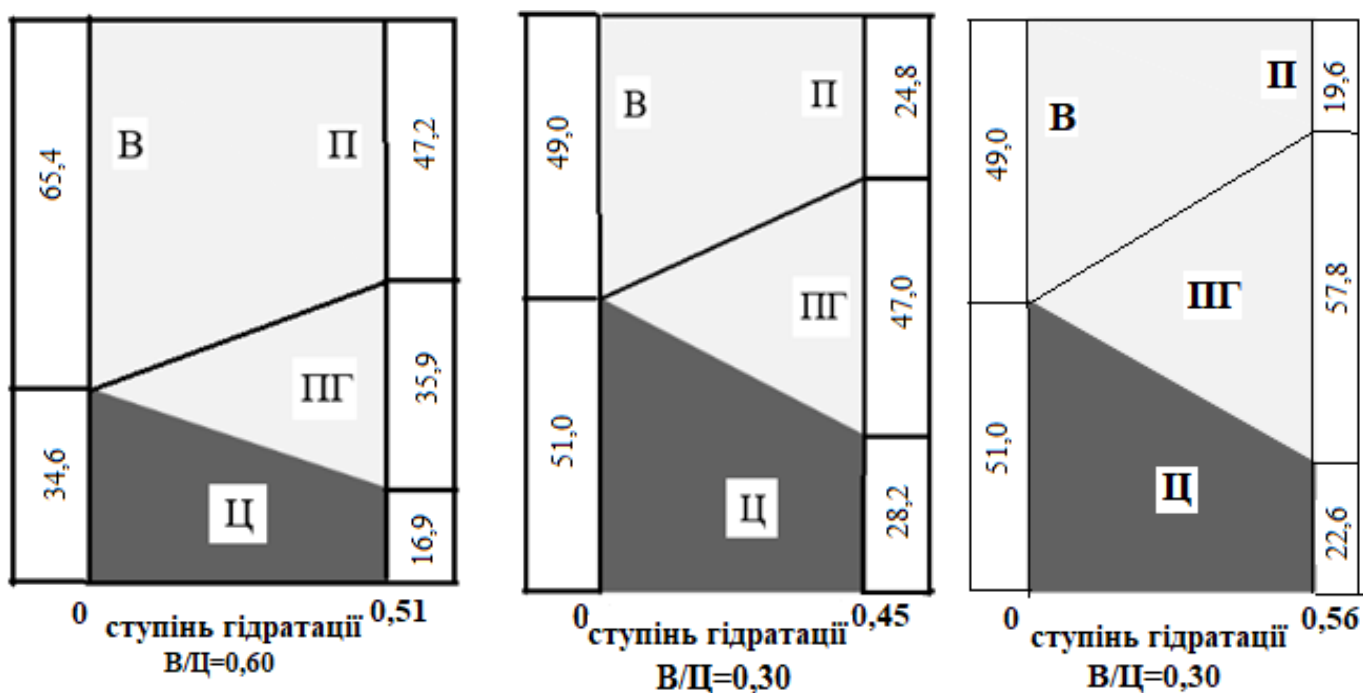
б

Рисунок 1 – Розрахункова початкова відстань між частинками в цементному тісті з добавками мікрокремнезему (а) та нанокремнезему (б)

Визначальний вплив на формування механічних властивостей портландцементних систем справляє як початковий дизайн гранулометричного складу, водоцементне відношення, так і ступінь гідратації. Ефект наномодифікування у цьому випадку пов'язаний із зростанням вмісту твердої фази, що пришвидшує досягнення пересичення рідкої фази з утворенням нанорозмірних продуктів та збільшення ступеня гідратації. Аналіз діаграм об'ємного співвідношення фаз високорухливих портландцементних систем (розплив циліндра Сутгарда $R_C=300-320$ мм) у початковий термін та через 1 добу тверднення, одержаних на основі моделі гідратації за Powers–Acker–Hansen, а також даних рентгенофазового аналізу, свідчить (рис. 2), що для цементного каменю на основі ПЦ I-500P-H через 1 добу гідратації ($V/C=0,60$, ступінь гідратації 51%) об'єм капілярних пор становить 47,2%. Високий водоредукуючий ефект полікарбоксилатних суперпластифікаторів ($V/C=0,30$, ступінь гідратації 45%) забезпечує зменшення об'єму капілярних пор до 24,8%.

Для наномодифікованого каменю ($V/C=0,30$, ступінь гідратації 56%) вільний об'єм знижується ще більше – до 19,6%. При цьому міцність наномодифікованого каменю зростає через 12-24 год у 1,7–2,4 рази порівняно з каменем на основі ПЦ I-500P-H, модифікованим PCE, із забезпеченням показників питомої міцності $R_{c1}/R_{c28}=0,61$ і $R_{c2}/R_{c28}=0,83$. Згідно даних диференційно-термічного аналізу кількість

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ знижується на 14,2% порівняно з каменем на основі ПЦ I-500P-H за рахунок формування низькоосновних гідросилікатів кальцію, які вносять визначальний вклад у зростання міцності цементного каменю на основі наномодифікованих систем.



а

б

в

Ц – негідратований портландцемент, В – вода, ПГ – продукти гідратації, П – поровий простір

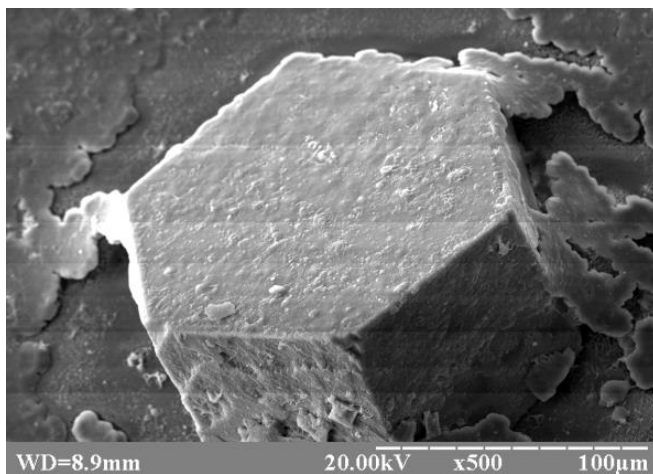
Рисунок 2 – Зміна об'єму фаз високорухливих цементних систем через 1 добу гідратації: ПЦ I-500P-H (а); ПЦ I-500P-H+PCE (б); наномодифікована цементна система (в)

Введення наномодифікаторів значною мірою дає змогу регулювати процеси гідратації портландцементу на стадії зародкоутворення. Аналіз термодинамічних кривих портландцементних систем з модифікаторами на основі нанорозмірних частинок C-S-H та аеросилу свідчить про прискорення гідратаційних процесів, що виявляється у зміщенні температурного максимуму з 8 год для ПЦ I-500P-H до 5,5–6,5 год за рахунок реалізації ефекту нуклеації з швидшим формуванням наномасштабних гідросилікатів C-S-H(I).

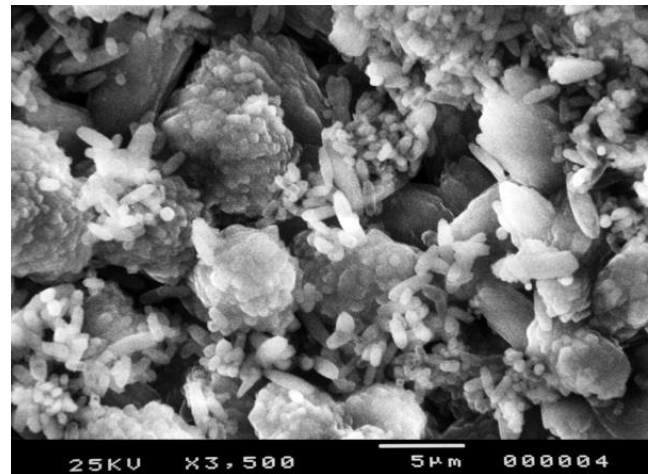
Механізм наномодифікування добавками полікарбоксилатів зумовлений їх високою поверхневою активністю ($g = -d\sigma/dc = 0,9$ Дж·м/моль), яка визначається адсорбційною здатністю на межі розділу фаз. Аналіз кривих адсорбції показав, що площа, яку займає одна молекула полікарбоксилатного естеру в насиченому адсорбційному шарі на поверхні цементних частинок, становить $0,69 \text{ nm}^2$ і на порядок перевищує площу молекули H_2O ; це спричиняє вивільнення адсорбційної та іммобілізованої води, збільшення об'єму дисперсійного середовища і зростання пластифікуючого ефекту. Результати визначення ζ -потенціалу свідчать, що при

введенні модифікаторів на основі полікарбоксилатів не тільки компенсується поверхневий потенціал, але й створюється надлишковий заряд, спричиняючи перебудову подвійного електричного шару та змінюючи ζ -потенціал портландцементної системи на від'ємний ($-13\dots-17$ мВ), при цьому цементна система стабілізується силами електростатичного відштовхування і визначає зростання ролі електроповерхневих взаємодій у структуроутворенні цементуючих систем.

Дослідженнями монокристалів портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вирощених методом зустрічної дифузії в присутності добавок-модифікаторів, зокрема суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу, встановлено зростання дисперсності кристалів та зміну їх морфології. Так, монокристали портландиту, вирощені у водному середовищі без добавок, характеризуються гексагональною формою з чітким ограненням висотою 50–60 мкм (рис. 3, а). Мономолекулярні адсорбційні шари РСЕ товщиною близько 16 нм з високою поверхневою активністю блокують ріст активних граней монокристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що викликає збільшення їх дисперсності, при цьому висота кристалів не перевищує 2–4 мкм. При введенні комплексного наномодифікатора РСЕ+Х-SEED розмір окремих кристалів становить 2–3 мкм (рис. 3, б). В обмеженому просторі тверднучої цементуючої системи за підвищеної іонної сили порового розчину розмір кристалів зменшується ще більше. Утворення дрібнодисперсних кристалів портландиту забезпечує позитивний вплив на синтез міцності наномодифікованого каменю за рахунок збільшення кількості та площі контактів між частинками та частки дисперсійної складової міжмолекулярних сил взаємодії, які виникають на незначній віддалі.



а



б

Рисунок 3 – Мікроструктура монокристалів портландиту, вирощених у водному середовищі без добавок (а) та з добавками РСЕ + Х-SEED (б)

На основі узагальнень отриманих результатів розроблено принципи наномодифікування високорухливих цементуючих систем з одержанням надшвидкотверднучого штучного каменю з необхідними властивостями, які полягають у:

– моделюванні фізичного та енергетичного стану цементуючих систем, рівномірному розподіленні частинок по об'єму матриці, заповненні простору між частинками цементу ультра- та нанодисперсними частинками зі зменшенням початкової відстані між реагуючими поверхнями, які є центрами кристалізації продуктів гідратації;

– прискоренні процесів гідратації з рівномірним розподіленням гідратів у міжзерновому просторі за рахунок введення готових центрів кристалізації за гетерогенним механізмом зародкоутворення при реалізації напрямку формування мікроструктури «знизу–вгору»;

– збільшенні за рахунок ранніх пуцоланових реакцій кількості гідросилікатів кальцію типу C-S-H(I), які є зв'язною матрицею і в значній мірі визначають макровластивості матеріалу;

– направленому формуванні структури кристалогідратів у ранній період тверднення в напрямку збільшення їхньої дисперсності за рахунок адсорбційного модифікування, що сприяє кольматації міжзернового простору та підвищенню міцності.

У четвертому розділі наведено результати розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, дослідження їх фізико-механічних властивостей та особливостей процесів гідратації.

Надшвидкотверднучі цементуючі системи за типом процесів формування наноструктур «знизу–вгору», модифіковані на нанорівні активними наночастинками гідросилікатів кальцію C-S-H з питомою поверхнею $S_{\text{шт}}=180 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод ВЕТ), характеризуються значним прискоренням процесів гідратації алітової фази та утворенням гідросилікатів кальцію в ранній період (6–12 год) на додаткових центрах кристалізації в поровому просторі, які зшивають окремі частинки і прискорюють формування ранньої міцності.

Випробуваннями портландцементної композиції на основі портландцементу ПЦ І 500Р-Н, модифікованого суперпластифікатором полікарбоксилатного типу та C-S-H наночастинками, згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що для суміші при РК=115 мм за рахунок значного водоредукуючого ефекту ($\Delta\text{В}/\text{Ц}=33,3\%$) досягається висока рання міцність, при цьому показники питомої міцності через 1 та 2 доби становлять відповідно $R_{c1}/R_{c28}=0,58$, $R_{c2}/R_{c28}=0,75$; через 28 діб тверднення досягається міцність $R_{c28}=60,6 \text{ МПа}$ (рис. 4, а), тобто дана наномодифікована портландцементна композиція істотно перевищує кінетику тверднення портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ І-500Р-Н ($\text{В}/\text{Ц}=0,39$; РК=110 мм) та відповідає вимогам, що ставлять до надшвидкотверднучих високоміцних цементів.

Ефективність розробленої композиції підтверджена випробуваннями згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 ($\text{В}/\text{Ц}=0,5$). При цьому забезпечується суттєвіший пластифікуючий ефект (РК=320 мм, $\Delta\text{РК}=64,1\%$), а також високі показники ранньої ($R_{c2}=30,1 \text{ МПа}$) та стандартної ($R_{c28}=52,8 \text{ МПа}$) міцностей з досягненням необхідної швидкості тверднення ($R_{c2}/R_{c28}=0,57$), що відповідає вимогам щодо пластифікованих високоміцних портландцементів з високою міцністю в ранньому віці – клас за міцністю 52,5R (рис. 4, б).

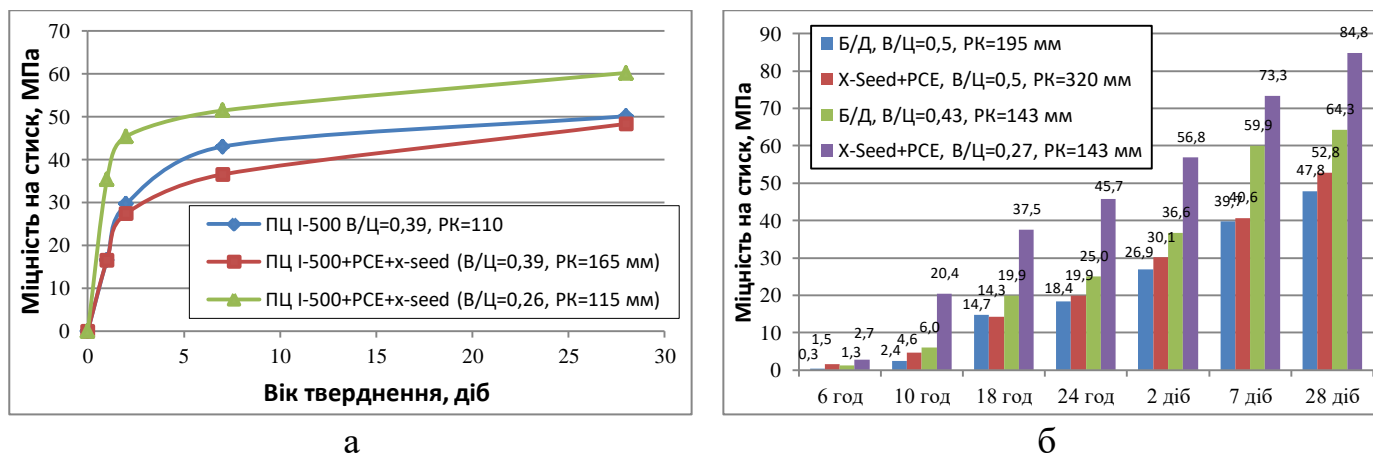
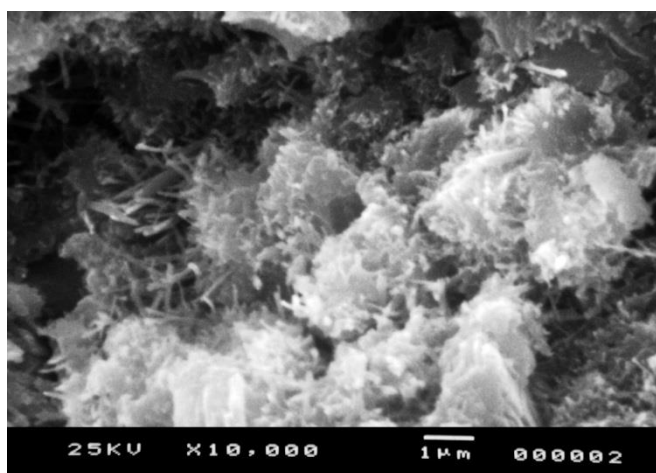
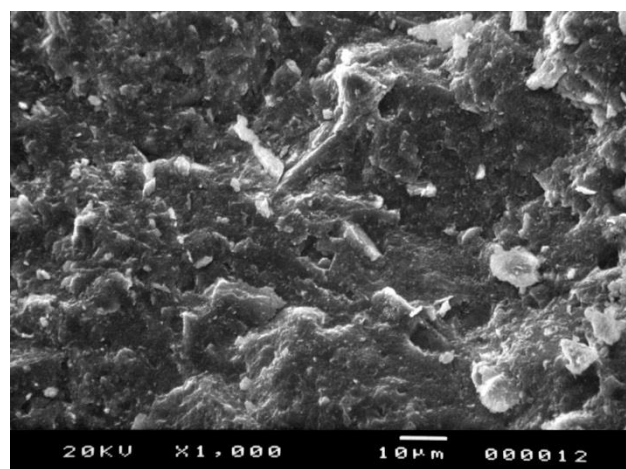


Рисунок 4 – Міцність на стиск наномодифікованих цементуючих композицій згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (а) та ДСТУ EN 196–1:2007 (б)

Згідно з даними рентгенофазового аналізу ступінь гідратації наномодифікованої цементуючої системи через 1 добу становить 56%, тоді як ПЦ І-500 Р – 51%. У ранній період тверднення наномодифікованої надшвидкотверднучої системи відбувається інтенсивніше утворення низькоосновних гідросилікатів С-S-H(I) волокнистої структури, що сприяє зшиванню зерен у міжзерновому просторі (рис. 5, а), а з віком тверднення сприяє формуванню однорідної щільної мікроструктури каменю (рис. 5, б).



а



б

Рисунок 5 – Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої цементуючої системи, гідратованої: а – 1 добу; б – 28 діб

Методом експериментально-статистичного моделювання відповідно до плану двофакторного тривірневого експерименту на основі ізопараметричних діаграм (рис. 6, а) оптимізовано склад наномодифікованої цементуючої системи ПЦ І-500Р-Н – метакаолін – мікрокремнезем – аеросил – суперпластифікатор полікарбоксилатного типу PCE – натрію сульфат (за вмістом основних компонентів – СЕМ П/А-Q ДСТУ Б EN 197-1:2015), одержаної за принципом «зверху – вниз» шляхом механічної та лужної активації.

Наномодифікована цементуюча система СЕМ II/A-Q характеризується ранньою міцністю $R_{c1}=25,9$ МПа та стандартною міцністю $R_{c28}=55,5$ МПа (ДСТУ EN 196-1:2007) із забезпеченням пластифікуючого ефекту ($\Delta PK=85\%$) (рис. 6, б). За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту міцність СЕМ II/A-Q через 28 діб досягає 66,9 МПа. Наномодифікована портландцементна система СЕМ II/A-Q характеризується високими темпами набору ранньої міцності ($R_{c1}/R_{c28}=56,2\%$; $R_{c2}/R_{c28}=63,5\%$), а за показниками стандартної міцності належить до надшвидкотверднучих та високоміцних.

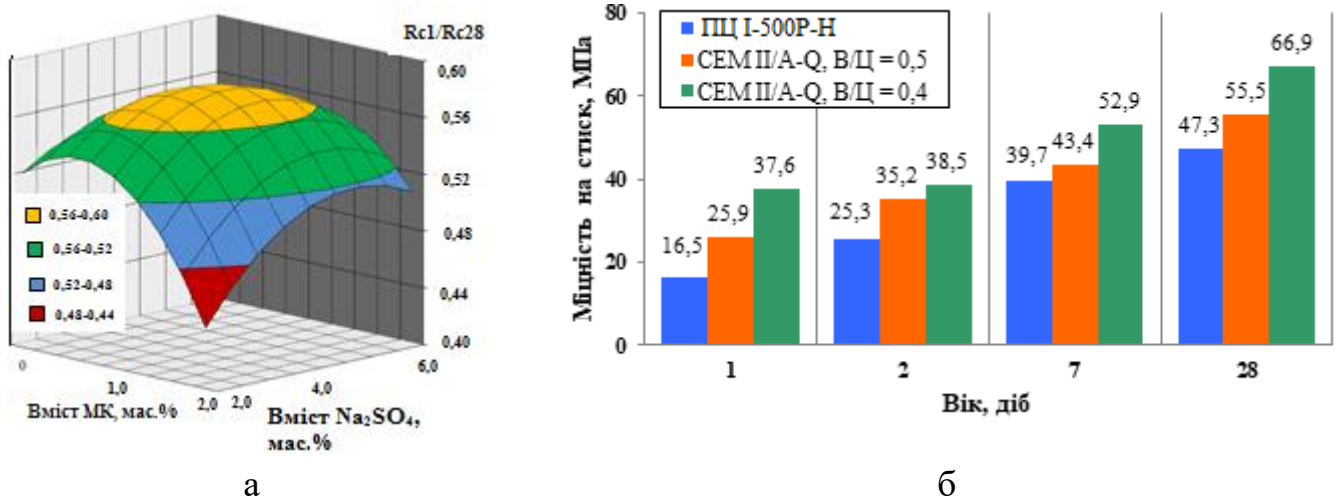


Рисунок 6 – Ізопараметричні поверхні питомої міцності R_{c1}/R_{c28} (а) та міцність на стиск (б) наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем СЕМ II/A-Q

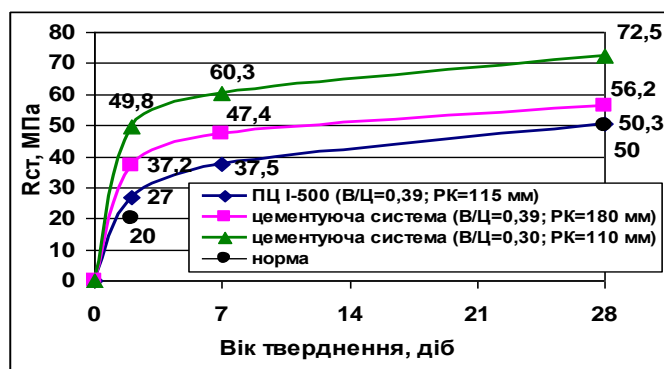
Результати рентгенофазового аналізу наномодифікованої цементуючої системи свідчать про прискорення гідратаційних процесів на ранніх термінах із зростанням кількості AF_t -фаз та зменшенням кількості гідроксиду кальцію. Процеси раннього структуроутворення СЕМ II/A-Q супроводжуються зростанням показника рН рідкої фази від 11,8 до 12,3 за рахунок утворення гідроксиду натрію в результаті протікання реакції між $Ca(OH)_2$ і Na_2SO_4 в присутності високоактивного метакаоліну, що спричиняє лужну активацію портландцементу і сприяє активній взаємодії з гідроксидом кальцію з утворенням додаткової кількості продуктів гідратації, при цьому гідросилікати кальцію характеризуються вищим ступенем поліконденсації силіційкисневих аніонів, що визначає зростання ранньої міцності затверділого цементного каменю.

Згідно з даними лазерної гранулометрії механоактивованого портландцементу ПЦ I-500P-H із зростанням питомої поверхні з 310 до 640 m^2/kg збільшується вміст частинок, менших за 1 μm , у 2,7 рази для портландцементу з 640 m^2/kg , а максимум диференційного коефіцієнта поверхневої активності підвищується до 9,9 $\mu m^{-1} \cdot об. \%$. Наявність ультрадисперсних частинок зумовлює зростання як ранньої міцності активованого цементу через 12 год в 3,8 рази, так і стандартної міцності на 15,9% порівняно з ПЦ I-500P-H. Результати калориметричного вивчення гідратації ультрадисперсного портландцементу свідчать про зростання показників швидкості та повноти тепловиділення, при цьому істотно збільшується значення першого

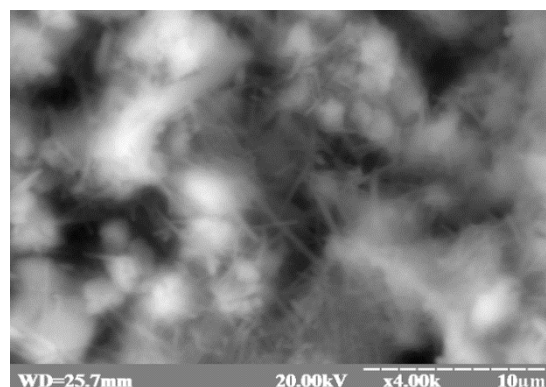
екзоефекту внаслідок інтенсифікації взаємодії на поверхнях розділу «тверде-рідина» з суттєвим зниженням тривалості індукційного періоду. Зростання значень теплоти гідратації протягом 24 год (262 Дж/г) та 48 год (326 Дж/г) свідчить про повніше проходження гідратаційних процесів та їх інтенсифікацію з утворенням складних гідратів типу еtringіту і зростанням вмісту С-S-N фаз. Показано, що підвищення питомої поверхні спричиняє суттєве збільшення водопотреби і визначає необхідність використання високоефективних суперпластифікаторів для механоактивованих в'язучих. Випробуваннями тонкомелених цементів, модифікованих полікарбоксилатним суперпластифікатором, з високорухливих сумішей (РК=170-180 мм) встановлено зростання ранньої міцності в 1,6-2,0 рази у віці до 1 доби та на 20-25% через 28 діб порівняно з механоактивованим портландцементом.

Надшвидкотверднучі цементуючі системи багаторівневої будови одержано у результаті замішування колоїдною системою вода-вуглецеві нанотрубки, стабілізованою полікарбоксилатним суперпластифікатором. Міцність каменю, модифікованого на нанорівні вуглецевими нанотрубками, з високорухливого тіста (РЦ=250–300 мм) через 1 добу тверднення перевищує міцність каменю на основі ПЦ I-500P-N в 10,5 рази та характеризується швидким наростанням міцності $R_{c2}/R_{c28}=0,81$ при значному водовідділенні. Дослідженнями цементуючих систем, модифікованих нанодобавками, одержаних за технологією «синергія» шляхом сумісного змішування ультрадисперсних мінеральних добавок метаколіну, мікрокремнезему з вуглецевими нанотрубками, встановлено, що дані системи характеризуються підвищеною седиментаційною стійкістю та інтенсивним набором ранньої міцності в умовах високої рухливості (РЦ=300–350 мм, $R_{c2}/R_{c28}=0,73-0,76$).

Результати випробувань оптимізованої високорухливої цементуючої системи «ПЦ I-500 – сульфо-алюмінатна мінеральна добавка – вапняковий мікронаповнювач – суперпластифікатор полікарбоксилатного типу – прискорювачі тверднення» (РК=180 мм ДСТУ Б В.2.7-189) свідчать про зростання в 1,4 рази ранньої міцності та приріст міцності на стиск через 28 діб тверднення на 12% (рис. 7, а). За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta V/\Pi=23,1\%$, РК=110 мм) забезпечуються високі значення ранньої ($R_{c2}/R_{c28}=0,69$) та стандартної ($R_{c28}=72,5$ МПа) міцностей (технічний ефект).



а



б

Рисунок 7 – Міцність на стиск цементуючої системи (а) та мікροструктура каменю модельної системи через 28 діб тверднення (б)

Методом рентгенофазового аналізу підтверджено, що процеси структуроутворення модельних систем на основі $\text{Ca}(\text{OH})_2$, двоводного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, метакаоліну та вапняку визначаються утворенням еtringіту та гексагональних гідроалюмінатів кальцію. Згідно з даними растрової електронної мікроскопії модельних систем, характерним є утворення дрібнокристалічного еtringіту за рахунок взаємодії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з компонентами сульфо-алюмінатної добавки, через 28 діб тверднення розмір кристалів еtringіту не перевищує 3-5 мкм (рис. 7, б). При цьому забезпечується рівномірніший розподіл твердої фази в об'ємі тверднущої системи, що сприяє збільшенню кількості контактів, ущільненню структури з перерозподілом пористості. Так, загальна пористість каменю на основі наномодифікованої цементуючої системи порівняно з каменем на основі ПЦ І-500Р-Н зменшується від 36,5 до 26,7%, зокрема відкрита – від 14,7 до 4,3%.

Армування дисперсними волокнами наномодифікованих цементуючих систем створює додатковий резерв підвищення міцності як на стиск, так і на згин. Введення дисперсних волокон забезпечує зростання ранньої міцності цементуючої системи в 1,3 рази, а міцності через 28 діб – на 37,9% порівняно з портландцементом ПЦ І-500Р-Н (рис. 8, а). За міцнісними показниками наномодифікована дисперсно-армована цементуюча система відповідає вимогам, що ставлять до швидкотверднущих ($R_{c2}/R_{c28}=0,51$) високоміцних ($R_{c28}>60$ МПа) в'язучих.

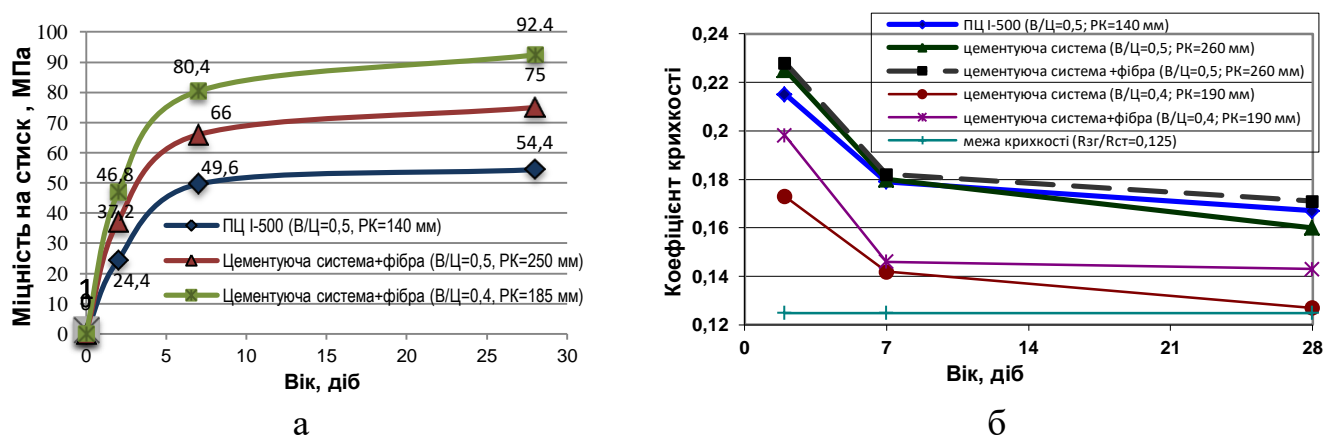


Рисунок 8 – Міцність на стиск (а) та коефіцієнт тріщиностійкості (б) цементуючих систем

Енергетично активні ультрадисперсні частинки у складі мінеральної добавки на основі метакаоліну взаємодіють з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з отриманням додаткової кількості субмікроармувальних гідросилікатних і гідросульфоалюмінатних фаз голчастого та волокнистого габітусів на ранніх стадіях гідратації, що за рахунок явища «самоармування» на мікрорівні забезпечує зростання коефіцієнта тріщиностійкості порівняно з ПЦ І-500Р-Н на 10% (рис. 8, б). Дисперсне модифікування самоармованої цементуючої системи базальтовою фіброю забезпечує зростання коефіцієнта тріщиностійкості високоміцного дрібнозернистого бетону через 28 діб від 0,163 до 0,171 порівняно з портландцементом ПЦ І-500Р-Н.

Комплекс проведених досліджень дав змогу обґрунтувати одержання наномодифікованих надшвидкотверднущих портландцементних систем за рахунок

модифікування ультрадисперсними мінеральними компонентами та полікарбосилатним суперпластифікатором нової генерації для направленої формування фазового складу та мікроструктури штучного каменю.

П'ятий розділ присвячено розробленню високофункціональних бетонів багаторівневої структури на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів різного функціонального призначення, проектуванню їх складів та вивченню будівельно-технічних властивостей.

Проектування високофункціональних бетонів на основі розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем ґрунтується на забезпеченні необхідних технологічних властивостей бетонних сумішей, а також фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей затверділого бетону. За технологічними критеріями спроектовані бетонні суміші на основі наномодифікованих цементних композицій за технологією «знизу–вверх» СЕМ II/A-Q відповідають марці за легковкладальністю Р4-Р5 згідно з ДСТУ Б В 2.7-176-2008 із забезпеченням водоредукуючого ефекту $\Delta V/\Omega=16,5\%$, показники водота розчинівідділення сумішей відповідають вимогам щодо розшаровуваності згідно з ДСТУ Б В 2.7-96-2000. Збереження заданої марки за легковкладальністю наномодифікованих бетонних сумішей забезпечується протягом 2 год. За критерієм міцності в ранньому віці встановлено, що даний показник бетонів на основі СЕМ II/A-Q збільшується в 3,5 рази ($f_{cm1}=23,0$ МПа), при цьому стандартна міцність зростає в 1,8 рази ($f_{cm28}=59,6$ МПа) порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500P-H (рис. 9). За показником питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54$ бетони на основі СЕМ II/A-Q характеризуються швидким наростанням міцності.

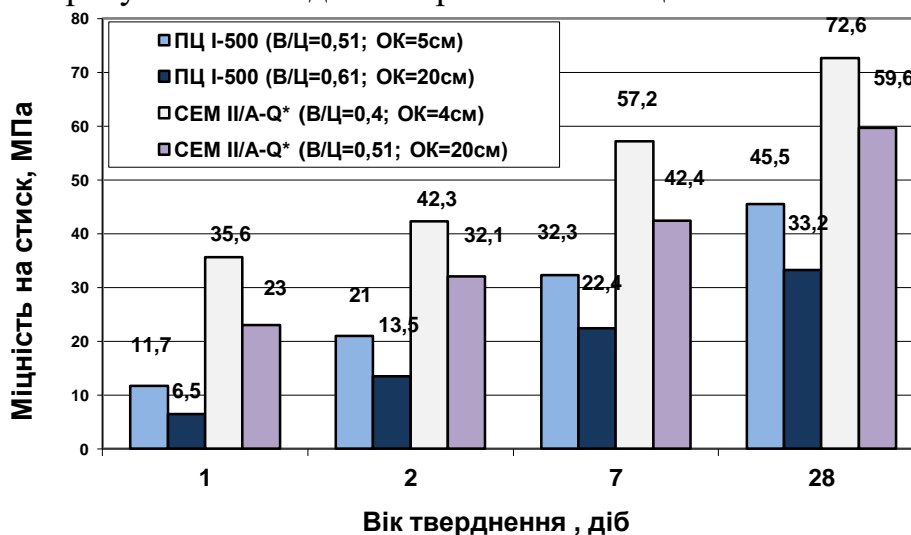


Рисунок 9 – Міцність високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем СЕМ II/A-Q

Бетони на основі наномодифікованої надшвидкотверднучої цементної композиції, яка містить комплексну добавку на основі РСЕ та нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію, (марка бетонної суміші за легковкладальністю Р5) характеризуються міцністю на стиск через 6 і 12 год 7,8–11,8 і 24,5–39,4 МПа відповідно (рис. 10). За критеріями питомої та проектної міцності розроблені бетони

на основі наномодифікованих цементуючих систем належать до високофункціональних (С35/45–С55/67) з швидким наростанням міцності (показники питомої міцності становлять $f_{cm1}/f_{cm28}=0,46-0,48$ та $f_{cm2}/f_{cm28}=0,63-0,72$).

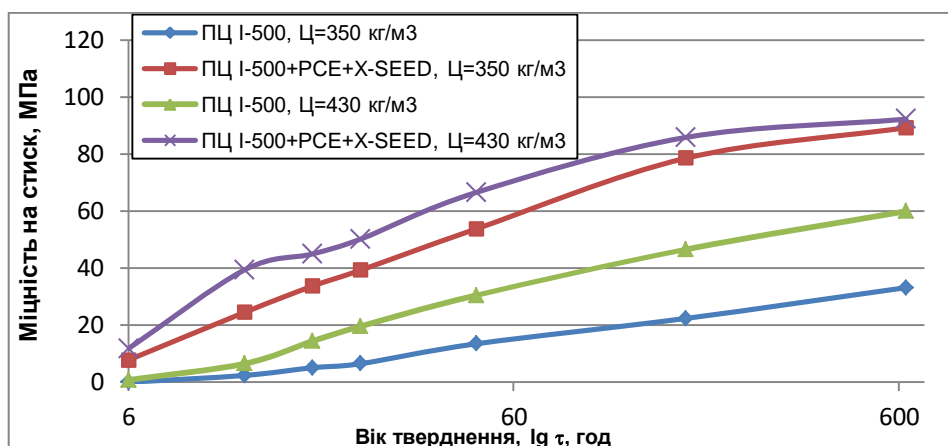


Рисунок 10 – Міцність високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем ПЦ I-500P-H+PCE+X-SEED

Підвищені будівельно-технічні показники високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем у ранньому віці забезпечуються за рахунок швидкого формування структури цементуючої матриці. Так, через 1 добу тверднення такі бетони характеризуються середньою густиною 2420-2430 кг/м³, водопоглинанням за масою 2,3–3,1 мас.%, показником середнього розміру пор 1,3–2,1, підвищеними значеннями корозійної стійкості ($K_{зr}=0,84-0,90$), деформаціями усадки 0,10–0,15 мм/м. За показниками деформативних показників через 1 добу – призмовою міцністю 36–37 МПа, модулем пружності 33,7–35,4 ГПа – високофункціональні бетони відповідають нормативним значенням для бетонів класу С32/40, що дозволяє проводити раннє навантаження будівельних конструкцій на основі таких бетонів.

Результати розподілення повітряних пор у бетоні на основі ПЦ I-500P-H свідчать про зосередження пустот навколо зерен крупного заповнювача (рис. 11, а), що вказує на дефектність перехідної зони та слабе зчеплення цементного каменю з щебенем. Для бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характерне формування щільної контактної зони між крупним заповнювачем та цементним каменем із загальним вмістом повітряних пор 0,4% та відсутністю повітряних пор розміром понад 65 мкм (рис. 11, б), що визначає конструкційний потенціал та довговічність композиту.

Ефективність застосування розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем підтверджена результатами досліджень будівельно-технічних властивостей бетонів на їх основі (табл. 2). Середня густина бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем становить 2420–2430 кг/м³, водопоглинання за масою – 1,7–2,1 мас.%, марка за водонепроникністю W18–W20, морозостійкістю F300–F400. Висока щільність розроблених бетонів зумовлює високу стійкість до впливу середовищ класів ХС4 та ХА3 ($K_{C6}=1,2-1,3$).

Таблиця 2 – Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих високофункціональних бетонів

Показник	Одиниці вимірювання	Значення показника для високофункціонального бетону за технологіями	
		зверху–вниз	знизу–вверх
Показник конструктивності бетонної суміші (витрата портландцементу), Ц	кг/м ³	350	430
Марка суміші за легкоукладальністю		P4	P5
Об'єм втягнутого повітря в бетонній суміші, V _п	%	2,0	1,5
Водо- / розчинівідділення, Пв / Пр	%	0,5/0,5	0,5/1,8
Середня густина бетонної суміші, ρ _{сер}	кг/м ³	2420	2430
Пористість бетону, П	%	8,1	7,6
Міцність на стиск, f _{cm} , у віці, діб	МПа		
1		23,0	43,9
2		32,1	66,6
7		42,4	85,9
28		56,9	92,3
Оцінка питомої міцності, f _{cm2} /f _{cm28}		0,56	0,72
Призмova міцність, f _{ck, prism}	МПа	46,3	85,5
Модуль пружності, E _{cm}	ГПа	41,2	53,6
Коефіцієнт Пуассона, ν		0,17	0,17
Усадка бетону, ε _y	мм/м	0,28	0,30
Водопоглинання за масою, W _m	%	1,7	2,1
Капілярне підсмоктування – індекс сорбції, SI	мм/год ^{0,5}	0,07	0,05
Марка за водонепроникністю		W 18	W 20
Марка за морозостійкістю		F 300	F 400
Корозійна стійкість, КС ₆		1,2	1,1
Атмосферостійкість		0,81	0,82
Питома витрата портландцементу на одиницю проектної міцності	кг/МПа	6,15	4,65

Згідно з даними низькотемпературної дилатометрії температура початку замерзання рідкої фази високорухливих дрібнозернистих бетонних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем (В/Ц=0,38; РК=145 мм) знижується від -2 до -8 °С, порівняно з ізорухливими сумішами на основі ПЦ І-500Р-Н (В/Ц=0,5; РК=150 мм). Міцність бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем через 7 діб тверднення в умовах знакозмінних температур (-6...+2 °С) досягає 70–80%

проектної міцності бетонів, що робить перспективним їх використання для безпрогрівних технологій зимового бетонування.

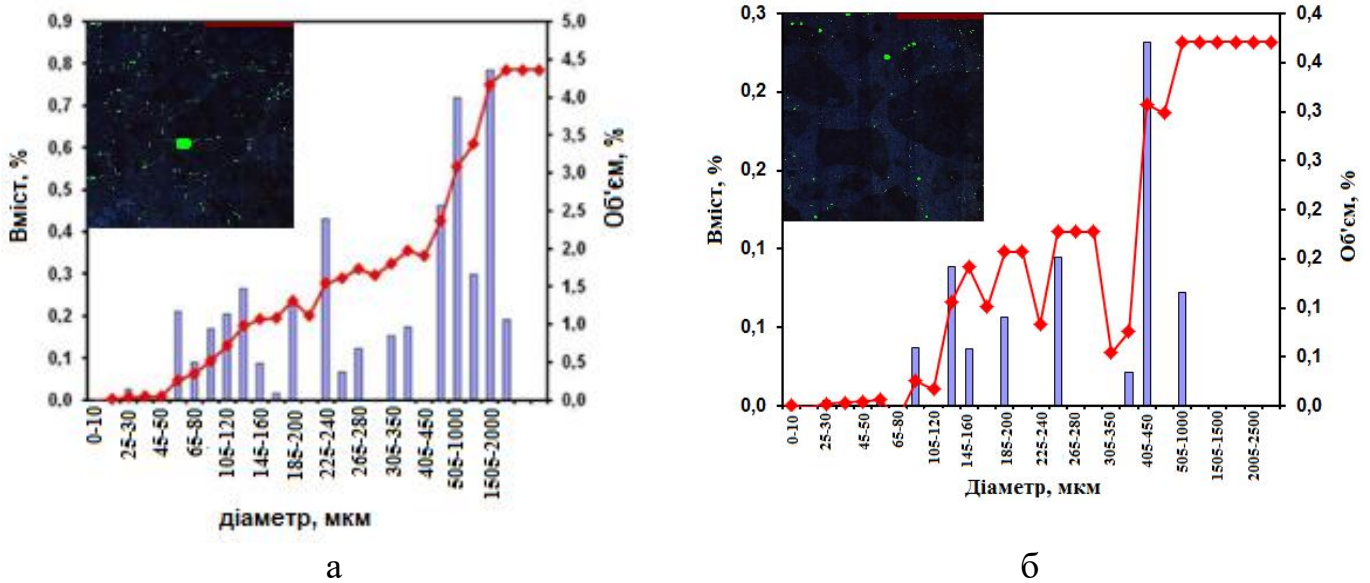


Рисунок 11 – Розподілення повітряних пор за розміром у бетонах на основі ПЦ I-500P (а) та наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем (б)

На основі узагальнень експериментальних даних розроблено принципи композиційної побудови самоущільнювальних бетонів на основі надшвидкотверднучих цементуючих систем для безвібраційної технології бетонування густоармованих конструкцій. На основі одержаних результатів реологічних та міцнісних показників оптимізовано кількість мінеральних компонентів (вапнякового мікронаповнювача та комплексної мінеральної добавки на основі метаксаоліну) (рис. 12).

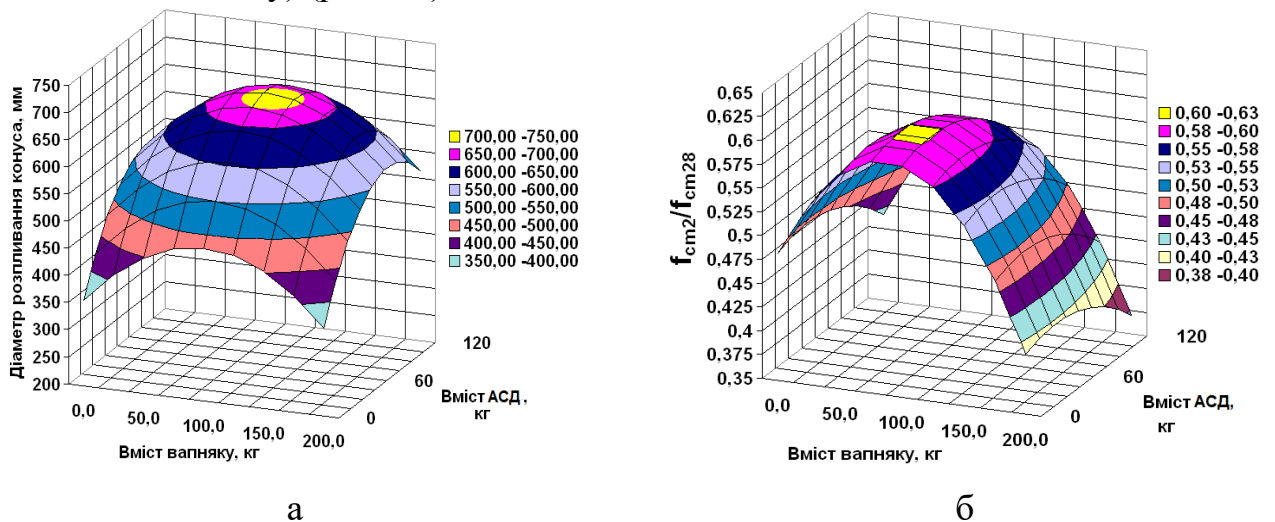


Рисунок 12 – Ізопараметричні поверхні зміни діаметра розпливання конуса самоущільнювальної суміші (а) та оцінки питомої міцності бетону (б)

Верифікація показників високорухливих бетонних сумішей (Ц:П:Щ=1:1,52:2,04; Ц=480 кг/м³) підтвердила їх відповідність щодо самоущільнювальних: клас розпливу SF2 (діаметр розпливання конуса 660–730 мм), клас в'язкості VS2 (T₅₀₀=5–8 с), клас здатності до проникнення PJ1 (ступінь блокування PJ=8–9 мм), клас

стійкості до сегрегації SR1 (індекс сегрегації SR=10–15%). Оцінка питомої міцності самоущільнювальних бетонів на основі надшвидкотверднучих цементуючих систем ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,62$) свідчить про їх відповідність вимогам щодо швидкотверднучих, а за значенням проектної міцності – до високоміцних (клас C50/60). Експериментальні дослідження показали ефективність використання розроблених наномодифікованих самоущільнювальних бетонів при твердненні в умовах знакозмінних температур (–2...+5°C).

Принцип композиційної побудови, покладений в основу отримання високофункціональних дисперсно-армованих бетонів, передбачає комплексне поєднання методів модифікування на нано-, мікро-, мезо- та макроструктурному рівнях за рахунок використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та дисперсних армувальних волокон. Показник питомої міцності наномодифікованого фібробетону з високорухливих бетонних сумішей марки P4 (за осадкою конуса згідно з ДСТУ Б В.2.7-114-2002) та марки F3 (за розпливанням конуса згідно з EN 12350–5) через 1 добу становить $f_{cm1}/f_{cm28}=0,57$ та через 2 доби – $f_{cm2}/f_{cm28}=0,70$, що відповідає вимогам до швидкотверднучих бетонів. У проектному віці міцність наномодифікованого швидкотверднучого фібробетону досягає 118,8 МПа (клас за міцністю C70/85).

Показано, що підвищення однорідності, зниження дефектності структури поверхневого шару та перехідної зони бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем за рахунок зменшення кількості та розміру пор, які є ініціаторами зростання напруження, призводить до збільшення жорсткості матричної складової. При цьому модуль пружності зростає від 39,4 ГПа для контрольного до 59,4 ГПа для бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем. Дисперсне армування базальтовими волокнами забезпечує зростання модуля пружності на 7,6%, що дозволяє витримувати більші напруження за сталого значення відносних деформацій. Встановлено, що бетони на основі наномодифікованих цементуючих систем характеризуються підвищенням критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{sc}^* під час нерівноважних випробувань в 1,9 рази ($K_{sc}^*= 1,36 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$) порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500Р-Н ($K_{sc}^*= 0,71 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$). При об'ємному дисперсному армуванні бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем коефіцієнт інтенсивності напружень зростає в 1,2 рази порівняно з неармованим бетоном.

Використання прийомів багаторівневого армування цементуючих систем дозволило одержати високоміцні самоущільнювальні фібробетони з швидким наростанням міцності, що характеризуються розпливанням конуса 780 мм (клас SF3), підвищеною щільністю (водопоглинання $W_m=1,9\%$). За показниками ранньої ($f_{cm2}=57,1 \text{ МПа}$) та проектної міцностей ($f_{cm28}=104,5 \text{ МПа}$) дисперсно-армовані самоущільнювальні бетони відповідають класу за міцністю C60/75 та характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,55$). Дисперсне армування забезпечує зростання модуля пружності самоущільнювального бетону від 51,6 до 63,9 ГПа, призмової міцності від 71,7 МПа до 96,2 МПа.

Результати досліджень стійкості розроблених дисперсно-армованих композитів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів до дії

звичайних динамічних навантажень (швидкість у момент удару до 5 м/с) свідчать, що показник роботи, витраченої на руйнування пластифікованої матриці на основі ПЦ І-500Р-Н ($V/C=0,28$), через 7 діб становить $0,97 \text{ кДж/м}^2$, а через 28 діб – $1,13 \text{ кДж/м}^2$. Використання наномодифікованої цементуючої системи з базальтовою фіброю забезпечило зростання ударної в'язкості дрібнозернистого бетону на її основі порівняно з пластифікованою системою в 1,2 та 1,4 рази через 7 та 28 діб відповідно. Питома ударна в'язкість для наномодифікованого бетону через 7 та 28 діб становить 2,8 та $7,1 \text{ Дж/см}^3$ відповідно, тоді як для дисперсно-армованого бетону відповідний показник зростає в 11,5 рази. Аналіз результатів випробувань бетонів при дії високошвидкісного удару (швидкість у момент удару 915 м/с) свідчить про підвищену ударну в'язкість розроблених швидкотверднучих фібробетонів, за рахунок здатності їхньої структури протистояти напруженням розтягу та стиску, що виникають при ударній хвилі; це дає змогу істотно підвищити захисну здатність залізобетонних споруд оборонного призначення.

На основі мікромеханічного підходу розроблено ефективні склади дисперсно-армованих композитів (engineered cementitious composites – ECC) з використанням наномодифікованих цементуючих систем, що характеризуються підвищеними показниками міцності на стиск ($f_{cm28}=80\text{--}85 \text{ МПа}$), згин ($f_{ctd28}=17\text{--}20 \text{ МПа}$) та тріщиностійкості ($f_{cm28}/f_{ctd28}=0,21\text{--}0,23$). Направлена оптимізація нано- та мікроструктури цементуючих композитів з врахуванням взаємодії між волокном, цементуючою матрицею та поверхнею розділу волоконно-матричного матеріалу забезпечує зшивання структури та дає змогу контролювати тріщиноутворення з виникненням множинних мікротріщин при непружному процесі деформації, що забезпечує квазіпластичне руйнування композитів.

Враховуючи високі показники міцності наномодифікованих цементуючих матриць, прискорення розвитку коагуляційно-дисперсійних процесів на ранніх стадіях їх гідратації, поглиблення процесів гідратації, спрямованих на підвищення швидкості синтезу гідросилікатних структур С-S-H(I) із зв'язуванням гідроксиду кальцію, розроблені основи технології отримання високофункціональних бетонів, що призначені для роботи при підвищених температурах до $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Розроблені склади високофункціональних бетонів на основі надшвидкотверднучих портландцементних систем характеризуються інтенсивним набором ранньої міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,55$) та високими міцнісними показниками після дії високих температур. Міцність бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, що тверднув 1 добу в нормальних умовах, після нагрівання до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ зростає в 2,6 рази порівняно з бетоном без добавок. Приріст міцності бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем через 2 доби тверднення та після нагрівання до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ становить 47,6%, а у віці 7 діб – 13,5%. Після нагрівання до $350 \text{ }^\circ\text{C}$ міцність модифікованого бетону, що тверднув 2 та 7 діб у нормальних умовах, суттєво зростає і становить відповідно 125,0 та 131,0 МПа. При підвищених температурах у бетоні створюється високотемпературне автоклавне середовище, що сприяє підвищенню ступеня гідратації портландцементу, взаємодії компонентів у неклінкерній частині матриці, зростанню міцності на стиск досліджуваних композитів і дає змогу використовувати їх в умовах дії підвищених температур.

У шостому розділі представлено результати промислового випуску наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, впровадження високофункціональних бетонів і сухих будівельних сумішей на їх основі.

Промисловий випуск товарних бетонів класу С30/42 на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем здійснено на ТзОВ «ТВД» для бетонування вертикальних та горизонтальних конструкцій. При цьому вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші, досягнення високої ранньої та необхідної проектної міцності. Ефективність впровадження бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем на ТзОВ «ТВД» з врахуванням зниження трудомісткості, зменшення затрат на вкладання, прискорення розпалублення і підвищення оборотності опалубки становить 165 грн та 207 грн на 1 м³ бетону відповідно горизонтальних та вертикальних конструкцій. При загальному обсязі бетонування 400 м³ реальний економічний ефект становить 73,05 тис. грн. Високофункціональний бетон на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем використано для ремонту мостів на автодорозі Львів–Пустомити–Меденичі км 17+200 до км 28+200 (ТзОВ «Волинська мостобудівельна компанія»).

Здійснено промисловий випуск самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем з проектною міцністю на стиск 60–65 МПа (клас бетону С35/45) на ТзОВ «Бауербуд» (Львівська обл.) для бетонування промислової підлоги. Впровадження розроблених самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів на ТзОВ «Бауербуд» з врахуванням зниження трудомісткості, зменшення затрат на вкладання та обробку поверхні промислової підлоги за об'єму виготовлення 300 м³ забезпечує досягнення економічного ефекту 77,266 тис. грн.

У виробничих умовах ТзОВ «Ферозіт» випущено сухі будівельні суміші групи за призначенням СТ2 на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем з покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками, що дають змогу пришвидшити введення в експлуатацію покриттів та стяжок підлог, забезпечити скорочення виробничого циклу будівельних робіт. На ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» випущено дослідні партії сумішей сухих будівельних модифікованих для ремонту та відновлення бетонних та залізобетонних основ з використанням наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій. Питомий економічний ефект при виготовленні сухих будівельних сумішей з використанням розроблених надшвидкотверднучих композицій становить 451,5–577,32 грн/т, а фактичний ефект при випуску 200 т сумішей – 102,882 тис. грн.

ВИСНОВКИ

На основі узагальнення експериментальних та теоретичних досліджень вирішено науково-технічну проблему із розроблення теоретичних основ і технологій наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та

високофункціональних бетонів на їх основі. Найважливіші наукові та практичні результати сформульовані як такі:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність використання нанотехнологічних прийомів для створення високорухливої надшвидкотверднучої цементуючої матриці високофункціональних бетонів, принципи композиційної побудови яких ґрунтуються на розкритті особливостей синергетичних ефектів під час багаторівневого модифікування в'язучих систем комплексними наномодифікаторами на основі ультрадисперсних мінеральних компонентів, полікарбосилатних суперпластифікаторів та виявленні закономірностей направленої керування процесами гідратації та структуроутворення для забезпечення комплексу експлуатаційних властивостей бетонів.

2. Розроблено системний підхід до комплексного оцінювання дисперсності порошкоподібних матеріалів з врахуванням гранулометричного розподілення частинок за розмірами та величини їх міжфазної поверхні. З переходом від мікрогетерогенних до ультрамікрогетерогенних систем при зміні розміру частинок в діапазоні 1,0–0,1 мкм коефіцієнт поверхневої активності зростає від 6 до 60 мкм⁻¹. Аналіз значень диференційного коефіцієнта поверхневої активності ультрадисперсних добавок (для високоактивного метакаоліну, мікрокремнезему та аеросилу відповідно 15,82; 531,8 і 18518 мкм⁻¹·об.%) свідчить про суттєвий внесок частинок нанорозмірного діапазону в міжфазну поверхню.

3. Показано, що введення нанорозмірних модифікаторів створює умови для підвищення наповнення системи, оптимального зменшення відстані між частинками, реалізації контакт-конденсаційних явищ і зумовлює прискорення процесів гідратації портландцементу. Встановлено закономірності формування структури наномодифікованих цементних систем, які полягають у зменшенні розмірів кристалічної складової із зростанням кількості контактів, підвищенні щільності та міцності цементної матриці, створенні умов для самоорганізації структури нанооб'єкта – гідросилікатного гелю, що контролює процес структуроутворення на нанорівні. Показано, що за рахунок високої поверхневої активності полікарбосилатів відбувається адсорбційне модифікування кристалічних гідратних фаз портландцементу, що супроводжується зростанням дисперсності кристалів гідроксиду кальцію та зміною їх морфології.

4. Розроблено наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи за типом формування наноструктур «зверху–вниз», які характеризуються значним підвищенням ранньої міцності через 1 добу – $R_{c1}/R_{c28} = 58,2\%$ та через 2 доби – $R_{c2}/R_{c28} = 75,2\%$, а також стандартної міцності ($R_{c28}=60,6$ МПа); за цими показниками вони належать до надшвидкотверднучих і високоміцних. Цементуюча система, одержана за технологією наномодифікування «знизу–вверх» введенням суспензії активних нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію, які є центрами кристалізації С-S-H фаз у міжзерновому просторі, та полікарбосилатного суперпластифікатора, характеризується високими темпами наростання ранньої міцності цементного каменю в умовах високої рухливості. Через 24 год міцність наномодифікованої системи становить 54% стандартної міцності, що дає змогу

класифікувати її як надшвидкотверднучу. За показником стандартної міцності $R_{c28}=84,8$ МПа дана композиція належить до високоміцних.

5. Доведено ефективність застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями: маркою за легковкладальністю бетонних сумішей P4-P5, класом за міцністю C 35/45–C 55/67, показником питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54–0,72$, водопоглинанням за масою 1,7–2,1 мас.%, підвищеними значеннями морозостійкості (F300–400), водонепроникності (W18-W20), корозійної стійкості ($KC_6=1,1–1,2$) та атмосферостійкості. Модуль пружності та коефіцієнт Пуассона становлять $E_{cm}=41,2–53,6$ ГПа, $\nu=0,17$ відповідно. Деформації усадки швидкотверднучих високоміцних бетонів у повітряно-сухих умовах тверднення становлять 0,28–0,30 мм/м. Використання наномодифікованих портландцементних композицій в умовах знакозмінних температур забезпечує досягнення 70–80% проектної міцності бетонів.

6. Розроблено принципи композиційної побудови самоущільнювальних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, які полягають у направленому керуванні властивостями високорухомих сумішей та формуванні структури і показників якості затверділого бетону. Високоміцні самоущільнювальні бетони класу за міцністю C50/60 характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,62$), масовим водопоглинанням менше ніж 1,5%, підвищеною водонепроникністю (W20), морозостійкістю (F500), корозійною стійкістю ($KC_6=1,1$) та атмосферостійкістю (0,81–0,82). Модуль пружності самоущільнювального бетону зростає від 40,2 до 52,0 ГПа, коефіцієнт Пуассона знижується від 0,20 до 0,17, а деформації усадки через 28 діб у повітряно-сухих умовах зменшуються в 2,7 рази порівняно із суперпластифікованим бетоном.

7. Розроблено наукові засади технологій високофункціональних дисперсно-армованих бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями. Високоміцні дисперсно-армовані бетони (клас C60/75–C70/85) з рухливих (марка за легковкладальністю P4) та самоущільнювальних (клас розпливання SF3) бетонних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,55–0,70$), масовим водопоглинанням 1,9%, підвищеною водонепроникністю (W20), морозостійкістю (F400), корозійною стійкістю ($KC_6=1,1$), модулем пружності ($E_{cm}=63,9$ ГПа).

8. Встановлено, що при наномодифікуванні структури цементуючої матриці бетону та багаторівневному дисперсному армуванні створюються умови для підвищення в'язкості руйнування будівельних композитів із зростанням стійкості до тріщиноутворення, дії ударних навантажень, зокрема високошвидкісного удару. Суттєве поглинання енергії удару при введенні дисперсних волокон забезпечується підвищенням зчеплення базальтової фібри з цементною матрицею, що реалізується у результаті формування міцного та щільного шару новоутворень у контактній зоні цементна матриця–фібра.

9. Доведено ефективність застосування високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем в умовах дії підвищених температур до 400 °С. Дослідженнями фізико-хімічних особливостей

процесів структуроутворення наномодифікованого каменю показано, що за рахунок підвищення щільності, прискорення процесу гідратації та пуцоланової реакції високофункціональні бетони характеризуються високою ранньою і стандартною міцністю; при дії підвищених температур до 400 °С внаслідок процесів самозапарювання їхня міцність додатково зростає на 20–30%.

10. Результати промислового впровадження підтверджують перспективність застосування розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та бетонів на їх основі для монолітного будівництва, влаштування промислових підлог, ремонту залізобетонних конструкцій, а також для зведення об'єктів різного функціонального призначення, зокрема для захисних конструкцій закритих фортифікаційних споруд, що сприймають ударну та фугасну дію засобів, а також дію підвищених температур. Питомий економічний ефект від впровадження розроблених ефективних бетонів для монолітного бетонування становить 292,5 грн на 1 м³ бетону. Ефективність впровадження розроблених самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів для промислової підлоги становить 365,68 грн. на 1 м³ бетону, з фактичним економічним ефектом 73,135 тис. грн. Ефективність впровадження розроблених надшвидкотверднучих композицій при виготовленні сухих сумішей на ТзОВ «Ферозіт» становить 451,5–577,32 грн/т, при випуску 200 т сумішей досягається реальний економічний ефект 102,882 тис. грн.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

1. 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 (84). P. 50–57. ISSN 1729-3774. (Scopus). *(Узагальнено теоретичні аспекти формування фазового складу, мікроструктури та синтезу міцності наномодифікованого цементного каменю у ранній період).*

2. Development of nanomodified rapid hardening fiber reinforced concretes for structure of special purpose / U. Maruchchak, M. Sanytsky, S. Korolko, Y. Shabatura, N. Sydor // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. № 2/6 (92). P. 34–41. ISSN 1729-3774. (Scopus). *(Встановлено методологічні принципи одержання наномодифікованих швидкотверднучих бетонів в умовах ударного впливу).*

3. Effectiveness of complex modifiers using in concretes / O. Pozniak, U. Marushchak, O. Mazurak, Z. Medvedyk // Budownictwo i inżynieria środowiska : Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej. 2009. N 265. z. 53. S. 125–130. (Baz Tech). *(Постановка експерименту з досліджень будівельно-технічних властивостей модифікованих бетонів).*

4. Structure formation and properties of rapid-hardening self-compacting concrete / I. Kirakevych, U. Marushchak, I. Kirichenko, M. Sanytsky // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym : Praca zbiorowa. 2011. S. 80–85. ISSN

2299-8535. (Baz Tech). *(Досліджено особливості структуроутворення суперпластифікованої цементуючої матриці самоущільнювальних бетонів).*

5. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych // Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa. 2016. № 2(18). S. 119–128. ISSN 2299-8535. (Index Copernicus, Baz Tech). *(Розроблено склади наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій, що містять ультрадисперсні мінеральні добавки).*

6. Технология комплексной переработки техногенных отходов // В. Л. Челядын, П. В. Новосад, Л. И. Челядын, У. Д. Марущак / Вісник Білоруського університету. Серія № 5. № 1. 2016. С. 5–12. ISSN 2218-0311. *(Математична обробка та узагальнення результатів досліджень).*

7. Marushchak U., Sanytsky M., Sydor N. Design of rapid hardening engineered cementitious composites for sustainable construction // SSP – Journal of Civil Engineering. 2017. Vol. 12. Issue 2. P. 107–112. *(Запроектовано ефективні склади швидкотверднучих цементуючих композитів).*

Статті у наукових фахових виданнях України:

8. Фізико-хімічні особливості гідратації портландцементів з комплексними модифікаторами системи «Релаксол» / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис // Будівельні матеріали та вироби. 2003. № 3 (17). С. 17–20. *(Обґрунтовано використання комплексних добавок пластифікуюче-прискорювальної дії для забезпечення високої ранньої міцності портландцементу).*

9. Концепція застосування модифікаторів для підвищення якості та довговічності залізобетону / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис // Будівельні конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. / Держ. п-во «Держ. н.-д. ін-т буд. конструкцій». Київ, 2003. Вип. 59, кн. 1. С. 448–455. *(Узагальнено результати щодо ефективності застосування модифікаторів для підвищення якості та довговічності залізобетонних конструкцій).*

10. Саницький М. А., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Проблеми енергозбереження в сучасному житлово-цивільному будівництві // Будівельні конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. / Держ. п-во «Держ. н.-д. ін-т буд. конструкцій». Київ, 2005. Вип. 63. С. 234–239. *(Визначено напрями зниження енергоємності будівельних матеріалів).*

11. Модифікатори нової генерації для бетонів / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, О. Т. Мазурак, Г. Райман, Р. Татариневич // Будівельні матеріали та вироби. 2006. № 1 (36). С. 5–7. *(Здійснено оцінку модифікаторів для бетонів за критерієм реологічних показників).*

12. Позняк О. Р., Мазурак О. Т., Марущак У. Д. Особливості процесів гідратації портландцементних систем з модифікаторами на основі полікарбоксилатів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2008. № 609. С. 310–314. *(Інтерпретація результатів щодо особливостей раннього структуроутворення портландцементів у присутності полікарбоксилатних суперпластифікаторів).*

13. Комплексні модифікатори пластифікуюче-прискорюючої дії в технології бетонів / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич // Будівельні

конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. / Держ. п-во «Держ. н.-д. ін-т буд. конструкцій». Київ, 2009. Вип. 72 : Сучасні технології бетону. С. 52–59. *(Аналіз результатів впливу комплексних модифікаторів на міцнісні показники високотехнологічних бетонів)*.

14. Кіракевич І. І., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Дрібнозернисті самоущільнювальні бетони для дорожньо-ремонтних робіт // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2010. № 38. С. 333–338. *(Обґрунтовано використання самоущільнювальних бетонів для дорожньо-ремонтних робіт)*.

15. Кіракевич І. І., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Самоущільнювальні бетони з високими експлуатаційними властивостями // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва. 2011. № 697. С. 138–144. *(Встановлено закономірності формування мезоструктури самоущільнювальних бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями)*.

16. Самоущільнювальні бетони зі швидким наростанням міцності / І. І. Кіракевич, У. Д. Марущак, М. А. Саницький, М. С. Стечишин // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2012. № 737 : Теорія і практика будівництва. С. 153–158. *(Встановлено особливості раннього структуроутворення цементуючої матриці самоущільнювальних бетонів)*.

17. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, Т. А. Мазурак // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва. 2013. № 755. С. 385–390. ISSN 0321-0499 *(Обґрунтовано склади особливошвидкотверднучих композицій для високофункціональних бетонів)*.

18. Модифіковані бетони на основі портландцементу композиційного ПЦ П/Б-К(Ш-3)-400 / Т. Є. Марків, У. Д. Марущак, С. В. Міхін, О. О. Серкіз // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди : зб. наук. пр. / Нац. ун-т вод. госп-ва та природокористування. Рівне, 2013. Вип. 26. С. 286–291. ISSN 2218-1873. *(Планування експериментальних досліджень, аналіз результатів)*.

19. Методи оцінки енергетично-екологічних показників будинків індивідуальної забудови / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Р. Секрет, М. Вуйцікевич, В. В. Гоц // Будівельні конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. / Держ. п-во «Держ. н.-д. ін-т буд. конструкцій». Київ, 2013. Вип. 77. С. 323–327. ISSN 0321-0499. *(Проаналізовано екологічні показники будинків з використанням сучасних будівельних композитів)*.

20. Marushchak U. D., Rusyn V. G., Mazurak T. A. Rapid hardening modified concretes. Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва. 2014. № 781. С. 121–124. ISSN 0321-0499. *(Здійснено оцінку ефективності комплексних модифікаторів для бетонів у різних умовах тверднення)*.

21. Мазурак Т. А., Марущак У. Д., Івасів І. С. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів. Науковий вісник НЛТУ України. 2014. Вип. 24.7. С. 202–206. *(Обґрунтовано використання портландцементів, модифікованих органо-мінеральними нанодобавками, для швидкотверднучих бетонів з підвищеними будівельно-технічними властивостями)*.

22. Високоміцні самоущільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, М. С. Стечишин // Будівельні матеріали і вироби. 2015. № 1 (88). С. 6–9. *(Обґрунтовано необхідність дисперсного армування структури самоущільнювальних бетонів на мікро- та макрорівнях для підвищення їх тріщиностійкості).*

23. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У. Д. Марущак, Б. Г. Русин, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Будівельні матеріали і вироби. 2015. № 3. С. 36–39. *(Виявлено активну структуроутворювальну роль ультрадисперсних мінеральних добавок у процесах тверднення портландцементів та бетонів).*

24. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / Мазурак Т. А., Марущак У. Д., Олевич Ю. В., Іващишин Г. С., Граб'юк Х. Р. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Теорія і практика будівництва. № 823. 2015. С. 216–222. ISSN 0321-0499. *(Узагальнено експериментальні дослідження впливу комплексних модифікаторів на раннє структуроутворення та міцність бетонів).*

25. Саницький М. А., Марущак У. Д., Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. Вип. 57. 2016. С. 147–154. ISSN 2413-7693. *(Обґрунтовано способи наномодифікування надшвидкотверднучих портландцементних композицій).*

26. Марущак У. Д. Концепція наномодифікування цементуючих систем для швидкотверднучих високофункціональних бетонів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Теорія і практика будівництва. 2016. № 844. С. 148–151. ISSN 0321-0499.

27. Марущак У. Д., Саницький М. А., Королько С. В. Наномодифіковані швидкотверднучі бетони, армовані дисперсними волокнами. Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Теорія і практика будівництва. 2017. № 877. С. 136–144. ISSN 0321-0499. *(Постановка завдання, аналіз результатів експериментальних досліджень кінетики набору міцності наномодифікованих дисперсно-армованих бетонів, стійких до дії ударних впливів).*

Патенти:

28. Пат. 11208 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис. u 200505413; заявл. 06.06.2005; опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12. С. 5. *(Патентний пошук, розроблення складів).*

29. Пат. 61106 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, І. І. Кіракевич, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. u 201014685; заявл. 07.12.2010; опубл. 11.07.2011, Бюл. № 13. 4 с. *(Обґрунтування співвідношення компонентів у складах зв'язуючого).*

30. Пат. 121367 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, У. Д. Марущак, О. Р. Позняк, І. І. Кіракевич, Ю. В. Олевич. u201612966; заявл. 10.01.2017; опубл. 11.12.2017, № 23. 4 с. *(Обґрунтовано використання вапнякового наповнювача).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

31. Саницький М. А., Марущак У. Д., Чемерис М. М. Сучасні шляхи модифікування портландцементів для монолітного бетонування // Матеріали III науково-практичного семінару «Структура, властивості і склад бетону». Рівне, 2003. С. 180–183. *(Розроблено принципи модифікування портландцементів для монолітного бетонування).*

32. Бетони для монолітного будівництва на основі портландцементів з комплексними модифікаторами / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, В. А. Пристай // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Дні сучасного бетону». Запоріжжя : Будіндустрія ЛТД, 2004. С. 50–55. *(Досліджено властивості бетонів на основі портландцементів з комплексними модифікаторами).*

33. The influence of complex modifiers on Portland cement hydration and hardening / M. Sanytsky, U. Marushchak, M. Chemerys, E. Sanakevych // IX International Scientific Conference «Current issues of civil and environmental engineering». Rzeszów, 2004. P. 349–355. *(Встановлено вплив комплексних модифікаторів на фазовий склад портландцементу).*

34. Комплексные модификаторы для цементных систем на основе тиосульфата и роданида натрия / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, В. А. Пристай // Матеріали II Международной конференции «Бетон и железобетон. Пути развития». Том 6. Москва : Дипак, 2005. С. 130–140. *(Досліджено вплив комплексних модифікаторів на властивості цементуючих систем).*

35. Ефективність використання комплексних модифікаторів у дорожніх бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак та ін. // Матеріали науково-практичної конференції «Ефективність використання в бетонах сучасних добавок». Київ, 2009. С. 35–39. *(Досліджено кінетику набору міцності дорожніх бетонів, модифікованих комплексними хімічними добавками).*

36. Позняк О. Р., Марущак У. Д., Киракевич И. И. Физико-химические особенности процессов гидратации модифицированных цементирующих систем / Сборник докладов 3-го (XI) Международного совещания по химии и технологии цемента. Москва : Экспоцентр, 2009. С. 174–178. *(Встановлено особливості гідратації модифікованих цементуючих систем).*

37. Самоущільнювальні бетони на основі модифікованих цементуючих систем / Саницький М. А., Позняк О. Р., Марущак У. Д., Киракевич І. І. / Матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції «Дні сучасного бетону». Запоріжжя, 2010. С. 103–108. *(Розроблено самоущільнювальні бетони на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем).*

38. Киракевич І. І., Марущак У. Д. Самоущільнювальні бетони на основі пластифікованих цементних композицій / Матеріали III Міжнародної конференції «Геодезія, архітектура та будівництво 2010» (GAC-2010). Львів, 2010. С. 90–91. *(Досліджено властивості самоущільнювальних бетонів на основі пластифікованих цементних композицій).*

39. Sanytsky M., Pozniak O., Marushchak U. Advances in hydration reactions of modified cementitious systems // IX International Scientific Conference of Faculty of civil

engineering. Kosice, 2012. P. 52–57. *(Встановлено механізми процесів гідратації модифікованих цементуючих систем).*

40. High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials / M. Sanytsky, B. Rusyn, U. Marushchak, I. Kirakevych // 19. Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland, 2015. Band 2. P. 1051–1058. *(Розроблено склади високофункціональних бетонів на основі портландцементів з додатковими цементуючими матеріалами).*

41. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / M. Sanytsky, U. Marushchak, B. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference «Current issues of civil and environmental engineering and architecture, Rzeszow – Lviv – Kosice». Kosice, 2015. P. 74–75. *(Досліджено ранню міцність бетонів, модифікованих ультрадисперсними добавками).*

42. Ефективні швидкотверднучі бетони для монолітного та дорожнього будівництва / У. Д. Марущак, М. А. Саницький, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Ефективні технологічні рішення в будівництві з використанням бетонів нового покоління». Харків, 2015. С. 78–81. *(Обґрунтовано використання швидкотверднучих бетонів для монолітного та дорожнього будівництва).*

43. Наномодифіковані швидкотверднучі портландцементи та бетони на їх основі / У. Д. Марущак, Ю. В. Олевич, Т. А. Мазурак, В. Ф. Поп // Матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». Львів, 2016. С. 100–102. *(Розроблено склади наномодифікованих швидкотверднучих бетонів).*

44. Marushchak U., Olevych Y. Effective rapid-hardening concretes based on nanomodified cement systems // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Еко-комфорт». Львів, 2016. С. 49–50. *(Визначено ефективність використання наномодифікаторів у бетонах).*

45. Саницький М. А., Марущак У. Д., Олевич Ю. В. Вплив підвищених температур на міцність швидкотверднучих бетонів, що містять ультрадисперсні мінеральні добавки // Матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті». Харків, 2017. С. 87–88. *(Досліджено міцність бетонів з ультрадисперсними добавками після впливу підвищених температур).*

46. Sanytsky M., Marushchak U., Rusyn B. Development of nano-modified High Performance Concrete // 6th International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic, 2017. P. 44–45. *(Визначено концепцію наномодифікування високофункціональних бетонів).*

47. Marushchak U., Sanytsky M., Olevych Y. Effects of elevated temperatures on the properties of nanomodified rapid hardening concretes / MATEC Web of Conference. Volume 116, 2017. P. 010008 (1–5). (Scopus). *(Інтерпретація одержаних результатів щодо властивостей наномодифікованих бетонів при підвищених температурах).*

48. Марущак У. Д., Олевич Ю. В. Модифіковані бетони для енергоефективних технологій збірного залізобетону // Актуальні задачі сучасних технологій : збірник

тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів. Т. 1. Тернопіль. 2017. С. 138–139. *(Досліджено властивості модифікованих бетонів).*

49. Марущак У. Д. Моделювання наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних систем // Матеріали Міжнародного науково-технічного семінару «Моделювання та оптимізація будівельних композитів». Одеса, 2017. С. 71–74.

50. Архітектурний самоущільнювальний бетон на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Ю. В. Олевич, І. І. Кіракевич // Збірник праць II Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні». Харків, 2018. С. 124–126. *(Розроблено самоущільнювальні бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій).*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

51. Саницький М. А., Марущак У. Д. Физико-химические особенности гидратации портландцементов с комплексными модификаторами системы «Релаксол» // «Химические и минеральные добавки в бетон» под ред. А. В. Ушерова-Маршака. Харьков: «Колорит», 2005. С. 160–175. *(Досліджено фізико-хімічні особливості гідратації портландцементів з комплексними модифікаторами).*

52. Эффективность использования комплексных модификаторов в дорожных бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Т. В. Олійник, А. Я. Мельник // Бетон и асфальт. 2009. № 2. С. 22–24. *(Виявлено вплив комплексних модифікаторів на фізико-механічні властивості бетонів).*

53. Дрібнозернисті самоущільнювальні бетони в монолітному будівництві / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка : наук.-техн. зб. Київ : Знання, 2010. Вип. 35. С. 78–83. *(Розроблено склади дрібнозернистих самоущільнювальних бетонів).*

54. Энергозберігаючі технології в будівництві : навч. посібник / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. Львів : Видавництво Львівської політехніки. 2013. 236 с. *(Показано ефективність використання високофункціональних бетонів для енергоефективних технологій будівництва).*

АНОТАЦІЯ

Марущак У.Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та виробы. Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробленню теоретичних основ одержання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для ефективних високофункціональних бетонів на їх основі з покращеними будівельно-технічними властивостями в умовах різних експлуатаційних впливів. Визначено принципи наномодифікування високорухливих цементних матриць для синтезу підвищеної

міцності в ранній період тверднення за рахунок використання комплексних органо-мінеральних наномодифікаторів на основі ультрадисперсних мінеральних компонентів, а також полікарбоксилатних суперпластифікаторів з нанопроєктованими ланцюгами. Встановлено фізико-хімічні закономірності процесів гідратації та тверднення наномодифікованих цементуючих систем, що полягають у направленому формуванні мікроструктури цементуючої матриці з прискореним формуванням гідросилікатного гелю, рівномірним розподіленням гідратів в обмеженому міжзерновому просторі та утворенням однорідної дрібнокристалічної структури цементного каменю. У дисертації розроблено системний підхід до композиційної побудови ефективних високофункціональних бетонів, що полягає у полімасштабному модифікуванні та армуванні структури композиту на нано-, мікро- та мезорівнях для одержання необхідних технологічних, міцнісних та експлуатаційних властивостей. Здійснено промислове впровадження та визначено техніко-економічну ефективність використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів на їх основі.

Ключові слова: наномодифікування, надшвидкотверднучі цементуючі системи, високофункціональні бетони багаторівневої структури, раннє структуроутворення, дисперсне армування, будівельно-технічні властивості.

АННОТАЦІЯ

Марущак У.Д. Наномодифицированные сверхбыстротвердеющие цементирующие системы и высокофункциональные бетоны на их основе. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. Национальный университет «Львівська політехніка» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2019.

Диссертация посвящена разработке теоретических основ получения наномодифицированных сверхбыстротвердеющих цементирующих систем для эффективных высокофункциональных бетонов на их основе с улучшенными строительно-техническими свойствами в условиях различных эксплуатационных воздействий. Установлены принципы наномодифицирования высокоподвижных цементных матриц для синтеза повышенной прочности в ранний период твердения за счет использования комплексных органо-минеральных наномодификаторов на основе ультрадисперсных минеральных компонентов, а также поликарбоксилатных суперпластификаторов с нанопроєктованными цепями. Изучены физико-химические особенности процессов гидратации и твердения наномодифицированных цементирующих систем, которые определяют направленное формирование микроструктуры цементирующей матрицы с ускоренным образованием гідросилікатного геля при более однородном распределении гидратов в ограниченном межзерновом пространстве и образованием однородной мелкокристаллической структуры цементного камня. В диссертации

разработан системный подход к композиционному построению эффективных высокофункциональных бетонов многоуровневой структуры, состоящий в полимасштабном модифицировании и армировании структуры композита для достижения необходимых технологических, прочностных и эксплуатационных свойств. Осуществлена промышленная апробация и рассчитана технико-экономическая эффективность использования наномодифицированных сверхбыстротвердеющих цементирующих систем и высокофункциональных бетонов на их основе.

Ключевые слова: наномодифицирование, сверхбыстротвердеющие цементирующие системы, высокофункциональные бетоны многоуровневой структуры, раннее структурообразование, дисперсное армирование, строительно-технические свойства.

SUMMARY

Marushchak U.D. Nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems and High Performance concrete on their base. – On the rights of a manuscript.

Thesis for the scientific degree of Doctor of engineering sciences in speciality 05.23.05 – building materials and products. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

The thesis is devoted to the development of theoretical bases of obtaining nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems for efficient high performance concrete on their basis with improved building and technical properties in different exposure conditions. The principles of nanomodification of high flowability cement matrix for the synthesis of high strength in the early hardening period due to the system combination of nano- and ultrafine mineral components and superplasticizer based on the polycarboxylate ether with nano-engineered chains have been established.

The scientific understanding of the formation of the hierarchical structure of cement systems on the micro- and nanolevels on the basis of the multiparametric analysis of the granulometric distribution of ultrafine components, taking into account the relationship between the elements of the matrix and pore space is expanded. The physical and chemical peculiarities of the processes of hydration and hardening of nanomodified cementitious systems, which consist in the directed formation of the microstructure of a cement matrix with accelerated formation of a hydrosilicate gel with a more homogeneous distribution of hydrates in a limited intergranular space and the formation of a homogeneous fine-crystalline structure of cement paste, are studied.

On the basis of the analysis of the research results nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems were developed based on the nanostructure formation types «top–down» and «bottom–up». Nanomodified ultrarapid hardening cementitious «top-down» systems are characterized by a significant increase in early strength after 1 and 2 days $R_{c1}/R_{c28}=56.2\%$; $R_{c2}/R_{c28}=63.5\%$ respectively and standard strength ($R_{c28} = 60.8–66.9$ MPa). According to these indicators they relate to ultrarapid and high strength binders.

The ultrarapid hardening high strength cementitious systems obtained by bottom-up nanotechnology by introducing of suspension of synthesized calcium hydrosilicate nanosized particles, which are the centres of crystallization of C-S-H phases in the intergranular space, and polycarboxylate superplasticizers, are characterized by high rates of development of early strength of cement in high flowability conditions $R_{c1}/R_{c28} = 54\%$ and high standard strength $R_{c28} = 84.8$ MPa.

The thesis has developed a systematic approach to the creation of effective High Performance concrete of a multi-level structure based on nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems of «bottom-up» and «top-down» technologies. The scientific basis of the development of High Performance concrete with high technical and building properties, including impact resistance are designed. They are consisted in reducing the defect of the structure of the surface layer and the transition zone, the growth of the solid phase during the optimization of the system by introducing elements of various scale levels, as well as the formation of an increased number of hydrated products in matrix, dispersion reinforcement of the structure.

Designed High Performance concretes are characterized by improved technological, strength and operational properties - consistence classes of fresh concrete S4–S5, rapid strength development ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0.56–0.72$), high-strength (class C55/67), water absorption 1.9–2.1%, increased water resistance (W18–W20), frost resistance (F300–F400). The modulus of elasticity of nanomodified concrete is 41.2–53.6 GPa, the Poisson's ratio is reduced to 0.17.

Designed nanomodified self-compacting, fiber-reinforced self-compacting concrete mixtures meet the requirements for flow class SF3 and are characterized by homogeneity and resistance to sedimentation, and concrete on their basis characterized a rapid strength development under normal hardening conditions ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0.55–0.62$). Compressive strength classes of fiber-reinforced concretes based on nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems are C 50/60-C60/75, the critical stress intensity factor increases in 1.2 times and the impact strength in 11.5 times compared to unreinforced concrete.

High Performance concrete on the basis of nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems at the expense of increasing the density of cement paste, accelerating the process of hydration and pozzolanic reaction are characterized by high early and standard strength; under the elevated temperatures up to 400 °C their strength further increases by 20–30%.

The results of industrial approbation of the developed nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems and concretes on their base are presented in the concreting of bearing monolithic structures, and the technical and economic efficiency of their application are shown. The obtained theoretical and methodological developments concerning the design of High Performance concrete on the basis of nanomodified ultrarapid hardening cementitious system are used in the educational process.

Key words: nanomodification, ultrarapid hardening cementitious systems, High performance concretes of multi-level structure, multilevel reinforcing, building and technical properties.