

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кропивницька Тетяна Павлівна



УДК 666.942.32:666.9.035

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

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2020

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
Нетеса Микола Іванович,
Дніпровський національний університет залізничного
транспорту імені академіка В. Лазаряна,
завідувач кафедри будівельного виробництва та геодезії;

доктор технічних наук, доцент
Кровяков Сергій Олексійович,
Одеська державна академія будівництва та архітектури,
проректор з наукової роботи.

Захист відбудеться “27” квітня 2020 р. о 10⁰⁰ годині 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 “ 25” березня 2020 р.

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



П.Ф. Холод

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку будівельної галузі згідно стратегії низьковуглецевого розвитку виникає гостра необхідність зростання виробництва цементів та бетонів з пониженим вмістом високоенергоємної клінкерної складової, які дозволяють зменшити емісію CO₂ в процесі їх виробництва. Раціональним вирішення зазначеної проблеми є технологічно-оптимізовані композиційні портландцементи, в яких за рахунок сприятливих комбінацій мінеральних складників значно підвищується їх клінкер-ефективність. Разом з тим, такі цементи та бетони на їх основі характеризуються сповільненою кінетикою наростання міцності, тому в технологіях будівництва перевага надається портландцементом з високою ранньою міцністю. На даний час все більше практичне застосування отримують лужноактивовані матеріали, які характеризуються прискореним твердненням і знаходяться в епіцентрі нового і необхідного переходу від сучасного портландцементу до нових екоцементів майбутнього. У зв'язку з цим, розроблення принципово нової концепції ефективних композиційних цементів з високою ранньою міцністю за рахунок лужної активації має важливе значення для створення прогресивних технологій високофункціональних бетонів.

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано в межах держбюджетних науково-дослідних робіт „Розроблення малоенерговмісних полікомпонентних цементуючих матеріалів для високофункціональних будівельних розчинів та бетонів” (номер держреєстрації 0113U001370), „Основи технології створення енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів та бетонів поліфункціонального призначення на їх основі” (номер держреєстрації 0115U000426) та “Лужно-сульфатноактивовані композиційні цементи з високою ранньою міцністю та низькоенергоємні бетони на їх основі” (номер держреєстрації 0117U007566) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України, а також в межах НДР „Розроблення та дослідження енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів на основі портландцементного клінкеру ПАТ «Івано-Франківськцемент» (номер держреєстрації 0115U004209), «Розроблення та дослідження модифікованих цементів для мурувальних і штукатурних робіт та будівельних розчинів на їх основі» (номер держреєстрації 0115U004209), «Дослідження властивостей бетонів і

будівельних розчинів з добавками алюмінійвмісних груп» (номер держреєстрації 0117U007566), «Розроблення та дослідження нових типів цементів ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та бетонів на їх основі» (номер держреєстрації 0119U102242). Автор була виконавцем і відповідальним виконавцем зазначених робіт.

Мета роботи і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення наукових основ отримання технологічно-оптимізованих лужноактивованих композиційних клінкер-ефективних портландцементів з високою ранньою міцністю з використанням принципів направлено керування процесами їх раннього структуроутворення для отримання наномодифікованих бетонів різного функціонального призначення, що забезпечують покращені показники якості та експлуатаційні властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз сучасного стану використання низькоемісійних цементуючих систем, ефективності лужної активації та наномодифікування високофункціональних бетонів;

- встановити закономірності формування структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях та розробити методологічні засади оцінки поверхневої активності мінеральних складників;

- визначити принципи композиційної побудови композиційних цементів з врахуванням впливу хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів основних складників на їх фізичні, технічні та екологічні властивості;

- дослідити вплив лужних активаторів та комплексних модифікаторів на структуроутворення та міцність композиційних цементів, а також розвинути уявлення про механізми лужно-сульфатної активації;

- обґрунтувати рецептурні рішення для створення лужних нанокompозитів як модифікаторів цементуючих систем;

- розробити лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення;

- дослідити основні показники технологічності, конструктивності та призначення наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих цементуючих систем з високою ранньою міцністю;

- розробити концепцію створення високофункціональних наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів для різних умов експлуатації;

- здійснити промислово-дослідний випуск лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та провести впровадження наномодифікованих швидкотверднучих бетонів на їх основі, обґрунтувати техніко-економічну ефективність і раціональні напрямки використання.

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

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

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

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

- вперше розроблено наукові основи створення високоякісних композиційних цементів з високою ранньою міцністю для клінкер-ефективних бетонів, суть яких полягає у розкритті та використанні закономірностей направлено керування процесами раннього структуроутворення з врахуванням поверхневої активності частинок в'язучого, фізичної, хімічної та мікроструктурної оптимізації для синтезу міцності цементуючої матриці шляхом використання мінеральних складників різного генезису та гранулометричного складу, лужних активаторів, наномодифікаторів та високоредуруючих полікарбоксилатних суперпластифікаторів;

- поглиблено теоретичні уявлення про формування структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях та з використанням спеціально розробленої методології визначення кількісних залежностей полімодального диференційного та інтегрального розподілів розмірів частинок дисперсних систем за питомою поверхнею проведена оцінка поверхневої активності цементуючих матеріалів (SEM I - $K_{isa}=4,40$ мкм⁻¹·об.%, мінеральні складники - $K_{isa}=7,85...11,52$ мкм⁻¹·об.); показано, що для енергетично активних ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів (діапазон 100...10 нм; $S_{пит} = 20000...200000$ м²/кг, об'ємна частка границь розділу - 2,97...27,1%) суттєво зростає роль поверхневих явищ (нано-SiO₂ - $D_{Kmax}=0,188$ мкм, $K_{isa}=761,17$ мкм⁻¹·об.%) з отриманням якісно нових особливих властивостей внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним;

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

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

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

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

– подальший розвиток отримали наукові засади розроблення принципово нової концепції створення наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих композиційних цементів шляхом оптимізації властивостей за критеріями CO_2 -інтенсивності, легковкладальності, ранньої та проектної міцностей, тріщиностійкості та довговічності в різних умовах експлуатації, які передбачають мікроструктурну оптимізацію за рахунок гранично низького водо-в'язучого відношення, підбору співвідношення компонентів різного генезису та гранулометричного складу на мультимасштабних рівнях для підвищення щільності і дрібнозернистості цементуючої матриці; показано, що введення комплексних наномодифікаторів (рідкі лужні наноконкомпозити N-C-S-H-PCE) для поліпшення міжфазної взаємодії та зміцнення контактної зони в бетоні дозволяє отримати наноінженерні композити (міцність на згин/стик - 15/160 МПа, стиранисть - 0,02...0,04 г/см²) для застосування в цементній промисловості та ін. в якості футерувального матеріалу в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C.

Практичне значення одержаних результатів:

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

– за технологією сумісного та роздільного помелу основних складників на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено промисловий випуск композиційного

портландцементу СЕМ II/B-M(S-P-L) класів за міцністю 32,5R та 42,5R згідно ДСТУ Б EN 197-1, а також дослідних партій лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю;

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

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

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

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

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

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

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота ґрунтується на матеріалах науково-дослідних робіт, виконаних автором, які ввійшли в плани науково-дослідної роботи кафедри будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка» у 2011–2019 рр. Автору належать постановка мети і завдань дисертації, виконання, оброблення, аналіз та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, узагальнення інформації, формулювання висновків, розроблення проектів технічних умов. Здобувач брала безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розроблених лужноактивованих

композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих бетонів з підвищеними експлуатаційними характеристиками на їх основі. Основні наукові результати дисертації одержані здобувачем особисто, окремі складові теоретичних та експериментальних досліджень виконано із співавторами наукових праць, що вказано в списку публікацій. В роботах, які опубліковані у співавторстві, автору належить:

- обґрунтування принципів побудови мультимодальних композиційних цементів з високою ранньою міцністю та встановлення доцільності їх використання в технології будівельного виробництва [4, 8, 9, 13, 16-19, 34, 48-50, 57, 58];
- визначення кількісних залежностей диференційного та інтегрального розподілів розмірів частинок дисперсних систем за питомою поверхнею [10, 14, 35, 39, 40, 44, 46, 55, 62];
- оцінка ефектів впливу основних складників різного генезису на швидкість тверднення мультимодальних портландцементів [5, 12, 20, 22, 30];
- встановлення закономірностей структуроутворення мультимодальних композиційних цементів [4, 6, 7, 37, 45, 47, 51, 56];
- розвиток уявлень про механізми комплексного впливу лужно-сульфатних активаторів на процеси структуроутворення композиційних цементів [28, 31, 44, 52];
- узагальнення результатів щодо ефективності модифікаторів у високофункціональних бетонах і будівельних розчинах [1, 3, 11, 15, 29, 38, 41-43, 54, 60];
- обґрунтування концепції створення наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів [23, 32, 33, 36, 53, 59, 61, 63];
- виконання патентного пошуку, розроблення складів в'язучих [23-27].

Дисертація здобувача не містить матеріалів кандидатської дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати досліджень були представлені на конференціях та семінарах: Міжнародній науковій конференції „Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка” (Київ, 2012), Міжнародній конференції «Популярно о цементах и бетонах-2012» (Дніпропетровськ, 2012), 15th International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Building, CRRB (Прага, Чеська республіка, 2013), Міжнародній науково-практичній конференції „Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym» (Ченстохова, Польща, 2013), Міжнародній науковій конференції «Сучасні технології використання цеолітових туфів у промисловості» (Львів, 2014), 14 International Congress on the Chemistry of Cement (Пекін, Китай, 2015), Міжнародних навчальних семінарах VDZ «Practical and theoretical training of VDZ» (Дюссельдорф, Німеччина, 2015-2016), III Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (Львів, 2016), Міжнародній науково-практичній конференції «ЕкоКомфорт» (Львів, 2016), 2.-3. Weimar Gypsum Conference (Веймар, Німеччина, 2014, 2017), VII Міжнародній конференції UkrCemFor (Київ, 2017), 6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete» (Брно, Чеська республіка, 2017), VI-VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 2017-2019), Міжнародному семінарі «Dni betonu» (Вісла, Польща, 2018), Міжнародній

конференції «Структурування, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій» (Одеса, 2018), XII Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні» (Харків, 2018), 18.-20. Internationale Baustofftagung (Веймар, Німеччина, 2012, 2015, 2018), III Міжнародній конференції «Геодезія, архітектура та будівництво 2018» LEA`2018 «GAC» (Львів, 2018), 14th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues to be held Beijing (Пекін, Китай, 2018), 16th, 17th International Conference Silicate Binders (Брно, Чеська республіка, 2018), I, II Всеукраїнській конференції IFCEM (Івано-Франківськ, 2018, 2019), II Всеукраїнській науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти і молодих вчених «Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві» (Одеса, 2019), International Seminar in Sustainability, Economics and Safety (Щецін, Польща, 2019), Міжнародному науково-технічному семінарі «Гідротехнічне і транспортне будівництво» (Одеса, 2019), Nanotechnology and Nanomaterials (Львів, 2019), International Conference Current Issues of Civil and Environmental Engineering Lviv – Košice – Rzeszów (2011, 2017, 2019), 15th International Congress on the Chemistry of Cement ICCS 2019 (Прага, Чеська республіка, 2019), Міжнародному семінарі «Моделювання та оптимізація будівельних композитів» (Одеса, 2017, 2019), VIII, XI Міжнародному науково-практичному семінарі «Структура, властивості та склад бетону» (Рівне, 2013, 2020).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання досліджень, робочу гіпотезу, наведені найголовніші теоретичні положення та закономірності, отримані автором, які мають наукову новизну та практичну цінність.

У першому розділі наведено аналітичний огляд стану наукового розроблення теми, присвяченої аналізу властивостей низькоемісійних цементуючих систем, ефективності лужної активації та наномодифікованих бетонів, а також визначено теоретичні передумови досліджень.

Аналіз головних чинників переходу будівельного виробництва до низьковуглецевої економіки свідчить, що найбільшою рушійною силою для розвитку цементної технології вже протягом тривалого часу є вимога зменшити питоме навантаження CO₂, що досягається шляхом зниження клінкер-фактору та створення нових в'язучих матеріалів. Головні напрямки вдосконалення технології

бетонів включають концепцію клінкер-ефективності та зростання ролі нанотехнологій. При цьому бетон розглядається як високонаукоємний композиційний матеріал, для якого за останні 20 років спостерігається перехід головних показників - від міцності, високої функціональності до довговічності, яка на даний час є визначальною в аналізі життєвого циклу конструкцій (L. Czarnecki, W. Kurdowski).

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

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

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

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

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

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

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

У заключній частині огляду літератури сформульовано мету дисертаційної роботи, визначені завдання, які необхідно вирішити в процесі її виконання.

У другому розділі теоретично та експериментально обґрунтовано принципи побудови еко-ефективних композиційних цементів різного речовинного складу.

Відповідно до мети та поставлених завдань, розроблено схему послідовності досліджень, що відображена у загальній структурно-логічній блок-схемі.

Для визначення особливостей структурно-фазового стану цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях розроблено методологічні основи оцінювання поверхневої активності цементуючих матеріалів, що має важливе значення перш за все для ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів, так як із зменшенням розмірів їх елементів проявляються особливі властивості внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним з одночасною появою квантово-розмірних ефектів. Показано, що при зменшенні розміру частинок від 1,0 мкм до 0,1 та 0,01 мкм ступінь їх дисперсності (A/V) зростає відповідно в 10 та 100 разів, а питома поверхня середнього розміру частинок вказаних розмірів складає 2000; 20000 та 200000 м²/кг. При цьому об'ємна частка міжзернової компоненти (границь розділу) збільшується від 0,29 до 2,97 та 27,1% (відповідно в 10,24 та 93,45 разів), тобто в ультрадисперсних фракціях значно зростає роль

поверхневих явищ на границі розділу фаз, що призводить до появи якісно нових властивостей дисперсної системи.

Ефективність багатокомпонентних цементів в значній мірі виявляється за рахунок комплексної оцінки дисперсності основних складників, яка базується на визначенні їх питомої поверхні, гранулометричного складу частинок та величини їх міжфазної поверхні. Згідно з даними лазерної дифракційної гранулометрії (рис. 1, а, б), гранулометричний склад портландцементу СЕМ І 42,5R ($S_{\text{пит}}=340 \text{ м}^2/\text{кг}$) характеризується вмістом фракцій за об'ємом $D_v(10)$, $D_v(50)$ та $D_v(90)$ відповідно при 2,76, 18,1 та 56,5 мкм, середніми діаметрами за об'ємом $D[4;3]=24,8 \text{ мкм}$ і питомою поверхнею $D[3;2]=5,21 \text{ мкм}$.

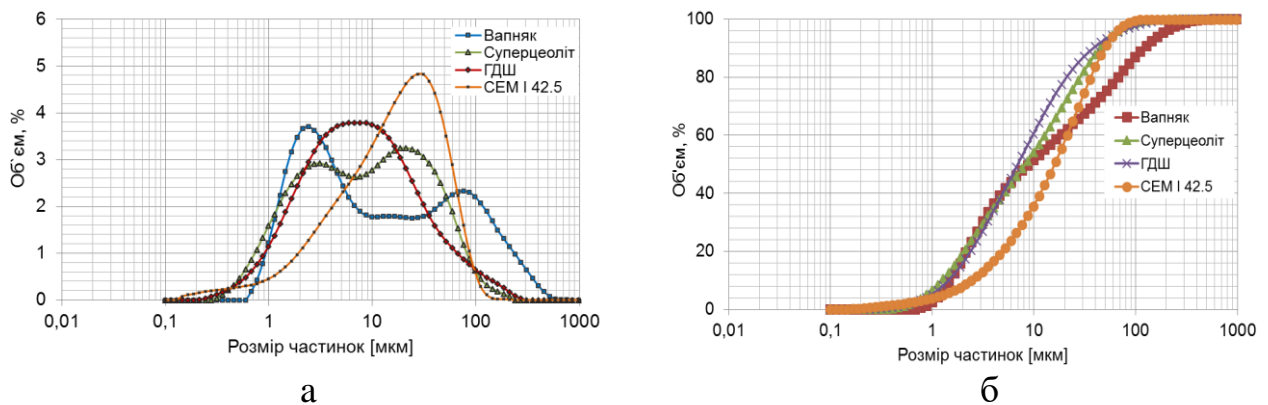


Рисунок 1 – Диференційний (а) та інтегральний (б) розподіли частинок за об'ємом основних складників композиційного портландцементу

Основні мінеральні складники (гранульований доменний шлак ГДШ, зола-винесення ЗВ, високодисперсна пуцолана – суперцеоліт СЦ, вапняк В) характеризуються об'ємним середнім діаметром $D[4;3]$ в межах 28,6...71,9 мкм та середнім діаметром за питомою поверхнею $D[3;2]$ – 4,62...6,55 мкм. При цьому такі складники як суперцеоліт і вапняк мають бімодальний розподіл частинок за об'ємом, зокрема кількість тонкої фракції в межах до 10,0 мкм для суперцеоліту складає 39 об.%, а для вапняку - 32 об.%. Для ГДШ проявляються ультрадисперсні фракції 0,3...1,0 мкм із вмістом 2,91 об.%.

Для оцінки вкладу поверхневих явищ на різних структурних рівнях на основі даних лазерної гранулометрії за розподілом розмірів частинок цементуючих матеріалів за об'ємом проведено розрахунок коефіцієнту диференційного розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею (coefficient of incremental surface area K_{isa}), який визначається добутком коефіцієнту A/V на вміст кожної фракції матеріалу і враховує ступінь внеску окремих фракцій в широкому діапазоні розмірів частинок у загальну питому поверхню. Як видно з рис. 2, розподіл розмірів частинок за питомою поверхнею суттєво відрізняється і поверхнева активність цементуючої системи визначається переважно частинками розміром до 10 мкм. Для СЕМ І фіксуються два максимуми коефіцієнту поверхневої активності ($K_{isa}=4,50 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$ та $K_{isa}=3,05 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$) з розмірами частинок відповідно 0,32 та 2,8 мкм. Згідно кривої інтегрального розподілу за питомою поверхнею СЕМ І вклад частинок розміром менше 1,0 мкм у сумарну поверхню складає 50%, хоча їх вміст за об'ємом

рівний всього 5,85%. Для ГДШ, суперцеоліту та вапняку максимальні значення K_{isa} становлять відповідно 7,85; 9,71 та 11,52 $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$ і знаходяться в діапазоні розмірів 1...2 мкм , що перевищує другий максимум K_{isa} для СЕМ I у 2,60...3,84 рази. Вклад фракцій понад 10 мкм у розвиток питомої поверхні системи практично незначний, хоча їх кількість складає від 20 до 60 об.%.

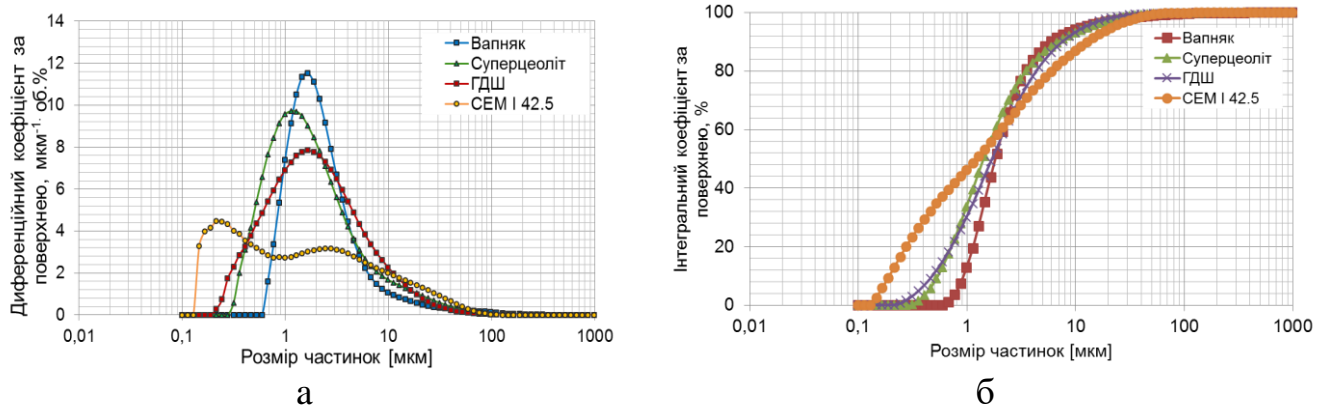


Рисунок 2 – Диференційний (а) та інтегральний (б) розподіли частинок за питомою поверхнею основних складників композиційного портландцементу

Аналіз дисперсності цементуючих матеріалів та їх поверхневої активності залежно від розподілу розмірів частинок за об'ємом та питомою поверхнею свідчить, що реакційно-хімічна активність мінеральних складників відповідає рівню їх надлишкової поверхневої енергії, зокрема фракції із вищою поверхневою активністю більшою мірою сприятимуть прискоренню процесів раннього структуроутворення порівняно з фракціями нижчої активності. Використання складників, що містять високодисперсні частинки, особливо наноструктурного рівня з підвищеною поверхневою енергією, в більшій мірі призводить до збільшення питомої поверхні всієї цементуючої системи, зростання її реакційно-хімічної активності та сприяє синтезу ранньої міцності цементного каменю. При цьому за рахунок поєднання мінеральних складників з різним розподілом частинок за об'ємом та питомою поверхнею забезпечується можливість створення мікроструктурно-спроєктованих композиційних цементуючих систем з високою ранньою міцністю, для яких основний вклад у розвиток поверхневої активності вносять саме тонкі фракції ($\varnothing \leq 6 \text{ мкм}$), для яких ступінь дисперсності $A/V \geq 1$.

Для дослідження впливу води замішування на реологічні властивості цементуючих матеріалів проведено розрахунок товщини плівки з молекул води на поверхні їх зерен. З використанням методу математичного моделювання зміни $S_{\text{пит}}$ в межах 300...1200 $\text{м}^2/\text{кг}$ та В/Ц від 0,20 до 0,50 встановлено, що при збільшенні питомої поверхні цементуючої системи від 300 до 500 $\text{м}^2/\text{кг}$ при В/Ц=0,30 відстань між частинками зменшується від 1,20 до 0,72 мкм ; при В/Ц=0,50 товщина плівки води на цементному зерні зростає до $d=2,53 \text{ мкм}$, що призводить до водовідділення та седиментації у цементуючій системі. Найщільніша упаковка зерен ($d=0,12 \text{ мкм}$) цементуючої системи досягається при найбільшій дисперсності ($S_{\text{пит}}=1200 \text{ м}^2/\text{кг}$) та найменшій водопотребі (В/Ц=0,20). Досягнення заданих параметрів можливе за

рахунок фізичного підходу, який визначає необхідність застосування високоефективних гіперпластифікаторів полікарбоксилатного типу.

На основі аналізу характеристик хіміко-мінералогічного, речовинного та гранулометричного складів цементуючих матеріалів, а також їх поверхневої активності на різних функціональних рівнях показана можливість створення технологічно-оптимізованих композиційних цементів. Основними факторами впливу в даній групі є пуцоланова активність, водопотреба, водовідділення, індекс активності за міцністю основних складників та всієї системи в цілому.

Результати досліджень пуцоланової активності активних мінеральних добавок (ГДШ, ЗВ, цеоліт) за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ свідчать, що через 28 діб для суперцеоліту ($S_{\text{пит}}=1200 \text{ м}^2/\text{кг}$) проявляється найвища активність (207 мг $\text{CaO}/\text{г}$), що перевищує показник для дрібнодисперсного цеоліту ($S_{\text{пит}}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$) в 1,5 рази, відповідно для ГДШ ($S_{\text{пит}}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$) та ЗВ ($S_{\text{пит}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$) поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується в 2,7 та 7,0 разів. Через 2 доби поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для суперцеоліту і ГДШ складає 28 і 8 мг $\text{CaO}/\text{г}$ відповідно. Характерно, що для ГДШ з фракцією до 50 мкм активність за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на рівні 28 мг $\text{CaO}/\text{г}$ досягається лише через 7...8 діб, а ЗВ в ранній період тверднення в більшій мірі виступає як мікронаповнювач. Показано, що порівняно з суперцеолітом для мікрокремнезему ($S_{\text{пит}}=1500 \text{ м}^2/\text{кг}$) кількість поглинутого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 2 та 28 діб більше на 26 та 8 %, тобто суперцеоліт за пуцолановою активністю в більшій мірі наближається до мікрокремнезему. Для суперцеоліту коефіцієнт пуцоланової активності ($K_{\text{п90}}$) згідно EN 450-1:2009 складає 1,67, а границя міцності на стиск розчину згідно ASTM C593-06 становить 7,6 МПа, що перевищує нормативне значення ($R_c \geq 2,5 \text{ МПа}$) в 3 рази. Це свідчить, що саме високодисперсна фракція визначає підвищену пуцоланову активність суперцеоліту та відіграє визначальну роль у процесах раннього структуроутворення багатокomпонентних цементів.

Індекс активності за міцністю відносно СЕМ І для змішаних цементів СЕМ ІІ/В з добавками ГДШ, суперцеоліту та вапняку через 2; 28; 90 діб змінюється в межах відповідно 43...53; 58...61; 69...79, при цьому в ранній період найвище значення показника забезпечує вапняк, а з віком тверднення - суперцеоліт. Для розроблення складів технологічно-оптимізованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю із забезпеченням їх необхідних фізичних властивостей проведено оптимізацію складу суміші мінеральних добавок різного гранулометричного та речовинного складів у трикомпонентній системі «ГДШ - суперцеоліт - вапняк» із застосуванням методу активного планування експерименту за критеріями водопотреби та водовідділення. На основі експериментально-статистичних моделей згідно концентраційного трикутника Гіббса встановлено, що оптимальні значення водопотреби ($\text{НГТ}=24-28\%$) та водовідділення ($K_{06}=12-16\%$) досягаються при наступному співвідношенні мінеральних добавок: Х1 (ГДШ) – 40-45%; Х2 (суперцеоліт) – 30-35%; Х3 (вапняк) – 30-20%. Серією багатофакторних експериментів також визначено вплив вказаних складників на міцність СЕМ ІІ/В-М з клінкер-фактором 0,65. У результаті аналізу ізопараметричних діаграм зміни розпливу конуса та ранньої міцності на стиск визначено, що оптимальний баланс між неклінкерними складниками (17,5 мас.% ГДШ, 10,0 мас.% цеоліт та 7,5 мас.%

вапняк) для четвертинного композиційного портландцементу при випробуванні згідно ДСТУ EN 196-1 забезпечує рухливість цементно-піщаної суміші $RK \geq 190$ мм.

Показано, що показники ранньої та стандартної міцностей промислових четвертинних композиційних портландцементів СЕМ II/B-M, отриманих за технологіями сумісного або роздільного помелу, можуть істотно відрізнятись. Так, для композиційного портландцементу СЕМ II/B-M ($S_{\text{пнт}}=360$ м²/кг), отриманого шляхом сумісного помелу в кульовому млині, міцність на стиск через 2 та 28 діб становить 19,3 та 38,2 МПа і даний цемент відноситься до СЕМ II/B-M 32,5R. Слід відзначити, що стандартна міцність СЕМ II/B-M 32,5R вище міцності СЕМ II/B-S 32,5R, а з віком тверднення спостерігається істотний її приріст і через 2 роки показник перевищує міцність СЕМ I 42,5R.

При роздільному помелі основних складників проявляється бімодальний розподіл розмірів частинок, зокрема за об'ємом - для суперцеоліту та вапнякового порошку, а за питомою поверхнею - для клінкеру і ГДШ. При подальшому змішуванні в кульовому млині 70 мас.% СЕМ I та 30 мас.% вищевказаних мінеральних добавок різного генезису та розмелоздатності отримуються наступні показники: $S_{\text{пнт}}=430$ м²/кг, $D[4,3]=26,3$ мкм, $D[3,2]=4,02$ мкм, $D_v(50)=35,3$ мкм, $K_{\text{isamax}}=5,94$ мкм⁻¹·об.% відповідає фракції 0,243 мкм, де переважають високодисперсні частинки суперцеоліту з підвищеною реакційною здатністю, що визначає високу ранню та стандартну міцності ($R_{c2}=20,3$ МПа, $R_{c28}=44,9$ МПа). Згідно ДСТУ EN 197-1 даний мультимодальний композиційний портландцемент характеризується високою ранньою міцністю, низькою теплотою гідратації (245,7 Дж/г через 41 год) та відповідає СЕМ II/B-M (S-P-L) 42,5R–LH.

Проведені фізико-хімічні дослідження дозволили обґрунтувати закономірності формування мікроструктури композиційних портландцементів та принципи композиційної побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних портландцементів з високою ранньою міцністю СЕМ II/B-M, на основі яких з врахуванням поверхневих явищ та особливостей структурно-фазового стану сформульовано науковий підхід до створення мікроструктурно-спроєктованих композиційних цементів за рахунок синергетичного поєднання основних складників різного речовинного та гранулометричного складів, оптимізації упаковки частинок дисперсної системи з високою енергетичною активністю, прискорення пуцоланової реакції суперцеоліту, що призводить до зростання загального об'єму гідратів, утворення додаткових продуктів гідратації в неклінкерній частині цементного каменю, зменшення капілярної пористості та забезпечує підвищені показники міцності цементуючої системи. Разом з тим, незважаючи на позитивні екологічні та економічні ефекти виробництва мультимодальних композиційних портландцементів, швидкість наростання їх ранньої міцності менша порівняно з чистоклінкерним портландцементом СЕМ I 42,5R, що визначає необхідність комплексної реалізації ефектів фізичної та хімічної оптимізації для одержання ефективних цементуючих систем з високою ранньою міцністю.

У третьому розділі наведено механізми впливу солей лужних металів, суперпластифікаторів полікарбосилатного типу та наномодифікаторів на процеси структуроутворення багатокомпонентних цементуючих систем.

Розвиток виробництва портландцементів з лужною активацією є одним з основних напрямків підвищення ефективності будівельного виробництва. Сполуки натрію і калію відіграють роль структуроутворюючих компонентів, які сприяють синтезу лужних алюмосилікатних цеолітоподібних новоутворень, що дозволяє отримувати на їх основі штучний камінь підвищеної довговічності. Мікросондовим рентгеноспектральним аналізом показано, що в портландцементному клінкері атоми калію з'єднуються з сіркою та концентруються локально в порах на границі розділу фаз з утворенням самостійної фази - водорозчинного мінералу арканіту K_2SO_4 , кількість якого може досягати до 1,5 мас.%. Встановлено, що внаслідок взаємодії водорозчинного арканіту з двоводним гіпсом утворюється комплексна сіль $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ (мінерал сингеніт), яка на ранній стадії структуроутворення зв'язує частину двоводного гіпсу - традиційного сповільнювача тужавіння портландцементу, що викликає деструктивні явища в цементному камені та призводить до погіршення будівельно-технічних властивостей виробів.

Істотний вплив на процеси раннього структуроутворення цементуючих систем може спричинити сумісна дія добавок двоводного гіпсу та солей лужних металів. При цьому карбонати та силікати лужних металів призводять до прискорення тужавіння цементного тіста та втрати пластичних властивостей системи внаслідок їх взаємодії з дигідратом гіпсу, тому в якості лужних активаторів показана доцільність використання нейтральних солей, як Na_2SO_4 , $Na_2S_2O_3$, $NaAl(OH)_4$ та ін.

Дослідження впливу співвідношення між двоводним гіпсом і кількістю добавки сульфату натрію на властивості цементуючих матеріалів проведено методом експериментально-статистичного моделювання відповідно до плану дворівневого експерименту. На основі ізопараметричних діаграм впливу добавок $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (0; 2,5 та 5,0 мас.%) та Na_2SO_4 (0; 2,0 та 4,0 мас.%) на структуроутворення та міцність (тісто 1:0) цементуючої системи (50 мас.% клінкер; 25 мас.% ГДШ; 12,5 мас.% суперцеоліт; 12,5 мас.% зола-винесення, $S_{питт}=4600 \text{ см}^2/\text{г}$) встановлено, що найвища рання міцність через 8 год ($R_{c8}=35,5 \text{ МПа}$) досягається при введенні 2,5 мас.% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ та 2,0 мас.% Na_2SO_4 . Підвищений вміст (3...4 мас. %) добавки сульфату натрію забезпечує більший приріст ранньої міцності, проте з віком тверднення максимальна міцність проявляється для малогіпсового цементу з добавкою 2,0 мас.% Na_2SO_4 . В той же час, в особливо ранній період структуроутворення при введенні суперпластифікатора (1,0 мас.% РСЕ) спостерігається значне сповільнення кінетики набирання міцності каменю ($R_{ст 8год} \leq 0,8 \text{ МПа}$). З іншої сторони, суттєва інтенсифікація процесу тверднення такого модифікованого цементу досягається шляхом введення добавки сульфату натрію в кількості 4,0 мас.% (рис. 3, а), проте через 28 діб оптимальне співвідношення між гіпсом і сульфатом натрію змінюється (рис. 3, б). Так як в портландцементних обмеження щодо вмісту $SO_3 \leq 3,5 \text{ мас.}\%$, тому з врахуванням кількості двоводного гіпсу для СЕМ II/В-М у складі лужно-сульфатного активатора можна ввести додатково лише 1,0-1,5 мас.% SO_3 , що відповідає 1,77-2,65 мас.% Na_2SO_4 .

Проведені фізико-хімічні дослідження дозволяють обґрунтувати механізм лужно-сульфатної активації композиційного портландцементу СЕМ II/В-М (клінкер фактор – 0,65) у відповідності до стехіометрії продуктів гідратації. В процесі гідратації швидкотверднучих клінкерних мінералів C_3S та C_3A , вміст яких в СЕМ

II/V-M складає відповідно 40,0 та 4,5 мас.%), утворюється відповідно 37,0% C-S-H(II) та 13,3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а в результаті взаємодії 2,7% C_3A та 5,0% двоводного гіпсу синтезується 13,2% раннього еtringіту.

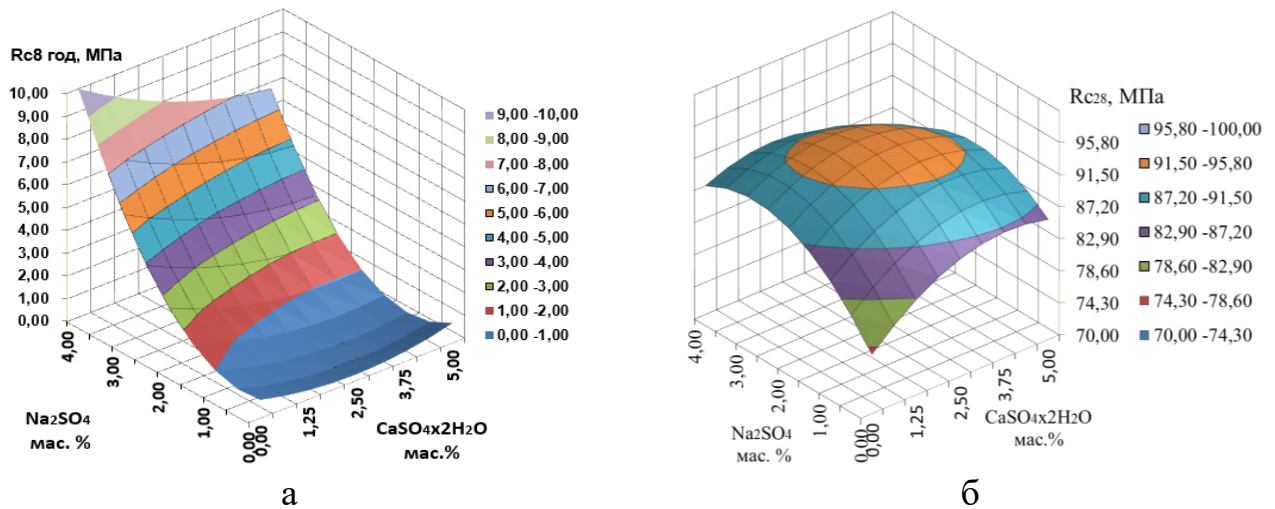


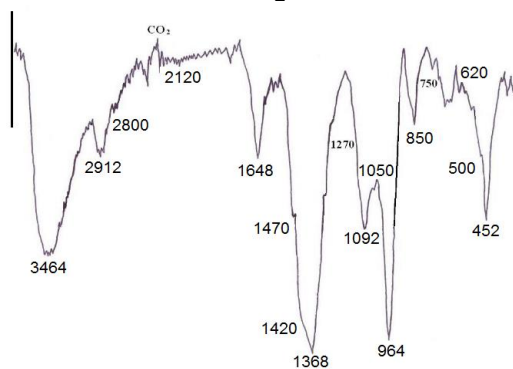
Рисунок 3 – Ізопараметричні поверхні міцності каменю на основі модифікованої цементуючої системи через 8 год (а) та 28 діб (б) тверднення

У ранній період структуроутворення при взаємодії Na_2SO_4 (2,0 мас.%) та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ додатково утворюється високодисперсний хімічно-активний гіпс (2,42 мас.%), який сприяє формуванню 6,4% додаткового еtringіту. В результаті сульфатної активації формуються голчасті кристали еtringіту в кількості до 20 мас.%, які виступають як армуючий елемент цементного каменю. Згідно даних рентгеноспектрального мікроаналізу, лути в основному зосереджуються на зовнішніх продуктах гідратації, істотно посилюючи гідроліз алітової фази. Гідроксид натрію в кількості 1,13 мас.% взаємодіє з реактивними оксидами SiO_2 та Al_2O_3 з утворенням початково змішаних високоосновних Ca, Na-гідросилікатів ($\text{Ca}+\text{Na}/\text{Si} \geq 1$), які внаслідок різкого порушення локального балансу валентностей розкладаються з переходом до цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів каркасної будови N-A-S-H в кількості приблизно 6,0 мас.%, а залишковий гідроксид кальцію частково зв'язується в нанодисперсні фази C-S-H(I). Основними гідратними фазами композиційного портландцементу SEM II/V-M виступають гідросилікати кальцію, гель яких пронизаний голчастими кристалами еtringіту. Загалом вказані гідратні фази в кількості понад 70% визначають основні структурні характеристики та довговічність лужно-сульфатноактивованого цементного каменю.

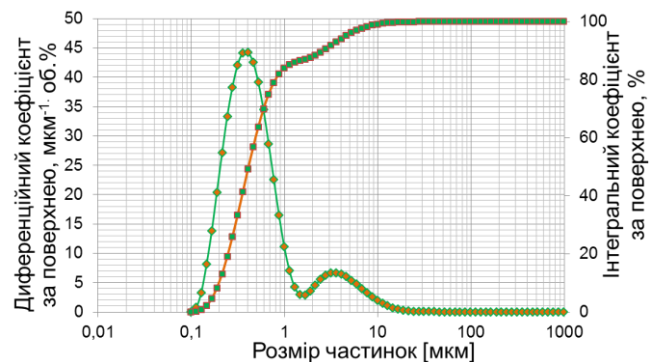
Встановлені закономірності впливу ПАР на процеси структуроутворення композиційних цементів свідчать про часткове блокування ранньої гідратації C_3S із зниженням іонного обміну $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{H}^+$, а відповідно, кількості іонів Ca^{2+} у рідкій фазі, що призводить до підвищення співвідношення CaO/SiO_2 в гідросилікатах кальцію. При введенні сульфатів лужних металів інтенсифікуються процеси поліконденсації SiO_4 -тетраєдрів у гідросилікатах кальцію, а на поверхні зерен C_3A внаслідок утворення еtringіту плівка з молекул ПАР руйнується, що призводить до інтенсифікації процесу гідратації цементуючої системи. Тому заміна частини дигідрату гіпсу на більш розчинний сульфат натрію відкриває шлях до підвищення

ефективності лужно-сульфатної активації модифікованих портландцементних систем. При цьому важливою є оцінка кристалохімічних факторів та особливостей структурно-фазового стану цементуючих матеріалів, що визначають ефективність процесу лужної активації. При правильному підбиранні складу та концентрації лужні катіони, згідно концепції П.В. Кривенка, на першій стадії виступають як каталізатори хімічної деструкції ковалентних зв'язків алюмосилікатної фази мінеральних складників, а потім беруть активну участь у процесах синтезу водостійких елементів гелю N-A-S-H, що складається з нанокристалів цеолітного характеру, які визначають підвищення довговічності цементного каменю.

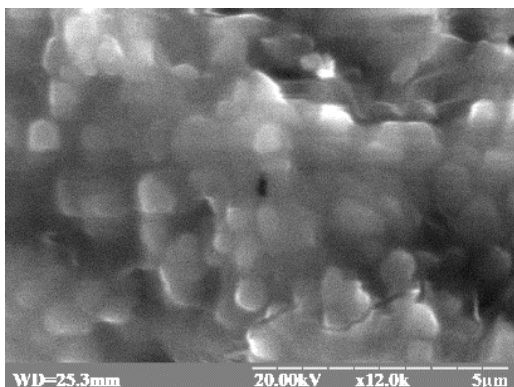
Багатомасштабне моделювання структури гідросилікатних фаз та використання сучасних механізмів їх синтезу забезпечує згідно концепції Crystal Speed Hardening використання в якості прискорювачів ранньої гідратації цементів синтетичних нанокомпозитів C-S-H-PCE. Із застосуванням методу золь-гель технології з розчинів системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-PCE}$ при різних співвідношеннях з подальшим їх диспергуванням у лужному середовищі синтезовано гель, що представляє собою нанодисперсні змішані гідросилікати натрію, кальцію з високою гранулометричною однорідністю, які можна представити як лужний нанокомпозит N-C-S-H-PCE. Методом ІЧ-спектроскопії (рис. 4, а) виявлені структурні особливості різних функціональних груп нанокомпозитів, зокрема смуги поглинання в області 3400, 1640, 1410, 1100 та 872(876) cm^{-1} підтверджують наявність C-S-H(I) з $\text{Ca/Si} < 1,5$ із змінною кількістю H_2O .



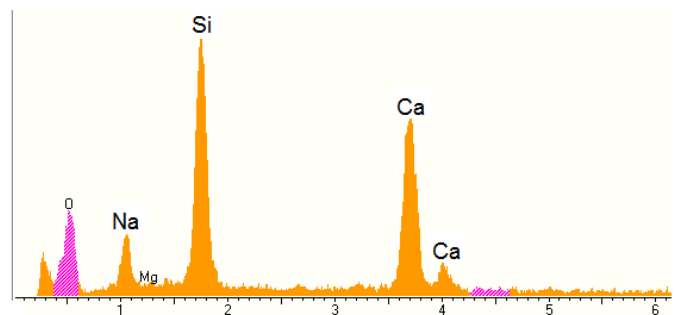
а



б



в



г

Рисунок 4 – ІЧ-спектроскопія (а), диференційний та інтегральний розподіли частинок за питомою поверхнею (б), електронна мікрофоторафія (в) та рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз (г) синтезованого лужного нанокомпозиту N-C-S-H-PCE

Як видно з рис. 4, б, у рентгеноаморфного С-S-H-гелю в діапазоні 0,1...1,0 мкм зосереджено 90% ультрадисперсних частинок з максимумом диференційного коефіцієнту поверхневої активності $K_{isa} = 45 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$, що на порядок перевищує поверхневу активність високодисперсних фракцій композиційного цементу. Завдяки невеликому розміру частинки посіву мають розвинуту площу поверхні (рис. 4, в) та відповідають складу лужного нанокompозиту N-C-S-H (рис. 4, г), що виступає місцем зародження надмалих ядер гідратних С-S-H-фаз на особливо ранньому етапі гідратації цементів. Стимулюючи подальше зародження, ці перші зародки сприяють більш швидкому подальшому розвитку гідратних фаз у цементному камені.

Добавка лужного наномодифікатора типу N-C-S-PCE призводить до підвищення міцності цементного каменю на основі СЕМ II/В-М у ранній період тверднення (через 12 та 24 год – відповідно у 4,9 та 2,8 разів), при цьому капілярна пористість цементного наномодифікованого каменю зменшується до 3,8%, тобто лужний нанокompозит N-C-S-H-PCE забезпечує значне прискорення раннього тверднення композиційних портландцементів, що відкриває нові можливості направленої регулювання процесів структуроутворення в системі $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.

У четвертому розділі представлені результати розроблення лужноактивованих композиційних цементів з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення.

Термокінетичні характеристики процесів раннього структуроутворення композиційних цементів дозволяють виявити вплив модифікаторів на кінетику набирання їх ранньої міцності. Результатами порівняльних досліджень встановлено, що для композиційного портландцементу СЕМ II/В-М 32,5R індукційний період триває 3,3 год, основний температурний максимум досягається через 13,2 год при $\Delta t_{max} = 2,4$ год (рис. 5). Суперпластифікатор полікарбосилатного типу призводить до збільшення індукційного періоду в 2,5 рази. У той же час, натрію сульфат інтенсивно прискорює процес гідратації – індукційний період пришвидшується до 3,1 год, а основний температурний максимум досягається через 11,7 год. Це свідчить про визначальний вплив лужно-сульфатного активатора Na_2SO_4 як ефективного інтенсифікатора початкових гідратаційних процесів у модифікованому композиційному портландцементі.

Дослідженнями впливу лужно-сульфатного активатора тверднення Na_2SO_4 та полікарбосилатного суперпластифікатора PCE на фізико-механічні властивості композиційного портландцементу СЕМ II/В-М 32,5R встановлено, що лужно-сульфатноактивованій композиційний портландцемент з вмістом 2,0 мас.% Na_2SO_4 (В/Ц = 0,50, РК = 170 мм) характеризується прискореним набиранням ранньої міцності (через 2 доби тверднення міцність збільшується на 30% порівняно з СЕМ II/В-М без добавок). При введенні комплексного модифікатора (2,0 мас.% Na_2SO_4 + 1,0 мас.% PCE) для досягнення рівної пластичності (РК = 170 мм) В/Ц знижується до 0,40 та спостерігається збільшення міцності – через 2 доби в 1,5 рази (24,5 МПа), через 7 діб у 1,36 рази (39,2 МПа), через 28 діб - у 1,33 рази (46,9 МПа). При цьому значення границі міцності на згин також підвищуються у всі терміни тверднення. Це свідчить, що композиційний портландцемент СЕМ II/В-М 32,5R за рахунок лужно-сульфатної активації та модифікування ефірами полікарбосилату може бути

переведений до вищого класу за характеристиками міцності на стиск (42,5 R), включаючи ранню міцність і за властивостями відповідати чистоклінкерному портландцементу СЕМ І 42,5R.

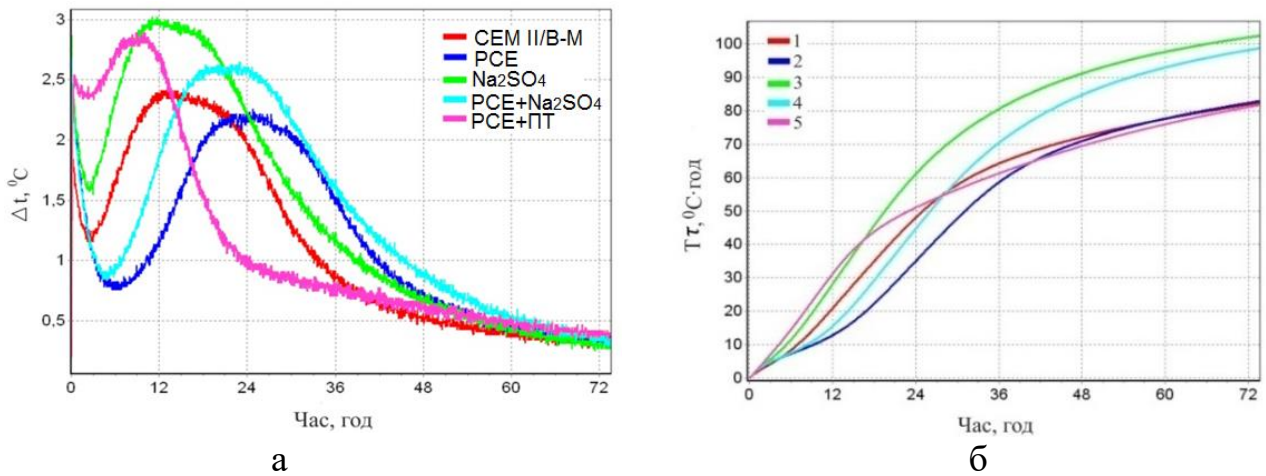


Рисунок 5 – Термокінетичні залежності швидкості dQ/dt (а) та повноти Q (б) тепловиділення при твердненні СЕМ ІІ/В-М з добавками

Ефективним способом прискорення раннього структуроутворення лужноактивованих композиційних портландцементів є також застосування нанопуцолани, в якості якої використано дисперсію колоїдного розчину на основі частинок діоксиду кремнію розміром від 2 до 150 нм. Висока гідрофільність поверхні наночастинок та здатність формувати розвинений подвійний електричний шар обумовлює виникнення значного електрокінетичного потенціалу ($\xi=64$ мВ) на поверхні nano-SiO_2 , що сприяє покращенню дисперсії частинок та зростанню пуцоланової активності. При цьому поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 2, 28 і 150 діб становить відповідно 55, 346 і 394 мгСаО/г і перевищує активність мікрокремнезему в середньому в 1,6 рази.

Згідно з даними лазерної дифракції (табл. 1), середні діаметри $D[4;3]$ та $D[3;2]$ для nano-SiO_2 зменшуються до 0,209 і 0,200 мкм. Для СЕМ ІІ/В-М найвище значення поверхневої енергії ($K_{\text{isa}}=5,95$ мкм $^{-1}$ об.%) відповідає розміру 0,314 мкм, при цьому область активних частинок (до 1,0 мкм) займає всього 5,4 об.%.

Таблиця 1

Показники дисперсності СЕМ ІІ/В-М та nano-SiO_2

Матеріал	$S_{\text{пит}}$, м 2 /кг	$\text{Ø}<1$ мкм,%	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	$D[3;2]$ мкм	$D[4;3]$ мкм	D_{Kmax} , мкм	A/V , мкм $^{-1}$	K_{isa} , мкм $^{-1}$ об.%
СЕМ ІІ/В-М	420	4,75	2,13	20,5	4,38	25,9	0,314	19,1	5,92
нано- SiO_2	28400	100,0	0,155	0,204	0,200	0,209	0,188	31,91	761,17

Для nano-SiO_2 , незважаючи на часткову агломерацію, всі частинки розміщуються в діапазоні до 0,3 мкм, при цьому для ультрадисперсних частинок з розміром 0,188 мкм досягається $K_{\text{isa}}=761,17$ мкм $^{-1}$ об.%, що в 128 раз вище порівняно з СЕМ ІІ/В-М. Це свідчить, що навіть при незначній кількості (1,5 мас.%)

ультрадисперсні частинки нано-SiO_2 вносять суттєвий вклад (на рівні 45%) у розвиток питомої поверхні цементуючої системи на основі СЕМ II/В-М.

З використанням нанотехнологічного підходу розроблено лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення. Як видно з рис. 6, а, для композиції на основі СЕМ II/В-М 32,5R з комплексною добавкою поліфункціональної дії (2,0 мас.% Na_2SO_4 + 1,0 мас.% PCE + 1,5 мас.% нано-SiO_2) спостерігається значне підвищення особливо ранньої міцності, а саме через 10 год – у 25 разів ($R_c=2,5$ МПа), через 24 год – у 4,6 рази ($R_c=17,6$ МПа); через 2 доби міцність на стиск зростає в 2,4 рази ($R_{c2}=37,2$ МПа), а стандартна міцність - досягає $R_{c28}=68,7$ МПа; через 180 і 360 діб міцність зростає до 76,3 та 80,9 МПа. Аналогічна кінетика наростання міцності спостерігається і при випробуванні на згин (рис. 6, б). Отже, за рахунок поєднання фізичного та хімічного підходів шляхом використання лужного активатора, полікарбоксилатного суперпластифікатора та нанокремнезему створюється можливість одержання особливошвидкотверднучих ($R_{c1}/R_{c28}=44,9\%$; $R_{c2}/R_{c28}=96,2\%$) високоміцних портландцементних композицій на основі СЕМ II/В-М 32,5R.

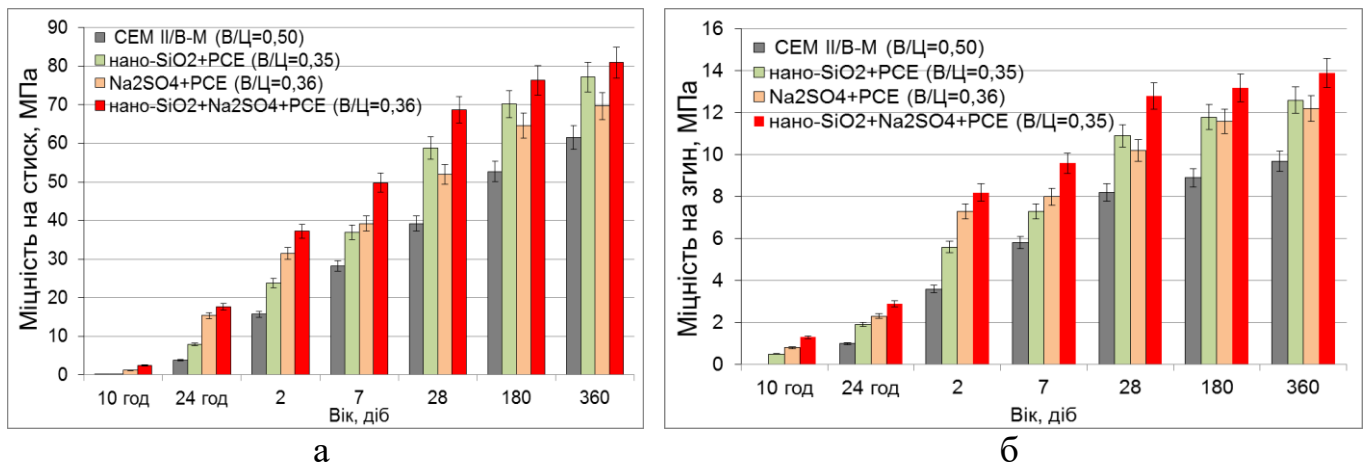
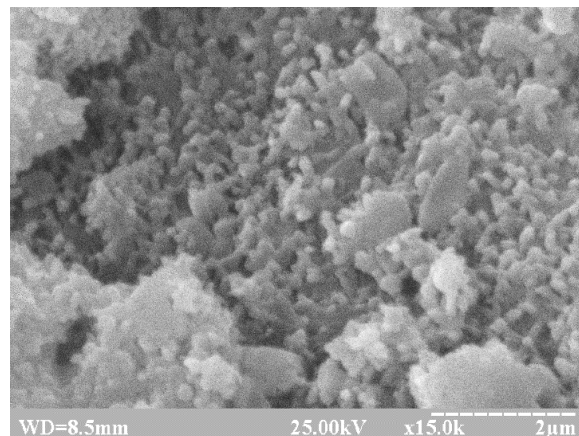
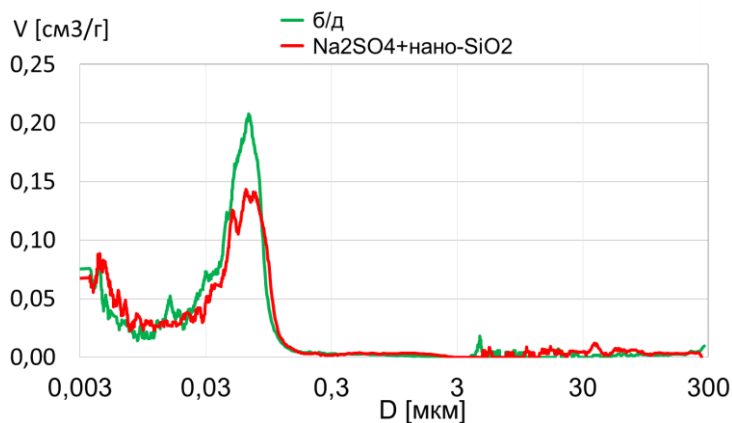


Рисунок 6 – Міцність на стиск (а) та згин (б) композиційного портландцементу з добавками Na_2SO_4 , PCE та нано-SiO_2

Методами фізико-хімічного аналізу встановлені особливості впливу нанокремнезему на процеси раннього структуроутворення та фазовий склад лужноактивованого цементного каменю. Високодисперсні частинки нано-SiO_2 підвищують в'язкість рідкої фази, зменшують сегрегацію та покращують реологічні характеристики цементу. Методом ртутної порометрії показано (рис. 7, а), що для СЕМ II/В-М найбільший об'єм ($V=0,20$ $\text{см}^3/\text{г}$) займають пори діаметром 0,050-0,070 мкм. В той же час, лужноактивований композиційний портландцемент з нано-SiO_2 характеризується більшою (в 1,8-2,0 рази) кількістю нанопор діаметром 0,006-0,01 мкм, які займають об'єм $V=0,056-0,020$ $\text{см}^3/\text{г}$. Згідно з даними термогравиметрії, для цементного каменю з трикомпонентною добавкою $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{PCE}+\text{нано-SiO}_2$ через 1 добу тверднення втрати маси в інтервалі температур до 400 °C збільшуються на 3,5%, що свідчить про утворення більшої кількості C-S-H-фаз, які ущільнюють мікроструктуру цементного каменю, крім цього відбувається кольматація пор дрібнодисперсними (0,2-1,8 мкм) кристалами еtringіту (рис. 7, б). Це свідчить, що

нанопуцолана блокує мікропори та призводить до утворення більшої кількості нанопор, що сприяє зменшенню проникності та покращенню капілярно-пористої структури цементного каменю. Звідси витікає, що за рахунок синергетичного поєднання нано-SiO₂ з лужним активатором (Na₂SO₄) та PCE створюється "прискорюючий ефект", що забезпечує можливість для компенсації сповільненої кінетики тверднення композиційних портландцементів з підвищеним вмістом мінеральних добавок.



а

б

Рисунок 7 – Розподіл пор (а) та електронна мікрофотографія (б) поверхні сколу цементного каменю на основі лужноактивованого композиційного портландцементу з добавкою нано-SiO₂

Результати випробувань лужноактивованого композиційного цементу (клінкер-фактор – 0,50) згідно ДСТУ Б EN 196-1 свідчать, що при введенні комплексного модифікатора N-C-S-H-PCE разом з мікрокремнеземом (МК) досягається істотний водоредукуючий ефект ($\Delta V/\Omega=38,0\%$, РК=180 мм), початкова міцність на стиск через 12 і 24 год становить 11,5 і 19,7 МПа, а через 28 та 180 діб складає 63,2 і 78,2 МПа, що в 1,7 і 1,5 рази більше порівняно з цементом без добавок СЕМ V/A. Методом рентгенофазового аналізу підтверджено, що в результаті лужно-сульфатної активації інтенсифікується раннє еtringітоутворення. Одночасно внаслідок пуцоланічних реакцій за рахунок мікрокремнезему інтенсивність ліній гідроксиду кальцію зменшується в 3,5 рази, а також зростає кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію C-S-H(I).

Для одержання швидкотверднучих цементуючих композицій пуцоланової дії досліджено комплексний вплив лужного наноконкомпозиту 2,0 мас.% N-C-S-H та 1,0 мас.% PCE на фізико-механічні властивості сульфатостійкого цементу з пуцоланою СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR (клінкер-фактор – 0,78, $S_{питт}=460\text{ м}^2/\text{кг}$), одержаного за технологією роздільного помелу шляхом змішування СЕМ I з суперцеолітом. Встановлено, що при водоредукуючому ефекті ($\Delta V/\Omega=30\%$) отримується рівнорухлива стандартна цементно-піщана суміш (РК=192 мм), при цьому міцність на стиск через 1; 2; 28 та 180 діб тверднення зростає відповідно до 36,2; 51,2; 80,2 і 105,2 МПа. Вплив наноконкомпозиту N-C-S-H-PCE на реологічні та механічні властивості СЕМ IV/A(P) зростає при додатковому введенні високоалюмінатної золи винесення, що дозволяє в більш повній мірі реалізувати механізм лужної активації.

При цьому водоредукуючий ефект зростає ($\Delta V/C=40\%$, $R_K=190$ мм), а міцність на стиск у ранній період тверднення збільшується до $R_{c1}=43,1$ МПа та $R_{c2}=62,7$ МПа, а через 28 і 180 діб досягає значень 97,2 та 120,6 МПа. Згідно з ДСТУ Б EN 196-1 дана наномодифікована лужноактивована пуцоланова композиція характеризується підвищеною кінетикою набирання ранньої міцності ($R_{ct1}/R_{ct28}=61,9\%$; $R_{ct2}/R_{ct28}=90,1\%$), відповідає найвищому класу міцності 52,5R і належить до надшвидкотверднучих та високоміцних.

Випробуваннями пуцоланового цементу СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR в умовах сульфатного та магнезійного середовищ згідно ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 встановлено, що значення коефіцієнту корозійної стійкості K_c через 90, 180, 365 діб складають 1,95; 1,62; 1,35 та 1,18; 1,09; 0,96 відповідно, тоді як для зразків на основі СЕМ I коефіцієнт K_c зменшується в 1,1-1,3 рази. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в більш агресивному магнезійному середовищі для цементів СЕМ I та СЕМ IV спостерігаються лінії бруситу $Mg(OH)_2$ та гідромонохлориду алюмінату кальцію $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Для модифікованого пуцоланового цементу СЕМ IV інтенсивність вказаних ліній значно менша, що свідчить про його підвищену корозійну стійкість в умовах магнезійної корозії.

Рациональне проектування багатокомпонентного цементу (клінкер-фактор - 0,3...0,4), одержаного шляхом змішування білого портландцементу СЕМ I 42,5, активних мінеральних добавок світлих відтінків (суперцеоліт, метакаолін та ін.) та карбонатного мікронаповнювача з модифікуванням суміші ПАР та Na_2SO_4 створює можливість одержання низькоенергоємних лужноактивованих декоративних цементів для реставраційних і оздоблювальних робіт, які є аналогами романцементу.

П'ятий розділ присвячено розробленню наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів багаторівневої структури на основі лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, проектуванню їх складів та вивченню будівельно-технічних властивостей.

Дослідженнями показників технологічності, конструктивності та призначення модифікованого бетону на основі мультимодального композиційного портландцементу СЕМ II/B-M 32,5R ($C=400$ кг/м³) встановлено, що для бетонної суміші марки за осадкою конуса S4 ($OK=170$ мм) середня густина становить 2420 кг/м³, об'єм втягнутого повітря - 2,5%; показники водовідділення (0,6%) та розчинівідділення (1,0 %) відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000. Для бетону класу C32/40 призмova міцність $f_{cm, prism}=48,5$ МПа, модуль пружності $E_{cm}=30,5$ ГПа, коефіцієнт Пуасона $\nu=0,17$; міцність через 365 діб тверднення зростає до 83,2 МПа; водонепроникність складає W14, морозостійкість - F300.

Аналізом експериментально-статистичних моделей міцності бетонів з витратою композиційного портландцементу СЕМ II/B-M 32,5R в межах 320...420 кг/м³ встановлено, що при введенні 1,0–1,5 мас.% РСЕ за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту (34–27%) через 2 доби тверднення досягається міцність $f_{cm2}=47,0$ МПа ($C=420$ кг/м³). Для оцінки взаємозв'язку між екологічними та технічними характеристиками цементу та бетону визначено ефективність клінкеру в бетоні [кг/(м³ · МПа)], а також інтенсивність виділення CO_2 (CO_2 -інтенсивність, кг CO_2 /(м³·МПа)). Показано, що із збільшенням міцності бетону ці величини зменшуються, тобто портландцементний клінкер використовується більш

ефективно. Так, для модифікованого бетону на основі СЕМ ІІ/В-М 42,5R питома витрата клінкеру на одиницю міцності через 28 діб складає 4,5...3,0 кг/(м³·МПа), при цьому CO₂-інтенсивність становить 3,9... 2,6 кг CO₂/(м³ · МПа), що значно менше порівняно з традиційними бетонами (8-10 кг CO₂/(м³ · МПа)).

Для одержання швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів визначальною є щільність упаковки зерен, яка забезпечується оптимізацією гранулометричного складу суміші заповнювачів та композиційного портландцементу, а також введенням нанокремнезему (рис. 8, а). Для бетонної суміші номінального складу Ц:П:Щ₂₋₄:Щ₄₋₁₆=1:1,1:1,42:2,23 для досягнення марки за консистенцією S4, водоцементне відношення складало 0,68, середня густина – 2400 кг/м³, вміст повітря – 3,2 %. Як видно з рис. 8, б, рання міцність бетону через 12 та 24 год складала відповідно 0,8 та 10,2 МПа, а стандартна – 40,5 МПа. При введенні комплексної добавки РСЕ+Na₂SO₄ досягається водоредукуючий ефект (ΔВ/Ц=40%) із забезпеченням осадки конуса 160 мм (ρ = 2420 кг/м³, V_п = 2,5 %). За оцінкою питомої міцності такий модифікований бетон характеризується середнім її наростанням (f_{cm2}/f_{cm28}=0,39). Введення трикомпонентної добавки РСЕ+Na₂SO₄+нано-SiO₂ до бетонної суміші (В/Ц=0,40, ρ = 2410 кг/м³, V_п=2,4 %) забезпечує приріст ранньої міцності через 12 год – у 8 разів, а через 1 та 2 доби – у 2,3 рази. У проектному віці міцність наномодифікованого швидкотверднучого бетону становить 74,2 МПа, що відповідає класу С50/60; за оцінкою питомої міцності бетон характеризується швидким її наростанням (f_{cm2}/f_{cm28}=0,51), при цьому модуль пружності зростає від 28,5 до 43,6 ГПа порівняно з контрольним складом.

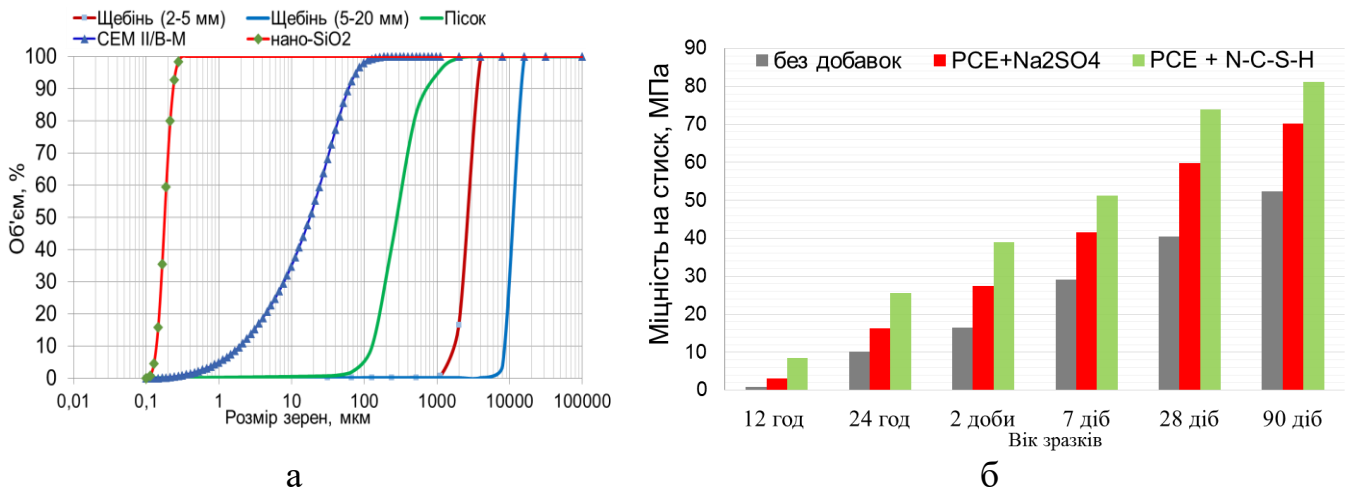
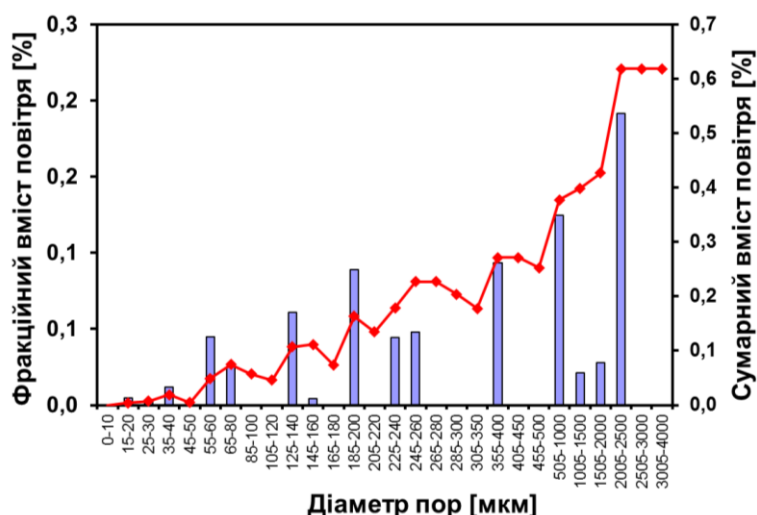
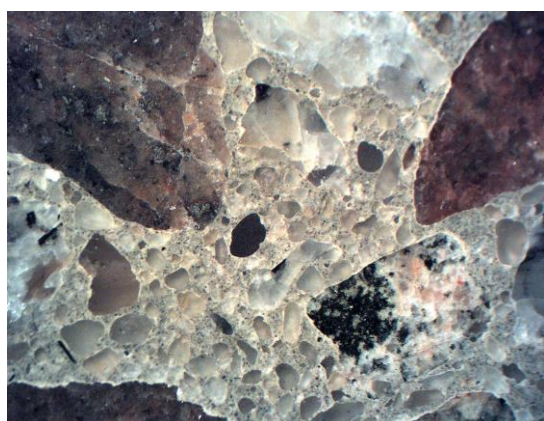


Рисунок 8 – Інтегральний розподіл зерен основних компонентів (а) та міцність на стиск (б) наномодифікованого клінкер-ефективного бетону

Аналізом результатів силових і енергетичних характеристик тріщиностійкості встановлено, що показники питомих і загальних питомих ефективних витрат енергії на статичне руйнування до моменту початку руху тріщини становлять 143 і 499 Дж/м² відповідно при в'язкості руйнування 0,78 МПа·м^{1/2}. Дослідженнями порової структури показано, що для наномодифікованого бетону характерні дрібні повітряні пори (A₃₀₀ = 1,34), які рівномірно розподілені в структурі цементуючої матриці. Крім цього показник Пауерса, який визначає відстань між порами, складає 0,154 мм

(норма $\leq 0,2$ мм), що визначає підвищену довговічність у процесах заморожування та відтавання (марка за морозостійкістю F300, марка за водонепроникністю W14).

Наномодифікований швидкотверднучий бетон підвищеної тріщино- та корозійної стійкості одержано на основі сульфатостійкого цементу з пуцоланою СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR ($\rho=370$ кг/м³), добавок золи-винесення та лужного нанокompозиту. За показниками ранньої ($f_{cm2}=51,9$ МПа) та проектної ($f_{cm2}=98,9$ МПа) міцностей наномодифікований бетон (марка за консистенцією S4, В/Ц=0,38, V=1%) відповідає класу C60/75 та характеризується швидким її наростанням ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,52$); міцність через 180 діб тверднення зростає до 118,2 МПа. Для такого наномодифікованого бетону модуль пружності становить $E_{cm}=49,5$ ГПа, водонепроникність досягає W18, морозостійкість – F400. При цьому забезпечуються високі значення питомих енерговитрат ($G_i=177$ Дж/м²; $G_f=542$ Дж/м²) та в'язкість руйнування ($K_i=0,90$ МПа·м^{1/2}), що підтверджується дослідженнями порової структури. Комплексне поєднання золи винесення та лужного нанокompозиту забезпечує на мезорівні високу міцність контактної зони на границі «цементуюча матриця-заповнювач» (рис. 10, а), а наномодифікований бетон характеризується підвищеною кількістю дрібних повітряних пор ($A_{300}=1,12$), які рівномірно розподілені в структурі цементуючої матриці (рис. 9, б), показник Пауерса становить 0,172 мм.



а

б

Рисунок 9 – Наномодифікований бетон на основі СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR: а – макроструктура, б – розподілення повітряних пор за розміром

За допомогою методів растрової електронної мікроскопії показано, що введення до цементного тіста нанокремнезему покращує мікроструктуру цементуючої матриці бетону. При цьому вилугування іонів кальцію стає значно нижчим, оскільки частинки наносиліки вже в ранньому віці тверднення реагують з гідроксидом кальцію з утворенням додаткових кластерів щільного гелю С-S-H(I) (рис. 10, а, б). У ранній період структуроутворення колювання пор на рівні мікроструктури також відбувається за рахунок введення нано-зародків С-S-H, які утворюють додаткові центри кристалізації гідросилікатів кальцію між зернами цементу. Завдяки "прискорюючому ефекту" лужного нанокompозиту N-C-S-H у

поєднанні з лужно-сульфатним активатором створюється можливість суттєвого збільшення ранньої міцності цементуючої матриці клінкер-ефективних бетонів. При цьому наномодифікування цементуючої матриці надає структурам дрібнокристалічний та більш щільний характер за рахунок збільшення контактів між частинками гелеподібних низькоосновних фаз С-S-H(I) з утворенням композиційної зшитої структури на мікро- та нанорозмірному рівнях, що забезпечує суттєве прискорення тверднення клінкер-ефективних бетонів.

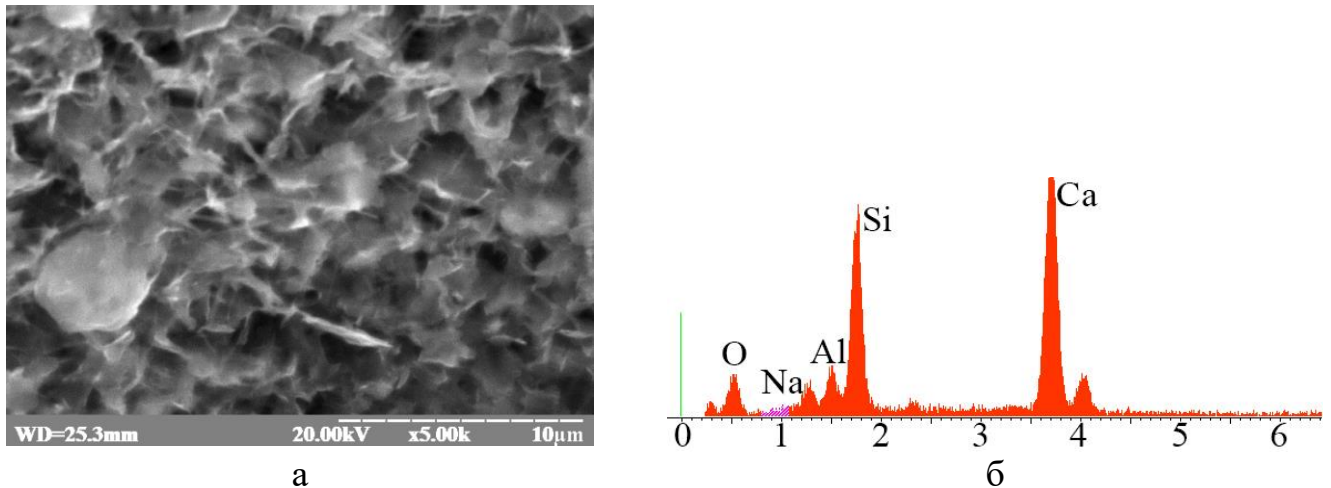


Рисунок 10 – Електронна мікрофотографія (а) та рентгеноспектральний аналіз (б) поверхні цементуючої матриці клінкер-ефективного бетону через 2 доби з комплексною добавкою Na_2SO_4 + нано- SiO_2 + С-S-H-PCE

Швидкотверднучі бетони ($f_{\text{cm}2}=31,5$ МПа, $f_{\text{cm}2}/f_{\text{cm}28}=0,58$) з прискореним твердненням на морозі (до -10°C) отримані з використанням комплексних модифікаторів прискорююче-протиморозної дії. Методом низькотемпературної дилатометрії встановлено, що для свіжозаморожених модифікованих дрібнозернистих сумішей (Ц:П=1:2) температура початку замерзання рідкої фази знижується до -7°C , а деформації розширення зменшуються в 3,7 рази.

Високофункціональні бетони підвищеної жаростійкості розроблені на основі портландцементу з цеолітом СЕМ II/A-P 42,5R, які характеризуються пониженим тріщиноутворенням при температурах до 500°C . З використанням багатофакторного експерименту оптимізовано склади бетонів на основі лужноактивованого СЕМ II/A-P 42,5R та добавки мікрокремнезему. Графічна інтерпретація результатів свідчить (рис. 11), що оптимальна кількість мікрокремнезему (8,0 мас.%), лужного активатора (2,0 мас.%) та PCE (1,0 мас.%) забезпечує через 2 доби в нормальних умовах тверднення одержання підвищеної міцності ($f_{\text{cm}2} = 75,15$ МПа); після температурної обробки ($T=400^\circ\text{C}$) внаслідок ефекту самозапарювання міцність зростає ($f_{\text{cm}T} = 103,8$ МПа). З використанням корундового заповнювача та добавки лужного нанокompозиту N-C-S-H-PCE за рахунок поліпшення міжфазної взаємодії та зміцнення контактної зони отримано наноінженерні композити, які представляють собою ультрависокофункціональні бетони з міцністю на згин/стиск 15/160 МПа та стиранністю на рівні 0,02...0,04 г/см², що створює можливість для їх

застосування в цементній промисловості в якості футерувального матеріалу в умовах екстремального абразивного зносу при температурах до 400°C.

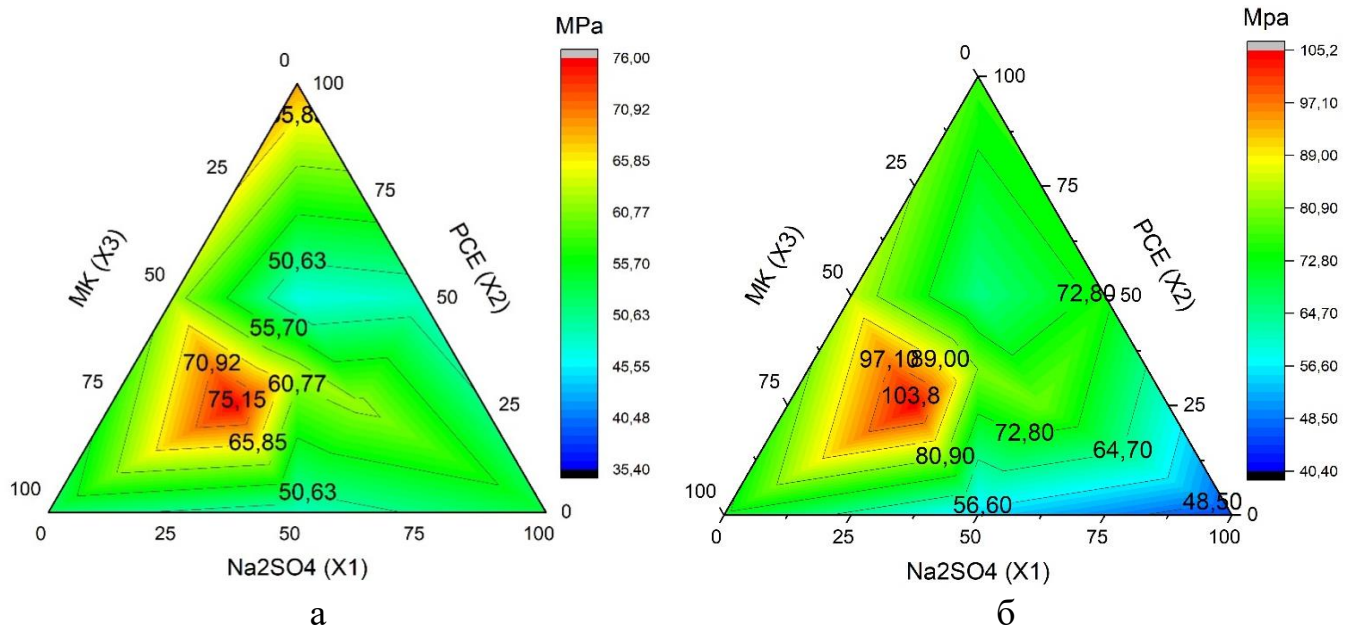


Рисунок 11 – Ізолінії міцності наномодифікованого високофункціонального бетону через 2 доби тверднення в нормальних умовах (а) та після температурної обробки при $T=400^{\circ}\text{C}$

За результатами досліджень клінкер-ефективних бетонів на основі лужноактивованих композиційних цементів показано, що технологія їх виготовлення визначає необхідність дотримання особливих умов для забезпечення належної структури цементуючої матриці та експлуатаційних властивостей виробів, при цьому гранично низьке водо-в'язуче відношення за рахунок полікарбоксилатних суперпластифікаторів та підбір співвідношення компонентів твердої фази на різних масштабних рівнях сприяють отриманню особливо щільної мікроструктури матеріалу. Високодисперсні добавки (мікрокремнезем, суперцеоліт) підвищують дрібнозернистість мікроструктури цементуючої матриці бетону і разом наномодифікаторами поліпшують міжфазну взаємодію із зміцненням контактної зони, що дозволяє отримати наноінженерні композити.

У шостому розділі представлено результати промислового випуску лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, впровадження наномодифікованих бетонів і сухих будівельних сумішей на їх основі.

У виробничих умовах ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено промисловий випуск партій цементів з високою ранньою міцністю: портландцементу з вапняком СЕМ II/A-LL 42,5R (400 тис. т), композиційного портландцементів СЕМ II/B-M(S-P-L) 32,5R (700 тис. т), мультимодального композиційного портландцементу СЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5R (600 т), лужноактивованого композиційного портландцементу АСЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5R (600 т), сульфатостійкого цементу з пуцоланою СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR (100 т). При випуску композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ II/B-M(S-P-L) 32,5R за технологією сумісного помелу питомий економічний ефект становить 68,1 грн/т, фактичний економічний ефект від

впровадження промислових партій в кількості 700 тис. тонн – 47,670 тис. грн; при випуску мультимодального композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М(S-P-L) 42,5R за технологією роздільного помелу економічна ефективність становить 257,75 грн/т, фактичний економічний ефект - 154,65 тис. грн.

Здійснено промисловий випуск товарних бетонів на основі лужноактивованих композиційних портландцементів на ДП „Спецзалізобетон” для влаштування промислових площадок. Ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва і вкладання складає 75...100 грн на 1 м³ товарного бетону. На ТОВ «Силікат ЛТД» (м. Одеса) впроваджено сульфатостійкий цемент з пуцоланою з високою ранньою міцністю для виготовлення залізобетонних буроін’єкційних паль під влаштування польового фундаменту (загальний об’єм бетонної суміші - 1330,5 м³), що забезпечує підвищену корозійну стійкість при експлуатації в умовах дії агресивних середовищ. Промисловий випуск товарних бетонів класу С35/45 (загальний об’єм бетонної суміші - 15 тис. м³) на основі портландцементу з вапняком здійснено на ТзОВ «Європромбізнес» для бетонування монолітних фундаментів вітротурбін під час будівництва Орлівської ВЕС (Запорізька обл.) із забезпеченням скорочення викидів СО₂ на 400 тис. т на рік. При цьому вирішено завдання забезпечення високої технологічності бетонних сумішей та швидкості тверднення модифікованих бетонів. На ДП «Спецзалізобетон» здійснено виготовлення залізобетонних пустотілих плит перекриття з використанням розробленого нанокompозиту N-C-S-H-PCF за технологією безопалубного формування на стендах технологічної лінії "Nordimpianti" із забезпечення необхідних відпускної та проектної міцності бетону при низькотемпературних режимах теплової обробки та скороченні часу витримування.

На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» впроваджено наномодифіковані ультрависокофункціональні бетонні суміші на основі портландцементу з пуцоланою для ремонтних робіт внутрішньої футеровки циклонів верхніх ступенів цементної печі із забезпеченням високої міцності через 1-2 доби тверднення, абразивної стійкості під час експлуатації в умовах високих температур до 400°С. Ефективність від впровадження таких наноінженерних композитів становить 5,9 тис. грн/т. У виробничих умовах ТзОВ Завод «Полімербудпром» випущено дослідні партії суміші сухої будівельної модифікованої на основі лужноактивованого декоративного цементу. На ПП "Архітектурна майстерня "Ренесанс" проведено апробацію сухих будівельних сумішей модифікованих при реставрації частини фасадів Палацу Любомирських у м. Львові. Фактичний економічний ефект при об’ємі виготовлення 12 м³ суміші становить 1,23 тис. грн.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено актуальну науково-прикладну проблему з розроблення теоретичних основ і технологій лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих клінкер-ефективних високофункціональних бетонів, що дозволяє системно поєднувати їх технічні, екологічні та економічні переваги. Найважливіші наукові та практичні результати сформульовані як такі:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність використання комплексного фізико-хімічного та нанотехнологічного підходів для розроблення технологічно-оптимізованих лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю які полягають в синергетичному поєднанні складників різного генезису та дисперсності, модифікуванні суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу, розкритті особливостей лужно-сульфатної активації, а також використанні наноконструктивів, що забезпечить одержання наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів підвищеної довговічності в різних умовах експлуатації.

2. Встановлено закономірності формування структурно-фазового складу цементуючих матеріалів на різних функціональних рівнях та фактори впливу на їх властивості. З використанням розроблених методологічних засад оцінки поверхневої активності цементуючих матеріалів показано, що для ультрадисперсних мультиструктурних об'єктів із зменшенням розмірів їх елементів (менше 1,0 мкм) суттєво зростає роль поверхневих явищ на границі розділу фаз: зі зменшенням діаметра частинок від 1,0 мкм до 0,1 та 0,01 мкм об'ємна частка міжзернової компоненти збільшується від 0,29 до 2,97 та 27,1%, тобто зростає відповідно в 10,24 та 93,45 раз, що призводить до появи якісно нових особливих властивостей дисперсної системи внаслідок зміни термодинамічного стану наносистем порівняно з класичним з одночасною появою квантово-розмірних ефектів.

3. Розроблено принципи побудови технологічно-оптимізованих мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, що базуються на дослідженні впливу хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів основних складників на фізичні, технічні та екологічні властивості (легковкладальність, стандартна та рання міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище). Технологічна оптимізація за рахунок комбінування мінеральних добавок (ГДШ, суперцеоліту та вапняку) з різною поверхневою енергією ($K_{isa} = 7,85 \dots 11,52 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) забезпечує одержання мікроструктурно-спроектованого мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/B-M (S-P-L) 42,5R-LH, який характеризується високою водоутримувальною здатністю (98,9%), однорідністю і стабільністю ($K_{06}=15,2\%$) без водовідділення та розшарування.

4. Доведено ефективність комплексного впливу солей лужних металів і суперпластифікатора полікарбоксилатного типу на процеси раннього структуроутворення композиційних портландцементів. Показано, що заміна 1,0-1,5 мас.% SO_3 з дигідрату гіпсу в складі модифікованого композиційного портландцементу СЕМ II/B-M на більш розчинний сульфат натрію в кількості 1,77-2,65 мас.% відкриває шлях до підвищення ефективності лужно-сульфатної активації за рахунок інтенсифікації на першій стадії процесів утворення еtringіту в кількості 20 мас.% та хімічної деструкції вихідних алюмосилікатних фаз, а на другій - активній участі лугів у процесах синтезу цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів N-A-S-H каркасної будови, які разом з нанодисперсними фазами C-S-H(I) та еtringітом загалом складають понад 70 мас.% і в комплексі визначають основні структурні характеристики та довговічність модифікованого лужно-сульфатноактивованого цементного каменю.

5. Встановлено принципи наномодифікування за методом золь-гель технології за рахунок створення лужних наноконкомпозитів N-C-S-H-PCE як модифікаторів цементуючих систем. Показано, що лужний наноконкомпозит представляє синтезовані нанодисперсні лужні гідросилікати кальцію з підвищеною поверхневою активністю ($K_{isa} = 45 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) та високою гранулометричною однорідністю, що забезпечує направлене регулювання процесів структуроутворення в системі $R_2O\text{-CaO-Al}_2O_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2O$ та значне збільшення ранньої міцності композиційного цементного каменю на основі СЕМ II/В-М (через 12 та 24 год – відповідно у 4,9 та 2,8 рази), зменшення його капілярної пористості до 3,8%, а також в значній мірі визначає на різномасштабних рівнях (від нано- до мікро- та макро-) технічні властивості та довготривалі експлуатаційні характеристики цементуючої матриці.

6. Розроблено лужноактивовані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю різного функціонального призначення з добавками наномодифікаторів, які характеризуються значним підвищенням особливо ранньої міцності: через 10 год – у 25 разів, ($R_c = 2,5 \text{ МПа}$), через 24 год – у 4,6 рази ($R_c = 17,6 \text{ МПа}$). За показниками ранньої та стандартної міцностей на стиск ($R_{c2} = 37,2 \text{ МПа}$ та $R_{c28} = 68,7 \text{ МПа}$) вони належать до швидкотверднучих і високоміцних, при цьому міцність через 180 і 360 діб досягає 76,3 та 80,9 МПа. Встановлено, за рахунок "прискорюючого ефекту" комплексного наномодифікатора нано- $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PCE}$ можливо повністю компенсувати сповільнення темпів тверднення, характерних для композиційних портландцементів типу СЕМ II/В-М. Структура наномодифікованого лужноактивованого цементного каменю є більш щільною, колюється дрібнодисперсними (0,2-1,8 мкм) кристалами еtringіту і характеризується більшою кількістю (в 1,8-2,0 рази) нанопор діаметром 0,006-0,01 мкм, які займають об'єм $V = 0,056\text{-}0,020 \text{ см}^3/\text{г}$, що сприяє зменшенню проникності та збільшенню корозійної стійкості лужноактивованого композиційного портландцементу з напуюцолоною.

7. Розроблено наукові засади технологій наномодифікованих швидкотверднучих клінкер-ефективних бетонів ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,51$) номінального складу Ц:П:Щ₂₋₄:Щ₄₋₁₆ = 1:1,1:1,42:2,23 класу міцності С50/60 (марка за консистенцією S4, В/Ц = 0,40, $\rho = 2410 \text{ кг/м}^3$, $V_{п} = 2,5 \%$) з покращеними показниками якості: рання міцність через 12 год зростає у 8 раз, через 1 та 2 доби – у 2,3 рази, міцність через 28 і 90 діб становить 74,2 і 82,4 відповідно; модуль пружності $E_{cm} = 39,6 \text{ ГПа}$; питомі енерговитрати та в'язкості руйнування досягають значень $G_i = 143 \text{ Дж/м}^2$, $G_f = 499 \text{ Дж/м}^2$ та $K_i = 0,78 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, показник Пауерса складає 0,154 мм, водопоглинання – 2,8 мас.%, марка за морозостійкістю F300, марка за водонепроникністю W14. Комплексні модифікатори прискорююче-протиморозної дії забезпечують одержання швидкотверднучих бетонів ($f_{cm2} = 31,5 \text{ МПа}$, $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,58$), які характеризуються також прискореним твердненням на морозі (до -10°C).

8. Доведено ефективність застосування сульфатостійкого цементу з пуцолоною СЕМ IV/A(P) 42,5R-SR (Ц = 370 кг/м^3) з комплексною органо-мінеральною добавкою ЗВ+N-C-S-H+PCE для отримання швидкотверднучого бетону класу С60/75 (марка за консистенцією S4, В/Ц = 0,38, $\rho = 2450 \text{ кг/м}^3$, $V_{п} = 1,0 \%$) з покращеними експлуатаційними властивостями: міцність через 2, 28 і 180 діб становить 51,9, 98,9 і 118 МПа, модуль пружності $E_{cm} = 49,5 \text{ ГПа}$, водонепроникність відповідає марці W18, морозостійкість – F400, корозійна стійкість $K_{c(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 1,23$ і $K_{c(\text{MgCl}_2)} = 0,97$.

Наномодифікований бетон характеризується підвищеною кількістю дрібних пор ($A_{300} = 1,12$) при показнику Пауерса 0,172 мм, що визначає підвищені значення питомих енерговитрат ($G_i=177$ Дж/м²; $G_f=542$ Дж/м²) та в'язкості руйнування ($K_i=0,90$ МПа·м^{1/2}).

9. Розроблено наномодифіковані надвисокоміцні бетони на основі лужноактивованих портландцементів з пуцоланою. Встановлено, що використання спеціально запроєктованої суміші на основі корундового заповнювача різної гранулометрії шляхом підвищення щільності і дрібнозернистості мезо- і мікроструктури цементуючої матриці бетону при введенні наноконструктиву забезпечує одержання ультрависокофункціонального бетону з міцністю на згин/стиск до 15/160 МПа та низькою стиранистю - 0,02...0,04 г/см², що забезпечує тривалий термін експлуатації в умовах дії екстремального абразивного середовища при температурах до 400°C.

10. Результати промислового випуску та апробації підтверджують перспективність застосування розроблених лужноактивованих портландцементів з високою ранньою міцністю та швидкотверднучих бетонів на їх основі для монолітного будівництва масивних конструкцій, влаштування промислових площадок, гідротехнічних і меліоративних об'єктів, що піддаються впливам різних агресивних середовищ, а також будівельних конструкцій з особливими вимогами, ремонту футеровки після дії екстремального абразивного середовища в умовах високих температур до 400°C. Питомі та фактичні економічні ефекти при виготовленні композиційного портландцементу складають за технологіями сумісного помелу - 68,1 грн/т і 47670 тис. грн., роздільного помелу - 257,75 грн/т та 154,65 тис. грн. Ефективність впровадження розроблених товарних бетонів на основі лужноактивованого композиційного портландцементу для промислових площадок становить 75...100 грн на 1 м³ бетону. Ефективність впровадження розроблених наноінженерних композитів становить 5,9 тис. грн/т.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опублікавані основні наукові результати дисертації:

Статті у наукових фахових виданнях України:

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

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

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

4. Котів Р. Багатокомпонентні цементи для будівельних опоряджувальних розчинів / Р. Котів, Т. Кропивницька, М. Саницький // Вісник Національного

університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва політехніка. – 2012. – № 742. – С. 111–116.

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

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

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

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

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

10. Multimodal composite Portland-cements, modified with ultrafine mineral additives / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn, I. Geviuk // Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва. – 2014. – № 781. – С. 158–162. – ISSN 0321-0499.

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

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

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

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

15. Бетони поліфункціонального призначення на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, І. М. Гев'юк, М. В. Котів // Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва. – 2016. – № 844. – С.188–193. – ISSN 0321-0499.

16. Кропивницька Т. П. Низькоемісійні багатоконпонентні цементами в технології будівельних розчинів / Т. П. Кропивницька, Г. С. Іващишин, Р. М. Семенів // Вісник

Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2017. – № 68. – С. 70–75.

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

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

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

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

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

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

23. Швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. В. Рихліцька, О. Б. Яніцький // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. пр. – Рівне : [б. в.], 2020. – Вип. 38. – С. 258-266. – ISSN 2218-1873.

Патенти:

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

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

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

27. Пат. 102599 Україна. Спосіб визначення міцності зчеплення у кам'яній кладці в лабораторних умовах. Т. П. Кропивницька, Р. М. Семенів, А. Т. Камінський. – и 201808833; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. – 4 с.

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

28. Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works / P. Krivenko, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, R. Kotiv // Advanced Materials

Research. – 2014. – Vol. 897. – P. 45–48. – ISSN 1022-6680. (Scopus).

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

30. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 761. – P. 193–196. – ISSN 1662-9779. (Scopus).

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

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

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

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

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

36. Development of nanomodified rapid hardening clicker-efficient concretes based on Portland-composite cements / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, T. Rucinska, O. Rykhlytska // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology organic and inorganic substances*. – 2019. – Vol. 4/6 (100). – P. 38–48. – ISSN 1729-3774 (Scopus).

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

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

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

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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

41. Kropyvnytska T. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures / T. Kropyvnytska, R. Semeniv, H. Ivashchyshyn // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 116. – 01007. (Scopus).
42. Kropyvnytska T. High-performance masonry and finishing mortars with complex air entraining admixtures / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, R. Kotiv // XIIIth International Scientific Conference „Current Issues of Civil and Environmental Engineering in Kosice, Lviv and Rzeszow”. – Kosice, 2011. – P. 23.
43. Kropyvnytska T. Modified Plasters for Restoration and Finishing Works / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, R. Kotiv // 15th ”International conference on rehabilitation and reconstruction of buildings”. – Prague, 2013.
44. Effects of gypsum and alkali metals salts interaction on the properties of cementitious materials / M. Sanytsky, H.-B. Fischer, T. Kropyvnytska, I. Geviuk // Weimar Gipstagung. – 2014. – P. 203–210.
45. Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, T. Kruts, I. Geviuk // 19. Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universität Weimar, 2015. – Band 2. – P. 423–430.
46. Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cement / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, B. Rusyn // The 14 International Congress on the Chemistry of Cement. – Beijing, China, 2015 – P. 265.
47. Кропивницька Т. П. Технологія та виготовлення малоенерговмісних мультимодальних композиційних цементів / Т. П. Кропивницька, І. М. Гев'юк // Матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції "Сучасні тенденції розвитку і виробництва сучасних силікатних матеріалів", Львів, 2016. – С. 95–97.
48. Sanytsky M. Low-energy composite cements and multifunctional purpose concretes on their basis / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, I. Geviuk // Матеріали Міжнародної наук.-практ. конференції «ЕкоКомфорт». – Львів, 2016. – С.6–62.
49. Modified composite zeolite containing gypsum binders with increased water resistance / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Horpynko, M. Shturmay // 3. Weimar Gypsum Conference. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2017. – P. 31-41.
50. Design of green multi-component cements for improved sustainability / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk / 6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete». – Brno, 2017. – P. 42-44.
51. Kropyvnytska T. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, I. Geviuk // XVI International Scientific Conference Košice-Lviv-Rzeszów, 2017. – 23 p.
52. Оптимізація властивостей модифікованого сульфатостійкого портландцементу з добавкою цеоліту / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, О. Ф. Горпинко, І. М. Гев'юк // Міжнародний науково-технічний семінар «Моделювання та оптимізація будівельних композитів». – Одеса, 2017. – С. 82–85.
53. Kropyvnytska T. Nano-modified composite cements for mortars / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, H. Ivashchyshyn // Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues. – China, 2018. – P. 403–406.
54. Семенів Р. М. Міцність і руйнування цегляної кладки на основі модифікованих багатокомпонентних цементних розчинів / Р. М. Семенів, Т. П.

Кропивницька, І. І. Кіракевич // Матеріали Міжнародної конференції «Структурутворення, міцність та руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій». Одеса, 2018. – С. 124–126.

55. Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone / Т. Кропивницька, М. Санытський, Р. Котів, Н. Івашчійшин // 20. Internationale Baustofftagung. Bundesrepublik Deutschland, 2018. – Band 2. – P. 451–459.

56. Sanytsky M. Desingh of multimodal quaternary Portland composite cements with high early strength / М. Санытський, Т. Кропивницька, І. Гевіюк // 20. Internationale Baustofftagung. Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2018. – Band 2. – P. 689–697.

57. Ivashchyshyn H. Low-Carbon Blended Cement With High Content of Supplementary Cementitious Materials / Н. Івашчійшин, Т. Кропивницька, І. Кіракевич // LEA`2018 «GAC», 2018. – № 8. – P.107–108.

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

59. Кропивницька Т. Nanomodified alkali activated composite cements with high early strength / Т. Кропивницька, М. Санытський // International Seminar in Sustainability, Economics and Safety (ISSES 2019), Szczecin, Poland. – P. 49.

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

61. Effects of nanocrystalline calcium silicate hydrates and nanosilica on the hardening of Portland composite cements // М. Санытський, Т. Кропивницька, Р. Сікора, Е. Джон, Д. Стефан, М. Нохол // International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019). – Lviv, Ukraine. – 2019. – P. 104.

62. Effect of the Particle Surface Distribution on the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials in Blended Cements / М. Санытський, Т. Кропивницька, О. Горпинко, І. Гевіюк // 15th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2019). – Prague, Czech Republic, 2019. – P.188.

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

АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та виробництво. Національний університет «Львівська політехніка». – Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробленню теоретичних основ одержання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих швидкотверднучих бетонів на їх основі з покращеними показниками якості. Обґрунтовано принципи композиційної побудови технологічно оптимізованих мікроструктурно-спроєктованих мультимодальних портландцементів з високою ранньою міцністю з врахуванням особливостей речовинного та гранулометричного складів, впливу фізичних чинників (пуццоланова активність, водопотреба, водовідділення та ін.) на комплекс властивостей цементуючої системи. Розкрито фізико-хімічні закономірності процесів раннього структуроутворення лужноактивованих композиційних портландцементів, що полягають в утворенні цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів, нанодисперсних фаз C-S-H(I) та еtringіту, які загалом визначають основні структурні характеристики модифікованого цементного каменю. Встановлено принципи наномодифікування цементного каменю на мікро- та наномасштабному рівнях і за методом золь-гель технології синтезовано лужний наноккомпозит N-C-S-H-PCE, що забезпечує суттєве збільшення ранньої міцності та визначає покращені технічні властивості та довговічність бетону. Розроблено основи технології наномодифікованих клінкер-ефективних бетонів різного функціонального призначення, що полягають у застосуванні фізико-хімічного та нанотехнологічного підходів для покращення експлуатаційних властивостей. Здійснено промислово-дослідне впровадження і визначено техніко-економічну ефективність використання лужноактивованих композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та наномодифікованих бетонів на їх основі.

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

АННОТАЦІЯ

Кропивницькая Т.П. Щелочноактивированные композиционные портландцементы с высокой прочностью и наномодифицированные 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”. – Львов, 2020.

Диссертационная работа посвящена разработке теоретических основ получения щелочеактивированных композиционных портландцементов с высокой ранней прочностью и наномодифицированных быстротвердеющих бетонов на их основе с улучшенными показателями качества. Обоснованы принципы композиционного построения технологически оптимизированных микроструктурно-спроектированных мультимодальных портландцементов с высокой ранней прочностью с учетом особенностей вещественного и гранулометрического составов, влияния физических факторов (пуццолановая активность, водопотребность, водоотделение и др.) на комплекс свойств цементирующей системы. Раскрыты физико-химические

закономерности процессов раннего структурообразования щелочеактивированных композиционных портландцементов, что заключается в образовании цеолитоподобных щелочных гидроалюмосиликатив, нанодисперсных фаз C-S-H(I) и этtringита, которые в целом определяют основные структурные характеристики модифицированного цементного камня. Установлены принципы наномодифицирования цементного камня на микро- и наномасштабных уровнях и по методу золь-гель технологии синтезирован щелочной нанокомпозит N-C-S-H-PCE, обеспечивающий существенное увеличение ранней прочности и определяющий улучшенные технические характеристики и долговечность бетона. Разработаны основы технологии наномодифицированных клинкер-эффективных бетонов различного функционального назначения, заключающиеся в применении физико-химического и нанотехнологического подходов для улучшения эксплуатационных свойств. Осуществлено промышленно-опытное внедрение и определена технико-экономическая эффективность щелочеактивированных композиционных цементов с высокой прочностью и наномодифицированных бетонов на их основе.

Ключевые слова: щелочеактивированные композиционные портландцементы, высокая ранняя прочность, минеральные составляющие, поверхностная активность, гранулометрические составы по объему и удельной поверхности, наномодифицированный бетон, показатели качества, долговечность.

SUMMARY

Kropyvnytska T. Alkaline-activated composite Portland cement with high early strength and nanomodified concrete based on them. - On the rights of manuscript.

Thesis for candidate degree of engineering science in speciality 05.23.05 – building materials and products. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to the development of theoretical bases for obtaining alkali - activated composite Portland cements with high early strength and nanomodified rapid hardening concretes with improved quality parameters. There were substantiated the principles of composite construction of technologically optimized, microstructurally-engineered multimodal Portland cements with high early strength, taking into account the peculiarities of the substance and particle size composition, the influence of physical factors (pozzolanic activity, water demand, bleeding etc.) on the complex properties of the cementitious systems (workability, early and standard strength, durability, cost, environmental impact). It was shown that technological optimization due to the combination of mineral additives (GGBFS, superzeolite and limestone) with different surface energy (K_{isa} are 7,85; 9,71 and 11,52 $\mu\text{m}^{-1}\cdot\text{vol.}\%$) provides microstructurally-designed multimodal composite Portland cement with high early strength of type CEM II/B-M (S-P-L) 42,5R– LH, characterized by uniformity and stability without separation and delamination.

It has been proved, the effectiveness of complex influence of alkali metal salts and polycarboxylate type superplasticizer on the processes of early structure formation of Portland composite cement. It was shown that the replacement of 1.0-1.5 wt.% SO_3 from gypsum dihydrate in the CEM II/B-M composition with more soluble sodium sulfate in

the amount of 1.77-2.65 wt.% opens the way to increase the efficiency of alkaline sulfate activation. The improved characteristics of the modified alkali-sulfate activated cement stone are ensured by the formation of zeolitic alkaline hydroalumosilicates, nanodispersed C-S-H(I) phases and ettringite. There were established the principles of nanomodification of cement stone on micro- and nano-scale levels and by the method of sol-gel technology was synthesis alkaline nanocomposite N-C-S-H-PCE. Alkaline nanocomposite is shown to be nanodispersed alkaline calcium hydrosilicates with high surface activity ($K_{isa}=45 \mu\text{m}^{-1}\cdot\text{vol.}\%$), which provides directional control of structure formation processes in the $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system and determines (from nano- to micro- and macrolevels) the technical properties and long-term performance characteristics of cementitious matrix.

Alkali-activated Portland composite cement with high early strength has been developed with taking into account the nanotechnological approach. It is shown that the combination of physical and chemical approaches by using alkaline activator, polycarboxylate superplasticizer, nanosilica and alkaline nanocomposite creates the possibility of obtaining super rapid hardening High-strength Portland composite cements ACEM II/B-M (S-P-L) 52,5 R ($C_F = 0,65$; $R_{c1}/R_{c28} = 44,9\%$; $R_{c2}/R_{c28} = 96,2\%$, $R_{c28} = 68,2\%$, $R_{c28} = 68,2$ MPa), rapid hardening clinker-effective composite cement CEM V/A 42,5 R ($C_F=0.50$; $R_{c2}/R_{c28}=51,5\%$; $R_{c28}=61,2$ MPa); ultra high performance heat and corrosion resistant pozzolanic cement CEM IV/A (P) 52,5R-SR ($C_F =0,78$; $R_{c1}/R_{c28} = 61.9\%$; $R_{c2}/R_{c28} = 90.1\%$, $R_{c28}=97.2$ MPa); decorative composite cements.

Nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes have been developed, characterized by improved technological, technical and performance properties - S4 consistency class, rapid hardening ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,51-0,53$), high strength classes C50/60, C60/75), high water resistance (W14 - W18), frost resistance (F300 - F400). The modulus of elasticity of nanomodified concrete increases to 49.6 GJ, the fracture toughness increases to $K_i = 0.90 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. It was shown that the introduction of complex nanomodifiers (liquid alkaline nanocomposites NCSH-PCE) allows to obtain nanoengineered composites (flexural / compressive strength - 20/160 MPa, abrasion - 0.02... 0.04 g/cm²) for using as a lining material in conditions of extreme abrasive wear at temperatures up to 400°C (cement industry, etc.). The industrial implementation has been carried out and the technical and economic efficiency of the use of alkali-activated Portland composite cement with high early strength and nanomodified concretes based on them has been determined.

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