

Міністерство освіти і науки України
Національний університет “Львівська політехніка”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Гев`юк Ірина Миколаївна

УДК 666.942.32:666.9.035

ДИСЕРТАЦІЯ
МУЛЬТИМОДАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ
З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ ТА МОДИФІКОВАНІ БЕТОНИ
НА ЇХ ОСНОВІ

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
(доктора філософії)

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Учений секретар спеціалізованої

вченої ради _____  Холод П.Ф.

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

_____  Гев`юк І.М.

Науковий керівник Саницький Мирослав Андрійович,
доктор технічних наук, професор

Львів – 2018

АНОТАЦІЯ

Гев`юк І.М. Мультиmodalьні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та модифіковані бетони на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.23.05 «Будівельні матеріали та виробництво» (19 – Архітектура та будівництво). – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України. – Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена розробленню теоретичних основ технології мультиmodalьних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ П/В-М (клінкер-фактор - 65%) за рахунок оптимізації речовинного та гранулометричного складів клінкеру та цементозаміщуючих матеріалів різного генезису з врахуванням особливостей розподілу розмірів частинок та їх поверхневої енергії, що забезпечує технічні, екологічні та економічні переваги даного типу композиційних портландцементів.

Зроблено аналітичний огляд літературних джерел, присвячених проблемам отримання бетонів з покращеними експлуатаційними характеристиками, розглянуто питання, пов'язані з принципами модифікування цементуючих систем, а також визначено теоретичні передумови досліджень. Наведено характеристики вихідних матеріалів, описані основні методики досліджень, використані в роботі.

Наведено результати розроблення та дослідження мультиmodalьних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Проведено комплексну оцінку дисперсності мінеральних компонентів, що базується на визначенні питомої поверхні, гранулометричного складу частинок і величини їх міжфазної поверхні. Отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та фізико-технічних показників четвертинних мультиmodalьних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, що кількісно характеризують комплексну синергетичну дію високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів з біmodalьною реакційно-

хімічною поверхневою активністю у механізмі зростання їх ранньої та стандартної міцності. Показано, що комбінування основних складників різного генезису забезпечує оптимізацію властивостей (легковкладальність, стандартна та рання міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище) четвертинного мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/В-М 42,5R (ПЦ II/Б-К-500Р-Н).

Розроблено склади модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних портландцементів та досліджено їх будівельно-технічні властивості. Встановлено, що модифіковані бетони класів С20/25...С32/40 за оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,32...0,35$ характеризуються середнім наростанням міцності. Комплексний модифікатор прискорюючої дії Glenium ACE 430 + Pozzolit 501 забезпечує одержання швидкотверднучих бетонів ($f_{cm2}=31,5$ МПа, $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,58$), які характеризуються також прискореним твердненням на морозі.

Проведено випуск промислових партій четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В). За технологією роздільного помелу проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ II/В-М (S-P-L) 42,5 R– LH в кількості 600 тонн. При випуску товарного бетону на ДП „Спецзалізобетон” ПрАТ „Івано-Франківськцемент” ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва складає 75...100 грн на 1 м³ бетону.

Ключові слова: четвертинний мультимодальний композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю, цементозаміщуючі матеріали, поверхнева активність, модифікований бетон, будівельно-технічні властивості.

Список публікацій здобувача:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. 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.

2. Sanytsky M. 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.

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

4. 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.

5. Кропивницька Т.П. Пластифіковані композиційні цементы з карбонатними наповнювачами / Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, І.М. Гев'юк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Збірник наукових праць. – Рівне, 2013. – Вип. 25. – С. 97-102. – ISSN 2218-1873.

6. 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. Збірник наукових праць. – Рівне, 2015. – Вип. 31. – С. 88-93. – ISSN 2218-1873.

7. Пат. 102599 Україна, МПК С04В 28/00. Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, Р.М. Котів, М.В. Котів, І.М. Гев'юк, М.М. Гоголь; заявл. 27.04.2015. заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка” – опубл. 27.07.2015 бюл. № 14/2015.

Статті у наукових періодичних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз:

8. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpyenko, I. Geviuk // Key Engineering Materials. – 2018. – Vol. 761. – P. 193-196. Scopus, ISSN 1662-9779. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.761.193.

9. Sustainable concretes containing supplementary cementitious materials / B. Rusyn, M. Sanytsky, J. Szymanska, I. Geviuk // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym R. IX (9): Czestochowa, – 2012. – №1. – P. 95-102. Index Copernicus, BazTech. ISSN 2299-8535.

10. Гевьюк И.Н. Модернизация производства и лаборатории на ПАО «Ивано-Франковскцемент» / И.Н. Гевьюк // Цемент и его применение. – 2012. – №1. – С. 142-145. РИИЦ. ISSN 1607-8837.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

11. 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.: Tagungsbericht. - Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2014. – P. 203-210. ISBN 978-3-00-045359-5.

12. 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 fur Baustoffkunde, 2015. Bauhaus-Universitat Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Tagungsbericht – Band 2. – P. 423-430. – ISBN 978-3-00-050225-5.

13. Кропивницька Т.П. Технологія та виготовлення малоенерговмісних мультимодальних композиційних цементів / Т.П. Кропивницька, І.М. Гев'юк // III Всеукраїнська науково-технічна конференція "Сучасні тенденції розвитку і виробництва сучасних силікатних матеріалів", Львів, 2016. – С. 95-97.

14. Sanytsky M. Low-energy composite cements and multifunctional purpose concretes on their basis / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, I. Geviuk // Міжнародна науково-практична конференція «ЕкоКомфорт». – Львів, 2016. – С. 61-62.

15. Design of green multi-component cements for improved sustainability / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpyenko, I. Geviuk / 6th

International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete», Brno, Czech Republic, June 19–22, 2017. – P.42-44. ISBN 978-80-214-5507-8.

16. Kropyvnytska T. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, I. Geviuk // XVI International Scientific Conference Košice-Lviv-Rzeszów „Current Issues of Civil and Environmental Engineering Košice-Lviv-Rzeszów. Book of abstracts. Rzeszow-Lviv-Kosice, 2017. – P. 23.

ABSTRACT

Geviuk I.N. Multimodal Portland-composite cements with high early strength and modified concretes on their basis. – On rights of the manuscript.

PhD thesis (Doctor of Philosophy) in Engineering sciences by specialty 05.23.05 “Building materials and products” (19 – Architecture and Construction). – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. – Lviv, 2018.

The PhD thesis is devoted to the development of theoretical bases of multimodal Portland cement technology with high early strength of CEM II/B-M type (clinker-factor 65%) due to optimization of the main constituents and granulometric composition of clinker and supplementary cementitious materials of different genesis taking into account the particle size distribution and their surface energy, which provides the technical, ecological and economic benefits of this type of Portland composite cement.

An analytical review of literary sources devoted to the problems of obtaining of concrete with improved operational characteristics was made, issues related to the principles of modification of cementing systems were considered, as well as theoretical preconditions of the research were determined. The characteristics of the materials and the main methods of research used in the work are described.

The results of development and research of multimodal composite Portland cement with high early strength are presented. Complex estimation of dispersion of mineral components, based on determination of specific surface, granulometric composition of particles and magnitude of their interfacial surface is carried out.

The complex of experimental and statistical models of technological and physical and technical parameters of quaternary multimodal composite Portland cements with high early strength, quantitative characterizing the complex synergetic effect of highly dispersed cementitious substrates with bimodal reactive-chemical surface activity in the mechanism of growth of their early and standard strength are obtained. It is shown that the combination of the main constituents of different genesis provides optimization of properties (workability, standard and early strength, durability, cost, environmental impact) of a quaternary multimodal composite Portland cement with high early strength of CEM II/B-M 42.5R type.

The compositions of modified concretes based on multimodal Portland composite cements have been developed and their construction and technical properties have been investigated. It is shown that modified concretes of classes C20/25...C32/40 by the estimating specific strength $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,32...0,35$ are characterized by average strength increase. The complex modifier with acceleration action Glenium ACE 430 + Pozzolit 501 provides the production of rapid-hardening concretes ($f_{sm2}=31,5$ MPa, $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,58$), which are also characterized by accelerated hardening at frost.

Industrial batches of Quaternary Portland composite cements of CEM II/B-M (S-P-L) type were produced. Pilot batch of multimodal Portland composite cement with high early strength DSTU B EN 197-1 - CEM II/B-M (S-P-L) 42.5R-LH has been produced on the basis of separate milling technology in the quantity of 600 t. At release of commercial concrete at the Subsidiary Enterprise "Spetszalizobeton" PJSC "Ivano-Frankivsk Cement", the efficiency from the implementation of development, taking into account the cost of production, is 75 ... 100 UAH per 1 m³ of concrete.

Keywords: quaternary multimodal Portland composite cement with high early strength, supplementary cementitious materials, surface activity, modified concrete, constructional and technical properties.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	11
ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕННЬ.....	19
1.1. Сучасні тенденції розвитку низькоемісійного сектору цементу та бетону згідно стратегії сталого розвитку.....	19
1.2. Вплив цементозаміщуючих матеріалів на технічні та економічні характеристики композиційних цементів	25
1.3. Модифіковані бетони поліфункціонального призначення та особливості їх структуроутворення.....	34
1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза	41
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	44
2.1. Характеристика матеріалів.....	44
2.2. Фізико-механічні випробування.....	52
2.3. Фізико-хімічні методи досліджень	55
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МУЛЬТИ- МОДАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ.....	57
3.1. Дослідження властивостей цементозаміщуючих матеріалів різного генезису.....	57
3.2. Вплив мінеральних добавок на реологічні та фізико-механічні властивості змішаних портландцементів.....	67
3.3 Дослідження впливу складників на міцність композиційних портландцементів методом математичного планування експерименту	74
3.4. Фазовий склад та мікроструктура мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю	81

3.5. Будівельно-технічні властивості композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю	88
Висновки до розділу.....	93
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ.....	
4.1. Дослідження впливу модифікаторів на реологічні та фізико-механічні властивості композиційних портландцементів	97
4.2. Проектування складів модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних портландцементів	102
4.3. Тверднення модифікованих бетонів у різних температурних умовах	109
4.4. Показники якості модифікованих бетонів на основі композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю.....	114
4.4.1. Показники технологічності модифікованих бетонних сумішей	114
4.4.2. Показники призначення модифікованих бетонів.....	117
Висновки до розділу.....	125
РОЗДІЛ 5. ПРОМИСЛОВИЙ ВИПУСК МУЛЬТИМОДАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	
5.1. Промисловий випуск композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю	127
5.2. Дослідно-промислова апробація модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю	135
5.3. Техніко-економічне обґрунтування ефективності модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних	

портландцементів з високою ранньою міцністю.....	138
Висновки до розділу.....	139
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	146
ДОДАТКИ.....	162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЦЗМ	–	цементозаміщуючі матеріали
K_{isa}	–	диференційний коефіцієнт розподілу частинок за питомою поверхнею
ГДШ	–	гранульований доменний шлак
ПАР	–	поверхнево-активна речовина
РСЕ	–	полікарбосилатні етери
В/Ц	–	водоцементне відношення
РК	–	розплив конуса
НГТ	–	нормальна густина тіста
КХД	–	комплексна хімічна добавка
РФА	–	рентгенофазовий аналіз
ДТА	–	диференційно-термічний аналіз
РЕМ	–	растрова електронна мікроскопія
ПЦ II/Б-К-500Р	–	композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю ДСТУ Б В.2.7-46:2010
СЕМ II/В-М 42.5R	–	композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю ДСТУ Б EN 197-1:2015
ОК	–	осадка конуса бетонної суміші
R_c	–	границя міцності на стиск
$f_{cm, cube}$	–	кубикова міцність бетону

ВСТУП

Актуальність теми. На сучасному етапі будівельна галузь має бути орієнтована на інноваційні цементи та бетони, потенціал яких відповідає вимогам ресурсо- і енергоефективного виробництва. Це вимагає розроблення принципово нової концепції створення високоякісних та екологічних бетонів, яка значною мірою досягається шляхом розширення областей використання цементів з пониженим вмістом високоенергоємної клінкерної складової. Згідно дорожньої карти сектору цементу та бетону низькоемісійної економіки ЄС до 2050 року усереднений клінкер-фактор у цементах має бути на рівні 70%. Ринкова еволюція цементів у ЄС свідчить про зростання виробництва композиційних портландцементів типу СЕМ II/B-M, проте такі цементи характеризуються сповільненою кінетикою набору міцності. В той же час, виробники залізобетонних конструкцій віддають перевагу портландцементом з високою ранньою міцністю. У зв'язку з цим, технологія будівельного виробництва вимагає нового підходу до створення цементуючої матриці з пониженим клінкер-фактором, основою якого є якнайповніше використання в'язучих властивостей портландцементного клінкеру та цементозаміщуючих матеріалів з метою забезпечення прискореного тверднення бетону та покращення експлуатаційних характеристик будівельних конструкцій.

Узагальнення результатів досліджень в області хімії та технології цементів свідчить, що вирішення завдання одержання ефективних бетонів значною мірою досягається за рахунок розроблення основ технології мультимодальних композиційних портландцементів, яка базується на використанні цементозаміщуючих матеріалів різного генезису та гранулометричного складу з підвищеною поверхневою енергією ультрадисперсних фракцій в неклінкерній частині системи, а також направленої дії на процеси раннього структуроутворення за рахунок їх модифікування суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу, що

прискорює формування більш щільної мікроструктури цементуючої матриці бетону.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана в межах держбюджетних науково-дослідних робіт „Основи технології створення енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів та бетонів поліфункціонального призначення на їх основі” (номер держреєстрації 0115U000426) та „Основи технології створення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів та високоміцних дисперсно-армованих композитів з підвищеною ударною в'язкістю на їх основі” (номер держреєстрації 0117U004446) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України та НДР „Розроблення та дослідження енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів на основі портландцементного клінкеру ПАТ «Івано-Франківськцемент» відповідно до договору № 0502 (номер держреєстрації 0115U004209). У зазначених роботах автор була виконавцем.

Мета роботи і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення мультимодальних четвертинних композиційних портландцементів з пониженим клінкер-фактором, які характеризуються високою ранньою міцністю та дозволяють отримати модифіковані бетони з покращеними показниками якості та експлуатаційними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз відомих інформаційних джерел щодо впливу цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ) на технічні, екологічні та економічні характеристики композиційних портландцементів та процеси структуроутворення при твердненні модифікованих бетонів;
- дослідити гранулометричний склад основних складників композиційних портландцементів та провести комплексну оцінку їх дисперсності, що базується на визначенні величини їх міжфазної поверхневої енергії;

- визначити критерії впливу поверхневої та гідравлічної активності ЦЗМ на технологічні та механічні властивості композиційних портландцементів;
- оптимізувати головні складники композиційних портландцементів типу СЕМ II/B-M для досягнення високої ранньої міцності з використанням методу математичного планування експерименту;
- дослідити будівельно-технічні властивості четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та встановити фізико-хімічні особливості процесів їх структуроутворення;
- дослідити основні показники технологічності, конструктивності та призначення модифікованих бетонів на основі четвертинних мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю;
- здійснити промисловий випуск мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та впровадження модифікованих бетонів на їх основі, а також надати техніко-економічне обґрунтування їх ефективності.

Об'єктом досліджень є процеси направленої структуроутворення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та керування властивостями модифікованих бетонів на їх основі.

Предметом досліджень є мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/B-M і модифіковані бетони на їх основі з покращеними показниками якості та експлуатаційними характеристиками.

Методи досліджень. Виконання експериментальних результатів проведено із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної гранулометрії, рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії та ін. Визначення фізичних, фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та

модифікованих бетонів на їх основі проведено згідно діючим нормативним документам і загальноприйнятим методикам. Оптимізацію мультимодальних композиційних портландцементів проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів:

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання мультимодальних четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/B-M (клінкер-фактор - 65%) за рахунок оптимізації речовинного та гранулометричного складів клінкеру дрібнокристалічної структури та високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів різного генезису з урахуванням особливостей розподілу розмірів частинок та їх поверхневої енергії;
- вперше отримано залежності бімодального диференційного розподілу основних складників композиційних портландцементів як за об'ємом, так і за питомою поверхнею та показано, що саме тонкі фракції з підвищеною поверхневою енергією розміром менше 4...6 мкм, вміст яких, як правило, не перевищує 25%, вносять основний вклад у розвиток питомої поверхні цементуючої системи, визначають прискорення пуцоланової реакції в неклінкерній частині та синтез міцності цементного каменю в ранній період тверднення;
- отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та фізико-технічних показників мультимодальних четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі, що кількісно характеризують комплексну синергетичну дію високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів з бімодальною реакційно-хімічною поверхневою активністю та полікарбонатних суперпластифікаторів у механізмі зростання їх ранньої та стандартної міцностей;

- подальший розвиток отримало розроблення наукових засад проектування модифікованих бетонів з оптимізованими властивостями на основі мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю за критеріями легковкладальності, стандартної та ранньої міцностей, довговічності з врахуванням економічних та екологічних аспектів.

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблені склади технологічно оптимізованих четвертинних мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ П/В-М (клінкер-фактор - 65%) та експериментально підтверджено технічні та економічні переваги даних композиційних портландцементів порівняно із змішаними портландцементами;
- за результатами досліджень розроблено проект технічних умов (ТУ У 23.5-02071010-173:2017) "Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю" і на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» за технологією роздільного помелу проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К (Ш-П-В)-500Р-Н в кількості 600 т. Укладено ліцензійний договір з ПрАТ "Івано-Франківськцемент" на передачу патенту України №102599 на корисну модель;
- за технологією сумісного помелу портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, природного цеоліту, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2x13,0 м з сепаратором фірми "Cristian Pfeiffer" на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено випуск промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010 в кількості 700,0 тис. т та встановлена відповідність їх фізико-механічних характеристик вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 "Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови";

- розроблені склади модифікованих бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н з покращеними експлуатаційними характеристиками, а саме з підвищеною сульфатостійкістю ($K_c=1,17$), водонепроникністю W18, морозостійкістю F200;
- теоретичні положення дисертаційної роботи та результати експериментальних досліджень і промислового впровадження використовуються в навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка» при викладанні дисциплін «Сучасні будівельні матеріали та методи досліджень», «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів» для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія».

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробленні одержаних даних, впровадженні результатів роботи у виробництво. Постановка завдання та формулювання основних положень і висновків проводились під керівництвом наукового керівника д.т.н., проф. Саницького М.А. та к.т.н., доц. Кропивницької Т.П.

Усі наукові результати дослідження дисертаційної роботи отримані автором особисто. В роботах, які опубліковані у співавторстві, автору належить: [1, 12] – дослідження впливу дисперсності вапняку на реологічні та фізико-механічні властивості композиційних портландцементів; [2] – визначення хімічного та гранулометричного складів ЦЗМ для четвертинних композиційних портландцементів; [3, 11] – дослідження фізико-механічних властивостей композиційних портландцементів; [4] – дослідження технологічних і міцнісних характеристик модифікованого бетону методом математичного планування експерименту; [5, 13] – дослідження впливу пластифікаторів на фізико-механічні властивості композиційних цементів з карбонатними наповнювачами; [6, 16] – визначення гранулометричного складу та пуцоланової активності природного цеоліту; [7] – патентний пошук, розроблення складів композиційних портландцементів; [8, 15] –

оптимізація ЦЗМ у складі четвертинних композиційних портландцементів; [9, 14] – дослідження впливу ЦЗМ на показники якості модифікованих бетонних сумішей.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи та її результати доповідались і обговорювались на конференціях: 2.Weimar Gipstagung Conference (Веймар, Німеччина, 2014), 19. Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut fur Baustoffkunde (Веймар, Німеччина, 2015), III Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (Львів, 2016), 6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete» (Брно, Чеська республіка, 2017), Міжнародний науково-технічний семінар «Моделювання та оптимізація будівельних композитів» (Одеса, 2017), XIII International Scientific Conference „Current issues of civil and environmental engineering” (Кошице, Словаччина, 2017), науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу Національного університету „Львівська політехніка” 2014-2017 рр.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 наукових праць, з них 7 статей у наукових фахових виданнях України, 3 – у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus, Index Copernicus, Vaz Tech, РИНЦ), 6 публікацій у матеріалах вітчизняних і міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 129 сторінках друкованого тексту та складається із вступу, п’яти розділів, висновків. Повний обсяг дисертації становить 162 сторінки та включає 45 таблиць, 44 рисунки, список використаних джерел із 152 найменувань на 16 сторінках і додатки.

РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Сучасні тенденції розвитку низькоемісійного сектору цементу та бетону згідно стратегії сталого розвитку

Домінантною ідеологією функціонування земної цивілізації у XXI ст. є концепція сталого розвитку, яка передбачає рух до ефективних економічних ресурсів, зеленого та більш конкурентоспроможного суспільства, а також створення низьковуглецевої економіки, що має економічно ефективний та ресурсозберігаючий ефект, а отже, захист навколишнього середовища шляхом зменшення викидів парникових газів. Пріоритетними напрямками, що визначені на Всесвітньому саміті сталого розвитку, є інтеграція трьох компонентів сталого розвитку: економічного зростання, соціального розвитку та охорони навколишнього природного середовища [101].

На сучасному етапі завдання впровадження засад сталого розвитку надзвичайно гостро стоїть і в секторі будівництва. Основною тенденцією розвитку будівельної галузі є перехід на економічні енерго- та ресурсозберігаючі технології виробництва будівельних матеріалів. Це передбачає створення технічних передумов, що становлять основу для розроблення та впровадження дієвих заходів покращення енергетичної ефективності будівельних технологій згідно з вимогами до охорони довкілля із врахуванням особливостей повного циклу життя виробів та об'єктів [50].

Ключовим матеріалом, що широко застосовується у будівництві, на сьогодні залишається портландцемент. Провідні цементні компанії всього

світу виробляють понад 4,6 млрд. тонн цементу за рік і при цьому викидають близько 4 млрд. тонн CO₂, що складає 6-7% від загального обсягу викидів CO₂ на планеті [139]. Швидке зростання потреб у цементній продукції відбувається в основному в нових індустріальних країнах. За даними СЕМБUREAU [143], виробництво цементу в Китаї за останні 20 років збільшилось у 7 разів. Так, у 2005 році воно складало 1,038 млрд. т, а в 2015 році збільшилось більше, ніж в 2 рази і становило 2,58 млрд. т (58,6%). Для промислово розвинених країн, таких як США і Японія, спостерігається незначне зменшення виробництва, проте вони все ще мають значну частку в світовому виробництві цементу - відповідно 1,9% і 1,5%. Виробництво цементу в Азії та Африці у 2008 році складало 170-180 млн. тонн, а у 2013 році збільшилось у 2,2-2,3 рази.

Цемент, що є основним компонентом бетону, матиме важливу роль при управлінні ресурсами на планеті [114]. В Україні споживання бетону на душу населення не досягає навіть 1 м³ бетону, що відповідає 300 кг цементу – показник «мінімуму комфорту цивілізації». Так, виробництво цементу на душу населення в Україні є одним з найнижчих у Європі і станом на 2017 рік складало 220 кг, тоді як його середнє споживання в світі втричі більше. Тому зростання випуску цементу в Україні з урахуванням зниження ступеня забруднення навколишнього середовища має важливе народногосподарське значення та дозволяє наблизити населення до європейських стандартів. Основні принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості передбачають оптимальне використання невідновлюваної природної сировини; застосування ресурсозберігаючих технологій; утилізацію промислових відходів, а також всесторонню охорону довкілля і зниження емісії CO₂. При цьому найбільшою рушійною силою для розвитку цементної технології вже протягом тривалого часу є вимога зменшити питоме навантаження емісії CO₂ [119, 135, 136].

Відповідно до вимог Паризької угоди (L'accord de Paris) в рамках Рамкової конвенції ООН про зміну клімату (UNFCCC) щодо регулювання

заходів зі зменшення викидів діоксиду вуглецю з 2020 року необхідно реалізувати до 2050 р. світову стратегію низьковуглецевого розвитку щодо стримування підвищення температури на планеті до рівня суттєво меншого ніж на 2°C. В той же час, для впровадження Паризької Угоди необхідно розробити систему моніторингу, звітності та верифікації парникових викидів. Такий механізм є ключовим інструментом для реалізації концепції низьковуглецевого розвитку в Україні [31]. Аналогічна робота є пріоритетним напрямком у ЄС, зокрема поставлена задача скоротити викиди парникових газів до 2050 року на 80-95%.

На шляху до імплементації Паризької угоди щодо заходів пом'якшення клімату в світі Україна повинна реалізувати ряд концептуальних основ та стратегій, зокрема пришвидшити реалізацію засад низьковуглецевого розвитку. Згідно проекту «Енергетична стратегія України на період до 2035 року» передбачається, що саме будівельна галузь матиме найбільшу динаміку утворення ВВП національної економіки, тому для впровадження Паризької Угоди необхідно розробити систему моніторингу, звітності та верифікації парникових викидів.

В документі Цембюро про роль цементу та бетону в низькоемісійній господарці Європи до 2050 року [143] розглядається перспектива сектору, згідно якої вуглецевий слід від цементів може бути скорочений на 32% в порівнянні з рівнем 1990 року, в основному за рахунок використання звичайних засобів. Інтегровані рішення цементної промисловості для забезпечення політики сталого розвитку спрямовані на зменшення емісії CO₂ шляхом зниження вмісту високоенергоємного портландцементного клінкеру в складі цементів (показник «клінкер-фактор») за рахунок використання промислових відходів, а також покращення технології виробництва та застосування альтернативних видів палива. Додаткове зниження емісії досягається за рахунок застосування нових технологій, таких як уловлювання та зберігання CO₂ (англ. CCS - carbon capture and storage) і низьковуглецевих цементозаміщуючих компонентів.

Ринкова еволюція цементів у Європі свідчить про зростання виробництва композиційних портландцементів типу СЕМ II/B [108, 129]. Передбачається, що при виробництві цементу в 2050 році, вміст клінкеру в середньому буде складати 70%. При цьому, одержання нових цементів (для яких викиди CO_2 зменшаться на 50% порівняно зі звичайними портландцементами) можуть скласти 5% від загального обсягу виробництва цементу. Це дозволить зменшити викиди CO_2 на 32% тільки за рахунок цементної промисловості. Згідно з даними Європейської комісії, із врахуванням зазначеної політики і технологічних передумов, а також впровадження інноваційних технологій та встановлення сучасного обладнання для уловлювання і зберігання вуглецю може бути досягнуте потенційне зниження емісії навіть до 80% .

Виробництво портландцементу є однією з найбільш ресурсо- та енергоємних галузей промисловості. Екологічні проблеми цементної промисловості також обумовлені значними витратами мінеральних ресурсів. Так, для випуску 1 т портландцементу потрібно видобути 1,6 т сировинних матеріалів, що призводить до руйнування існуючих ландшафтів та загального погіршення екологічної ситуації. Виробництво портландцементного клінкеру також пов'язане з проблемою емісії шкідливих речовин, зокрема важких металів, які виділяються при випалі та переходять на 35-96% в газову фазу і акумулюються матеріалами або цементним пилом. Тому головною тенденцією промисловості будівельних матеріалів та цементної зокрема є раціоналізація і комплексне використання природних, вторинних та паливно-енергетичних ресурсів для розробки високоефективних, енергоекономічних технологій і способів виробництва портландцементу [6, 10, 36, 112, 134].

Основними джерелами викидів CO_2 при виробництві цементу є прямі викиди від процесу кальцинації (50%), спалювання палива (40%) та непрямі викиди, пов'язані зі споживанням електроенергії (10%). Незалежні дослідження міжнародних організацій Міжнародне енергетичне агентство, Міжнародна бізнес рада зі сталого розвитку (WBCSD), Європейська академія

дослідження цементу (ECRA), консалтингова компанія McKinsey та ін., визначили чотири основні шляхи зниження емісії CO₂ від цементної промисловості, що включають вдосконалення енергетичної (термічної та електричної) ефективності, заміну традиційного викопного палива на менш вуглецеве, заміщення частини портландцементного клінкеру на низьковуглецеві цементозаміщуючі матеріали [117].

Згідно з дорожньою картою виробництва цементу (“Cement Technology Roadmap”), розробленою Міжнародним агентством з питань енергетики, вирішення проблеми енергозбереження в цементній промисловості в значній мірі визначається пошуком структурно-логічних та екологічних шляхів заміни частини високоенергоємного портландцементного клінкеру вторинними компонентами в складі цементів, що лежить в основі створення так званих зелених технологій (Green and Eco Technologies) та найкращої доступної техніки (BAT – Best Available Techniques).

Дорожня карта сектору цементу та бетону низькоемісійної економіки ЄС до 2050 року передбачає п'ять паралельних напрямків [143], кожний з яких сприяє зниженню емісії CO₂. Одним з напрямків карти є одержання ефективних продуктів, що включають низьковуглецеві цементи та бетони на їх основі з використанням цементозаміщуючих матеріалів - ЦЗМ (supplementary cementitious materials - SCMs), що є актуальним підходом для досягнення збалансованого розвитку в будівництві. У світовому контексті для скорочення матеріальних та енергетичних витрат і обмеження емісії CO₂ виробники цементів прагнуть до зниження клінкер-фактору. Оцінка показника впливу на навколишнє середовище для бінарних і потрійних портландцементів дозволила визначити їх придатність для виготовлення низьковуглецевих конструкційних бетонів. Використання ЦЗМ у виробництві портландцементів забезпечує позитивний вплив на економічний аспект виробництва та, що надзвичайно важливо, є вагомим фактором покращення стану навколишнього середовища.

Енергоємність цементної галузі викликає гостру необхідність пошуку способів її зменшення за рахунок зміни технологічних циклів виробництва портландцементів, а також широкого використання місцевих сировинних матеріалів і промислових відходів. Випуск високотехнологічної продукції в будівельній галузі з урахуванням зниження ступеня забруднення навколишнього середовища в значній мірі реалізується впровадженням ефективних низьковуглецевих змішаних і композиційних портландцементів та бетонів на їх основі [26, 118]. При виробництві композиційних портландцементів забезпечується суттєва економія паливно-енергетичних ресурсів із зниженням викидів CO₂, так як енергетичні затрати на помел цементу (40 кВт·год/т = 144 МДж/т) значно менші порівняно з питомою витратою теплоти на випал клінкеру (3200 МДж/т клінкеру).

На даний час перед будівельною індустрією стоїть завдання скоротити емісію від бетону до 2020 року на 30% порівняно 1990 роком. В передових країнах ЄС викиди CO₂ від бетону були знижені до 83,4 кг CO₂ на тонну бетону, що складає 19% від рівня 103,1 кг CO₂ на тонну бетону. Для зниження показника ECO₂ передбачено також заміщення в бетоні частки чистоклінкерних портландцементів типу СЕМ І полікомпонентними ЦЗМ, що також є актуальним підходом для досягнення збалансованого розвитку в будівництві [98, 116].

Аналіз проблеми зниження емісії CO₂ в цементній промисловості для реалізації стратегії низьковуглецевого розвитку в Україні зумовлює необхідність розширення використання композиційних портландцементів з пониженим клінкер-фактором, так як при заміщенні портландцементного клінкеру на активні мінеральні добавки та наповнювачі суттєво зменшується фактор негативного екологічного впливу цементів. Такі цемента характеризуються пониженою енергоємністю, крім цього при їх використанні забезпечуються такі технічні переваги як більш низька теплота гідратації та підвищена корозійна стійкість бетону. Разом з тим, при переході до портландцементів типу ІІ необхідно враховувати, що основним фактором,

який обмежує вміст мінеральних добавок у їх складі є гранично допустиме зниження міцності бетонів у ранні терміни тверднення.

1.2. Вплив цементозаміщуючих матеріалів на технічні та економічні характеристики композиційних цементів

Стратегія розвитку багатокomпонентних цементів передбачає, що комбінація основних складників різного генезису в більшій мірі забезпечує зниження емісії CO₂ та збереження матеріальних ресурсів, а також оптимізацію властивостей (легковкладальність, стандартна та рання міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище) [105-107]. Це має дуже важливе значення для кожного конкретного випадку використання. Тому в процесі виробництва портландцементу необхідно постійно проводити оцінку якості та активності цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ), оптимізацію гранулометричного складу цементу з врахуванням механізму гідратації в'язучих та характеру набору міцності [137, 138].

Виробництво енергозберігаючих в'язучих з підвищеним вмістом цементозаміщуючих матеріалів з кожним роком постійно зростає, а чистоклінкерні цементи повинні розглядатися як цементи спеціального призначення. В той же час, цементозаміщуючі матеріали у складі багатокomпонентних цементів, як правило, призводять до зниження рухливості бетонної суміші, що робить її менш працездатною. Зменшення вмісту портландцементного клінкеру призводить до значного зниження міцності у ранньому віці для всіх змішаних і композиційних цементів та бетонів на їх основі. Тому для портландцементів з мінеральними добавками,

особливо портландцементів типу СЕМ II/B, надзвичайно актуальним є пошук шляхів підвищення кінетики наростання їх міцності в ранньому віці [53].

Значні резерви зниження енергоємності та зменшення вмісту портландцементного клінкеру забезпечує перехід до композиційних цементів з підвищеним вмістом цементозаміщуючих матеріалів гідравлічної та пуцоланічної дії. М.А. Саницький, Х.С. Соболев та ін. зазначають [9, 38, 57, 59, 89], що при переході до композиційних портландцементів необхідно враховувати, що основним фактором, що обмежує вміст ЦЗМ, є гранично допустиме зниження міцності, особливо в ранні терміни тверднення. В залежності від складу і природи активних ЦЗМ, спостерігається їх різний вплив на будівельно-технічні властивості портландцементів.

Виробництво портландцементу з декількома основними складниками залежить від наявності альтернативних сировинних матеріалів, конкретних умов виробництва на цементних заводах і практики в галузі будівництва. За рахунок розширення сировинної бази для цементів типу СЕМ II/B у Німеччині показник «клінкер-фактору» знизився з 0,81 до 0,75 [80]. Тому тенденції розвитку в області в'язучих речовин спрямовані до значного зниження вмісту клінкеру в композиційних портландцементів шляхом заміни його ЦЗМ [1, 78].

Згідно ДСТУ Б EN 197-1:2015 (EN 197-1:2011, IDT) використовується термін «портландцемент композиційний» (Portland - composite cement) для всієї групи цементів СЕМ II. Наявність основних та додаткових складників відіграє важливе значення при виробництві композиційних портландцементів, при цьому композиційні портландцементи повинні містити у своєму складі, крім клінкеру, не менше двох основних складників гідравлічної (гранульований доменний шлак S) та пуцоланічної (природні пуцолани P, силікатна зола-винесення V та ін.) дії у кількості 21-35 мас.% для цементів типу II групи B (СЕМ II/B) [1, 76]. Європейським комітетом з стандартизації в межах EN 197-1 запропоновано розширити II групу композиційних портландцементів додатковою підгрупою СЕМ II/C шляхом

збільшення вмісту композиції з двох неклінкерних основних складників (S - гранульований доменний шлак, V - зола винесення, L/LL - вапняк) в їх трикомпонентному складі (K-S-L/LL, K-S-V і K-V-L/LL) у кількості 36-50 мас.% [113].

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-128:2006 мінеральні добавки до цементу, як основні або додаткові компоненти, поділяють на активні мінеральні добавки з гідралічними або пуцоланічними властивостями і добавки-наповнювачі [21, 47]. Гранульований доменний шлак (ГДШ) є одним з головних неклінкерних компонентів, які застосовуються при виробництві цементу протягом багатьох років. Наявність прихованих гідралічних властивостей стала головною передумовою широкого застосування ГДШ в цементній промисловості. Гідралічна активність ГДШ значною мірою формується завдяки високому ступеню помелу і проходженню поверхневої реакції у лужному середовищі цементного каменю. Разом з тим, із збільшенням вмісту ГДШ погіршується розмелювальна здатність цементів. Щільна скловидна структура і, як наслідок, підвищена абразивність ГДШ вимагає додаткових витрат електроенергії на помел шлаковмістних цементів для забезпечення марочної міцності, що значною мірою призводить до скорочення терміну експлуатації помольного обладнання. З іншої сторони, використання ГДШ в портландцементях II типу позитивно впливає на кінетику наростання міцності бетонів, проте не забезпечує необхідну легковкладальність та водоутримувальну здатність бетонних сумішей [70, 75].

Високий ступінь дисперсності та відповідний хімічний склад золи-винесення роблять її одним з найефективніших і зручних видів штучних ЦЗМ пуцоланічної дії у виготовленні портландцементів [14, 17, 89-92, 112, 145]. Сферична форма частинок золи винесення позитивно впливає на пластичність портландцементів за рахунок ефекту роликотітшипника. Характерно, що при введенні 20 мас.% золи винесення до портландцементу (ПЦ II/3) зменшується водоцементне відношення, проте знижуються показники ранньої та стандартної міцностей.

В якості природного пуцоланового матеріалу практичний інтерес представляє використання висококремнистого цеолітового туфу основним мінералом якого є клиноптилоліт $(\text{Na}, \text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, що володіє унікальними характеристиками, такими як висока питома площа поверхні та здатність до катіонного обміну. Дослідженнями Г. І. Овчаренка, В.Л. Свірідова, І. Янотки, та ін. [44, 48, 52, 58, 85, 109, 132, 150, 151] показано, що використання природного цеоліту в якості часткової заміни портландцементу є економічно вигідним і дозволяє підвищити довговічність цементів та бетонів на їх основі. В той же час, введення природних пуцоланових добавок (10–20 мас. %) в портландцементи призводить до підвищення значення нормальної густоти тіста на 30–35 %. За даними В. Юзал, Л. Тюранлі [149], цементи з підвищеним вмістом цеолітового туфу характеризуються прискореними термінами тужавіння та високою водопотребою для забезпечення нормальної консистенції розчину порівняно з однокомпонентними портландцементами. З іншої сторони, при введенні штучних ЦЗМ (гранульований доменний шлак та зола-винесення) цей показник змінюється незначно порівняно з портландцементом без добавок. Разом з тим, цеолітовий туф за твердістю є м'якшим матеріалом порівняно з портландцементним клінкером, що дозволяє збільшити тонину портландцементу та зменшити його час помелу, що забезпечує технічні та економічні переваги продукту.

Характер протікання процесів гідратації залежить, в значній мірі від мінералогічного складу ЦЗМ. Згідно з дослідженнями В. В. Токарчука та ін. [67], найбільший вплив на швидкість набору міцності має мінералогічний і хімічний стан кремнеземистої і алюмінатної складових силікатних добавок різного походження. Показано [96], що пуцоланова активність мінеральних добавок та значення їх питомої ефективної поверхні не є визначальними для характеристик міцності композиційних цементів в ранні терміни тверднення, а визначають тільки швидкість протікання процесів гідратації. В цементах з добавками природнього походження процес взаємодії добавки з продуктами

гідратації клінкерних мінералів починається практично відразу і протікає досить швидко. Наявність склофази в добавках дещо уповільнює процес гідратації на ранніх стадіях тверднення, але у більш пізні терміни ця різниця поступово вирівнюється. При цьому наявність аморфного кремнезему або склофази призводить до більш повільного набору міцності композиційних цементів в ранні терміни тверднення, ніж при наявності підвищеної кількості гідравлічно активних алюмініатів.

В роботі Я. Діпаян [93] зазначено, що незважаючи на кристалічну природу, високу дисперсність природних осадових цеолітів, а також здатність до катіонного обміну, їх застосовують в якості пуцоланового складника у цементах, оскільки вони зв'язують гідроксид кальцію та формують цементуючі продукти гідратації. Згідно з даними К.К. Пушкарьової та ін. [51, 52, 122] введення природних цеолітів до шлаковмісних систем дозволяє зв'язувати надлишкові луки (Na^+ , K^+) в нерозчинні гідроалюмосилікати в складі неорганічних комплексів. У той же час, введення 20-30% цеоліту призводить до зменшення показників міцності на 10-15% та деякого збільшення деформацій усадки при твердненні портландцементу.

В країнах ЄС останнім часом відчувається брак гранульованого доменного шлаку. В перспективі внаслідок переходу енергетики на ВДЕ проблематичною стане також зола винесення ТЕС. Тому найбільш поширеним альтернативним складником цементів стає вапняк [25, 43, 86, 126, 130, 159]. Дослідженнями В.В. Тимашова, В.М. Колбасова [64] показано вплив карбонатних добавок на структуру цементного каменю та будівельно-технічні властивості портландцементів, що обумовлено хімічною взаємодією карбонатних добавок з алюмініатними фазами портландцементного клінкеру та активних ЦЗМ. Під час тверднення такої цементуючої системи карбонат кальцію активізує реакції гідратації з утворенням гідрокарбоалюмініатів кальцію та еtringіту. Розвиток кристалів гідрокарбоалюмініатів кальцію в цементному камені забезпечує підвищену інтенсивність тверднення і

покращені показники міцності в часі. Тонкодисперсні карбонатні частинки внаслідок ефекту “дрібних порошків” і хімічної взаємодії з продуктами гідратації алюмовмісних фаз із утворенням структурно-активних AF_m -фаз та сприяють синтезу міцності цементного каменю [57, 77, 115, 125].

Згідно даних [147], карбонатні мікронаповнювачі покращують властивості шлакопортландцементу. При введенні до складу шлакопортландцементу до 3,0 мас.% $CaCO_3$ спостерігається зниження кількості $Ca(OH)_2$ за рахунок активації шлакової складової в присутності карбонатного компоненту, що забезпечує підвищення міцності цементного каменю як в ранні, так і в пізні терміни тверднення. Як зазначено Т.В. Кузнецовою [37], при введенні 5 мас.% меленого піску і вапняку до складу цементу можна економити до 2...4 % портландцементного клінкеру і покращити його будівельно-технічні властивості. Р.Ф. Руновою, О. В. Прянішніковим [55] показано, що використання в якості наповнювача меленого кварцового піску забезпечує найбільші показники міцності через 1 і 28 діб порівняно з золою-винесення та карбонатом кальцію.

Пришвидшення тверднення багатоконпонентних портландцементів, що містять ГДШ, золу винесення, природний цеоліт досягається за рахунок введення луговмісних добавок. В.Д. Глуховським, П.В. Кривенком, Р.Ф. Руновою та ін. [32, 54, 83] розроблено високоміцні лужні цементы, що характеризуються підвищеною водонепроникністю, стійкістю до агресивного середовища та довговічністю, проте такі в'язучі ще не отримали достатньо широкого застосування у будівництві.

Як зазначає Х. Мюллер [42], виробництво і використання цементів з декількома складниками при зменшенні вмісту портландцементного клінкеру з технічної точки зору є альтернативою однокомпонентним портландцементом. Композиційні портландцементи СЕМ П/В-М дають можливість подальшого їх вдосконалення у більш ефективні системи, що основному залежить від кількісного співвідношення складників, тонини їх

помелу, співвідношення дисперсності частинок і рівномірності їх розподілу в порошку.

На даний час розвиток технологій цементного виробництва спрямований на одержання композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Вирішальний вплив на якість композиційних портландцементів має розмелоздатність складників та технологія помелу. Слід відзначити, що помел є одним з найбільш енергоємних процесів при виробництві портландцементів (витрачається близько 60% електроенергії). Тому на відміну від портландцементів з добавкою шлаку (тип ПЦ П/Б-Ш у середньому потребує 77% від загальної витрати первинної енергії, необхідної для виробництва портландцементу ПЦ І тієї ж марки) та шлакопортландцементу ШПЦ Ш/А (потребує 64% первинної енергії), композиційні портландцементи типу ПЦ П/А-К та ПЦ П/Б-К характеризуються меншою енергоємністю (відповідно 82 та 77%). Для композиційних трикомпонентних портландцементів СЕМ П/В-М (S-L) при зменшенні вмісту клінкерної складової від 82 до 65 мас.% їх гідравлічна активність через 28 діб є на 0,3-0,4 МПа більшою, порівняно з двокомпонентними портландцементами з добавкою ГДШ [74, 88, 126, 132].

В основному композиційні портландцементи СЕМ П/В можуть одержувати сумісним помелом всіх компонентів, роздільним помелом і наступним змішуванням компонентів, подаванням окремих компонентів у сепаратор, а також при комбінуванні різних способів [128, 129]. Покращена розмелоздатність таких ЦЗМ, як вапняк, цеолітовий туф, забезпечує більш високу ефективність двоступеневого помелу композиційних портландцементів, при якому попередньо подрібнений клінкер домелюється з мінеральними складниками. Використання технології роздільного помелу і наступного змішування дозволяє одержати високодисперсні портландцементні системи з максимальним рівномірним розподілом ультрадисперсного наповнювача в масі цементного порошку. Як зазначають Й. Штарк і В. Бернд [83], вапняк є особливо ефективним при тонкому

подрібненні, що дозволяє збагатити систему дрібнішими частинками і тим самим зменшити об'єм пустот між зернами клінкеру. Досягнення високої тонини помелу сприяє прискоренню процесів гідратації і гідролізу зерен цементу за рахунок збільшення його питомої поверхні, а отже, і підвищення міцності в ранні терміни твердіння.

На даний час спостерігається тенденція збільшення частки композиційних портландцементів класу міцності 42,5, порівняно з класом 32,5. В роботах А. Вольтер, С. Пальм [123, 146] розглядаються мультимодальні мультикомпонентні цементні з переривчастим гранулометричним складом, одержання яких полягає у використанні ЦЗМ окремих фракцій з різними максимумами зерен, що повинні бути розділені між собою. У результаті ставиться класична задача оптимізації з точки зору потенціалу раннього і кінцевого набору міцності, необхідних і доступних розмірів зерен, впливу компонентів або необхідних наповнювачів на реологію, вартість компонентів, включаючи їх підготовку [61].

При виготовленні композиційних портландцементів роздільний помел основних компонентів забезпечує наступні переваги: зростання відношення Ц/Кл, економія клінкеру, скорочення викидів CO_2 і витрат енергії на виробництво, а також зростання об'єму цементу при такому ж виробництві клінкеру [65, 70]. Оптимізація продуктивності млинів і витрат енергії на помел шляхом роздільного помелу різних складових створює можливість уникнути втрат енергії на помел і уникнути використання вологих мінеральних добавок. Крім цього забезпечуються покращені якісні показники цементу та більша гнучкість у розробці нових продуктів та оптимізація асортименту продукції. Завдяки технології роздільного помелу можна підняти якісні показники композиційних цементів завдяки збільшенню тонини помелу добавок та оптимізації гранулометричного складу основних компонентів. Разом з тим, при роздільному способі помелу виникає необхідність змішування компонентів і будівництва додаткових силосів для зберігання різних компонентів перед змішуванням. В той же час,

виготовлення композиційних портландцементів з ЦЗМ різного генезису з врахуванням технології роздільного помелу забезпечує технічні та економічні переваги.

В країнах ЄС за останні роки спостерігається неперервний розвиток виробництва композиційних портландцементів, перш за все класу СЕМ II/B, що базується на критеріях сталого розвитку з акцентами на більш низькі викиди CO₂ та підвищену енергоефективність при їх виробництві порівняно з виробництвом чистоклінкерного портландцементу СЕМ I. Такі портландцементи дозволяють отримати як екологічні, так і технічні та економічні переваги, при цьому спостерігається зростання попиту на цементі класу 42,5 з оптимізованою ранньою міцністю [78, 79].

Таким чином, раціональним вирішенням проблеми енергоефективності будівельного виробництва та відповідності світовому рівню на сучасному етапі є технологічно оптимізовані мультимодальні композиційні портландцементи з декількома основними складниками [61, 121, 146]. Стратегія такого розвитку передбачає, що комбінування основних компонентів різного генезису в більшій мірі забезпечує зниження емісії CO₂ та збереження матеріальних ресурсів, а також оптимізацію властивостей (легковкладальність, стандартна та рання міцність, довговічність, вартість, вплив на навколишнє середовище). Проектування складу композиційних портландцементів передбачає оптимальне комбінування клінкеру, активних мінеральних добавок та наповнювачів для одержання в кінцевому результаті в'язучого з необхідними фізико-механічними показниками. Інноваційним в'язучим матеріалом з поєднанням вищевказаних властивостей можуть бути мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/B-M 42,5R (ПЦ II/B-K-500P-H) та пониженим до 65% клінкер-фактором, в основу яких повинно бути закладене використання принципово нових прогресивних технологій виготовлення цементів та застосування сучасного обладнання, яке забезпечує випуск високотехнологічної продукції з урахуванням як зменшення їх

енергоємності, так і зниження ступеня забруднення навколишнього середовища із впровадженням найкращих доступних технологій у цементній промисловості.

1.3. Модифіковані бетони поліфункціонального призначення та особливості їх структуроутворення

Бетон як конструкційний матеріал здатний вирішувати комплекс найскладніших задач у будівництві. На сучасному етапі розвитку будівництва для забезпечення потреб ринку виникає гостра необхідність підвищення якості бетонів та розширення їх функціонального призначення. В значній мірі це досягається в разі проектування бетонів складу як композиційних матеріалів, що відрізняються складністю структури, кількістю та характером компонентів, особливостями міжфазової поверхні, формування якої визначається проявленням адитивних або синергетичних ефектів і має безпосередній вплив на експлуатаційні властивості матеріалу. При цьому в технології бетонів поліфункціонального призначення одним з найефективніших методів підвищення їх будівельно-технічних властивостей є модифікування хімічними добавками, що базується на сучасних положеннях фізико-хімії поверхневих явищ і теорії контактних взаємодій [11, 29, 30, 41, 49, 54, 69, 76, 84, 120].

Використання модифікаторів визначається технологічними і економічними ефектами: зменшенням водоцементного відношення, прискоренням процесів тверднення, підвищенням міцності, морозостійкості, водонепроникності, корозійної стійкості та ін. [24, 39, 60, 110]. Механізм пластифікуючої дії пов'язаний, перш за все, з утворенням гідрофільної адсорбційної плівки на поверхні частин цементу та гідратних утворень. Такі стабілізуючі шари виконують дві функції: по-перше, вони зменшують сили зчеплення між частинками, забезпечуючи гідродинамічну змазку, тобто зменшують тертя між ними, що є основною причиною збільшення рухливості

цементного тіста; по-друге, ці гідрофільні адсорбційні шари гальмують гетерогенні процеси гідратації та гідролізу цементу в початковий період за рахунок виникнення значного дифузійного опору в перехідних шарах. Крім цього, хемосорбційний шар продуктів взаємодії змінює властивості поверхні на границі фаз “цемент - рідка фаза”, призводить до виникнення ефектів дефлокуляції та диспергування. Вид і положення функціональних груп у молекулах визначають взаємодію ПАР з кальцієм гідроксидом, який утворюється при гідратації алітової фази цементу, а будова і конформаційний стан макромолекулярного ланцюга – суцільність шару на поверхні частинок, що гідратуються. Аналіз продуктів взаємодії показує, що дія ПАР на цементні системи не обмежується тільки утворенням адсорбційних шарів, а призводить до адсорбційного модифікування продуктів гідратації в'язучого шляхом утворення дрібнокристалічних структур гідросилікатів, гідроалюмінатів і гідроалюмоферитів кальцію [3, 30, 57].

О.В. Ушеров-Маршак, В. Курдовські [69, 112] виділяють декілька груп при класифікації поверхнево-активних речовин, які використовують в якості пластифікаторів. Перша група включає полімери, одержані конденсацією з формальдегідом сульфопохідних конденсованих поліциклічних бензолів та їх аналогів або їх водорозчинних солей. Механізм дії цих додатків полягає в реалізації механізму „змащування” за рахунок створення мономолекулярного шару на частинках портландцементу, що забезпечує їх дефлокуляцію. Разом з тим, використання додатків цього класу є обмежене через сповільнення процесів гідратації та тверднення портландцементу, особливо в ранній період. До другої групи відносяться суперпластифікатори - сульфоновані меламін- та нафталінформальдегідні смоли, сульфонати ароматичних нафтових смол, модифіковані лігносульфонати та ін.

Добре пластифікуючи бетонну суміш, добавки I групи одночасно змінюють в потрібному напрямку структуру бетону і його властивості. В результаті морозостійкість бетону збільшується в 2...5 разів, підвищується

його корозійна стійкість. Задана рухливість бетонної суміші зберігається протягом 2...3 год, що особливо важливо при транспортуванні суміші на великі відстані і при бетонуванні в умовах сухого жаркого клімату. У ряді випадків на 5...10 % скорочується витрата цементу для отримання бетону із заданими технічними показниками [20].

Суперпластифікатори дозволяють зменшити кількість води замішування на 20-30% при збереженні заданої рухливості [68, 76]. Дія цих добавок полягає в створенні негативних зарядів на частинках портландцементу, що забезпечує їх диспергацію за рахунок електростатичного відштовхування. Недоліком ПАР цієї групи є те, що в процесі взаємодії портландцементу з водою молекули ПАР покриваються продуктами гідратації, в результаті чого їх пластифікуюча дія зменшується. Механізм дії традиційних суперпластифікаторів пов'язаний з їх адсорбцією на гідратних новоутвореннях (перш за все, гідроалюмінатах), причому тривалість пластифікуючої дії забезпечується надлишком суперпластифікатора в рідкій фазі. Утворення адсорбційного шару призводить до дефлокуляції, зміни електрокінетичного потенціалу і, як наслідок, до збільшення об'єму дисперсійного середовища і сил електростатичного відштовхування.

До третьої групи ПАР відносяться пластифікатори нового покоління на основі полікарбоксилатів. Використання таких суперпластифікаторів представляє значний практичний і теоретичний інтерес в будівельній практиці при виготовленні модифікованих бетонів [2, 39, 40]. Розробки в цьому напрямку проводяться багатьма провідними фірмами і в промислових масштабах випускається цілий ряд подібних добавок, які отримали комерційну назву «гіперпластифікаторів», оскільки реальні можливості зниження водоцементного відношення (до 40%) і розрідження бетонної суміші у них значно вищі, ніж у традиційних поліметиленафталінсульфонатів (ПНС) і поліметиленамеламінсульфонатів (ПМС). Нові високоефективні суперпластифікатори на базі модифікованих

полікарбоксилатів суттєво відрізняються за механізмом дії. В той час як добавки II покоління забезпечували пластифікацію за рахунок сил електростатичного відштовхування, нові полімери працюють комбіновано шляхом взаємодії сил просторового і електростатичного відштовхування. Полімери минулих поколінь достатньо швидко адсорбуються на поверхні цементних зерен і залишаються там постійно. При цьому, полікарбоксилатні типи добавок на початку не адсорбуються на поверхні цементних зерен. Властивостями таких полімерів (перш за все адсорбцією) можна управляти шляхом ціленаправленої варіації їх молекулярної структури та комбінації структурних елементів.

В основу молекулярного дизайну при створенні високоефективних водорозчинних полікарбоксилатних суперпластифікаторів закладена така хімічна модифікація карбоксилмісних полімерів, яка дозволяє ввести в ці макромолекули довгі бічні олігоалкіленоксидні ланцюги через утворення відповідних складноефірних або амідних груп [72, 127]. Це забезпечує практично необмежені можливості контролю хімічної та фізичної поведінки полімерів і їх взаємодії з цементними частинками за допомогою зміни довжини основного і бічного ланцюгів, електричних зарядів, щільності бічних ланцюгів, вільних функціональних груп. Оптимізація хімічної структури полікарбоксилатів за рахунок застосування нанотехнологій («збирання» молекул заданої будови) забезпечує краще використання всієї введеної кількості суперпластифікаторів, що помітно знижує їх дозування, а також дозволяє мінімізувати їх чутливість по відношенню до хімічного складу цементу. Так, наприклад, зменшення водопотреби бетонної суміші визначається електричними зарядами і бічними ланцюгами, збереженість пов'язана зі швидкістю адсорбції полімерів на частинках цементу, а розвиток ранньої міцності бетону - формою (конфігурацією) полімерної молекули, в цілому.

Іншою особливістю проектування складу бетону з полікарбоксилатами є необхідність збільшення частки піску в суміші заповнювачів і особливі

вимоги щодо гранулометрії заповнювачів, в цілому. Полікарбоксилати забезпечують досить високу збереженість бетонної суміші, що робить їх дуже привабливими для монолітного будівництва, особливо при тривалому транспортуванні бетонної суміші. У той же час, відсутність помітного впливу спеціальних видів полікарбоксилатів на кінетику тверднення в процесі ТВО відкриває перспективу їх застосування і в індустрії збірного залізобетону. Очевидно, що підхід до «архітектури» («конструювання») їх молекули при цьому змінюється: в першому випадку важливо уповільнити тужавіння та прискорити набір міцності відразу після укладання, а в другому - забезпечити добру легкоукладальність при максимальному зниженні водовмісту бетонної суміші, що, в свою чергу, забезпечує високу швидкість тверднення та значне підвищення міцності бетону [56, 99].

Такі нові можливості дозволили розвинути концепцію всеосяжного контролю характеристик бетону (Total Performance Control - ТРС) [28, 104], починаючи від реології свіжоприготованої суміші та закінчуючи – довговічністю та іншими будівельно-технічними властивостями конструкції, а також прийти до нового рубежу - направлено синтезу «адаптивних» полікарбоксилатів, пристосованих до вимог технології і вихідних матеріалів.

Використання суперпластифікаторів нового покоління – полікарбоксилатних етерів РСЕ - дозволяє одержати високофункціональні бетони з покращеними властивостями та забезпечує швидкий прогрес в технології будівельного виробництва [2, 11, 120]. Так, особливу роль полікарбоксилатні суперпластифікатори отримали при виготовленні самоущільнювальних бетонних сумішей (СУБ), реактивно-порошкових бетонів (РПБ), що відкриває новий вельми перспективний етап в технології бетонів. Власне, лише з появою полікарбоксилатних суперпластифікаторів стало реальним широке виробництво і застосування таких модифікованих бетонів нової генерації. Це особливо важливо в умовах, коли значно збільшується об'єм застосування змішаних цементів, мінеральних добавок, наповнювачів, вторинної сировини ("зелених" цементів та бетонів),

наноматеріалів та інших продуктів, що суттєво підвищують адсорбційну здатність твердої фази. На даний час, річне споживання полікарбоксилатів у світовій промисловості будівельних матеріалів становить близько 150 тис. т (для порівняння: сумарне споживання ПНС і ПМС - 550 тис. т, а лігносульфонатів - 700 тис. т), в той же час, з урахуванням всіх можливостей цих продуктів та існуючої сировинної бази – це тільки початкова стадія їх промислового застосування.

Резерви підвищення ефективності використання портландцементу та збільшення його міцності полягають у зменшенні міжзернової та капілярної пористості, зниженні товщини прошарку цементного каменю між зернами наповнювача та поглибленні процесів гідратації. Для полегшення протікання реакцій, збільшення їх швидкості необхідно зменшувати розміри частинок до мінімально можливих. Із збільшенням ступеня дисперсності портландцементу константа швидкості реакції зростає обернено пропорційно квадрату радіусу частинок. При цьому проявляється ефект механічної активації, що пов'язаний зі зміною енергетичного стану поверхні частинок та частково з деформацією кристалічної структури поверхневого шару при підведенні механічної енергії. Тому одним із технологічних методів, якому на сьогоднішній час приділяється значна увага і який може забезпечити суттєву економію цементу, є збільшення тонини його розмелення та використання мікро- та нанопоповнювачів [27, 41, 55, 67].

Одним з найбільш ефективних способів інтенсифікування процесів гідратації та тверднення портландцементів є використання прискорювальних додатків. В основі їх дії лежить збільшення розчинності вихідного в'язучого та кінцевих продуктів його гідратації внаслідок зміни іонної сили розчину. Прискорювальні добавки знаходяться в розчині у вигляді іонів, діють на в'язуче на молекулярному рівні, тобто впливають на процес виникнення зародків або на швидкість росту кристалів. Серед додатків-прискорювачів багато таких, які реагують з в'язучим з утворенням малорозчинних сполук. В результаті реакції обміну виділяється кальцію гідроксид у розчин і

підвищується розчинність силікатних складових цементу, що призводить до утворення гелей гідроксидів лужних металів і кальцію. Разом з тим, практично всі відомі прискорювачі тверднення мають застереження при використанні, у зв'язку з імовірністю корозії арматури чи зниженням довговічності бетону [4, 5, 16, 32, 45, 60, 81, 82].

Для підвищення ефективності додатків доцільно використовувати комплексні добавки поліфункціональної дії, що мають різні поєднання ПАР, електролітів та центрів кристалізації [28, 51, 57, 68]. Механізм дії комплексних модифікаторів, які не вступають між собою в хімічну взаємодію, пояснюється дією їх окремих компонентів, які, доповнюючи один одного, дозволяють отримати адитивний, а в деяких випадках синергічний ефекти. У складі комплексного модифікатора кожен компонент відіграє певну роль: ПАР модифікує структуру і кристалічні фази гідратних утворень, а добавки-електроліти прискорюють процеси гідратації і покращують фізико-механічні властивості цементного каменю. Це дозволяє одержати позитивний ефект поліфункціональної дії комплексних модифікаторів, що призводить до збільшення пластичності цементних паст, а пізніше – зростання міцності, морозостійкості, водонепроникності, знижує водовідділення, усадку бетонів.

Використання полікарбоксилатних суперпластифікаторів дозволяє ефективно застосовувати бетони з низькими В/Ц і отримувати високу міцність (60...80 МПа) більш просто, ніж при використанні інших технологічних прийомів, а також ширше використовувати литтєвий спосіб виготовлення монолітного залізобетону або вкладання бетонної суміші із зниженим В/Ц за допомогою короткочасної вібрації, успішно бетонувати конструкції складного профілю, скоротити час формування виробів, підвищити якість лицьових поверхонь, зменшити витрату цементу. При цьому одним із основних напрямків вирішення проблем збірного та монолітного залізобетону на сучасному рівні є фізико-хімічне модифікування властивостей бетонної суміші та затверділого бетону за допомогою

комплексних поліфункціональних добавок, які за рахунок синергетичного поєднання спричиняють більш, ніж один ефект позитивної дії.

Розроблення принципово нової концепції створення високоякісних та екологічних бетонів шляхом використання високоефективних модифікаторів та мультимодальних композиційних портландцементів з оптимізованим розподілом частинок за рахунок введення високодисперсних мінеральних добавок різного генезису при суттєвому зменшенні вмісту високоенергоємної клінкерної складової дозволяє перевершити відомі аналоги за критеріями енергоємності та зменшенні викидів шкідливих речовин в атмосферу.

Таким чином, на основі вивчення літературних джерел встановлені основні напрямки підвищення експлуатаційних властивостей бетонів на основі композиційних портландцементів комплексними модифікаторами. Разом з тим, в роботах недостатньо уваги приділено впливу хімічних додатків на процеси структуроутворення композиційних портландцементів, що містять у своєму складі різні види цементозаміщуючих матеріалів. Виявлення закономірностей процесів модифікування в системі „портландцементний клінкер – гіпс - цементозаміщуючі матеріали – суперластифікатори нової генерації полікарбонатного типу – прискорювачі тверднення” має важливе теоретичне та практичне значення і служить основою для розроблення нових модифікованих бетонів полвіфункціонального призначення на основі мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю.

1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза

Аналіз проблеми зниження емісії CO₂ в цементній промисловості для реалізації стратегії низьковуглецевого розвитку в Україні зумовлює необхідність розширення використання композиційних портландцементів з

пониженим клінкер-фактором. Такі цементи характеризуються пониженою енергоємністю, крім цього при їх використанні забезпечуються такі технічні переваги як більш низька теплота гідратації та підвищена корозійна стійкість бетону. Разом з тим, при переході до портландцементів типу II необхідно враховувати, що основним фактором, який обмежує вміст мінеральних добавок у їх складі є гранично допустиме зниження міцності бетонів у ранні терміни тверднення.

Дослідженнями вітчизняних та зарубіжних вчених (Л.Й. Дворкін, В.І. Гоц, П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницький, Х.С. Соболев, А. Гарбацік, З. Гергічич, Х. Людвіг, Г.І. Овчаренко, Х. Тейлор, С. Хладзинські, М. Шнайдер) показано, що проектування складу композиційних портландцементів передбачає оптимальне комбінування клінкеру, активних мінеральних добавок та наповнювачів для одержання в кінцевому результаті в'язучого з необхідними фізико-механічними показниками.

Покращення експлуатаційних властивостей бетонів поліфункціонального призначення в значній мірі досягається за рахунок використання модифікаторів і мікронаповнювачів (Ю.М. Баженов, В.Г. Батраков, І.В. Барабаш, В.М. Вировой, С.В. Коваль, А. Невіль, А.А. Плугін, С.Й. Солодкий, В.П. Сопов, С.М. Толмачев, О.В. Ушеров-Маршак, Л.О. Шейніч, В. Курдовські, Я. Малолепши, Й. Штарк).

Раціональним вирішенням проблеми енергоефективності є технологічно оптимізовані портландцементи з декількома основними складниками. Стратегія такого розвитку передбачає, що комбінування основних компонентів різного генезису в більшій мірі забезпечує зниження емісії CO₂ та збереження матеріальних ресурсів, а також оптимізацію властивостей (легковкладальність, стандартна та рання міцність, вартість, вплив на навколишнє середовище). Інноваційним в'язучим матеріалом з поєднанням вищевказаних властивостей є композиційні портландцементи з високою

ранньою міцністю типу СЕМ П/В-М 42,5 R (ПЦ П/Б-К-500Р-Н) та пониженим до 65% клінкер-фактором.

Впровадження засад сталого розвитку для раціонального використання матеріальних і енергетичних ресурсів із зменшенням негативного впливу на навколишнє середовище в будівництві значною мірою забезпечується за рахунок розроблення нового підходу, який ґрунтується на принципах побудови мультимодальних мультикомпозиційних портландцементів з оптимізованим розподілом частинок за рахунок введення високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів різного генезису при суттєвому зменшенні вмісту високоенергоємної клінкерної складової. При цьому одним з базових принципів створення бетонів високої функціональності на основі даних цементів є їх модифікування полікарбосилатними суперпластифікаторами.

Аналіз відомих закономірностей в області хімії та технології цементів і бетонів дозволяє висунути наукову гіпотезу про можливість створення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю шляхом оптимізації гранулометричного складу та синергетичного поєднання тонкодисперсних активних мінеральних добавок і мікронаповнювачів різного генезису разом з суперпластифікаторами полікарбосилатного типу, що сприяє одержанню модифікованих бетонів, які забезпечують запроєктований клас міцності та характеризуються покращеними показниками якості.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика матеріалів

Для досліджень використовували чистоклінкерний портландцемент ПЦ І-500Р-Н та шлаковмісні портландцементи ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н, ПЦ ІІ/А-Ш-400Р-Н та ПЦ ІІ/Б-Ш-400Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент». Фізико-механічні властивості портландцементів наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Фізико-механічні властивості портландцементів ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Тип цементу	$S_{\text{пит.}}$, м ² /кг	A_{008} , %	НГТ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа,		
				поч.	кін.	2	7	28
ПЦ І-500Р-Н	350	0,1	29,5	150	230	30,4	42,3	56,5
ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н	340	1,6	29,5	190	260	27,5	38,1	52,9
ПЦ ІІ/А-Ш-400Р-Н	330	1,6	29,0	210	270	24,3	35,1	46,8
ПЦ ІІ/Б-Ш-400Р-Н	310	2,8	27,5	200	280	16,7	32,6	41,6

Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю розробляли з використанням портландцементного клінкеру ПрАТ «Івано-Франківськцемент» нормованого мінералогічного складу, хімічний і мінералогічний склад якого наведені в табл. 2.2, 2.3. Портландцементний клінкер характеризується високою активністю (52-54 МПа), що в значній мірі визначається сировинною базою для його виробництва (30-40% мергель-натурал), легким спіканням суміші з утворенням алітової фази у вигляді переважної кількості дрібних кристалів розміром 15-20 мкм з

тонкорозподіленої матриці клінкерних фаз C_3A і C_4AF та створює можливість одержання композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Мікроструктура та рентгеноспектральний аналіз портландцементу ПЦ І-500Р-Н показані на рис. 2.1.

Таблиця 2.2

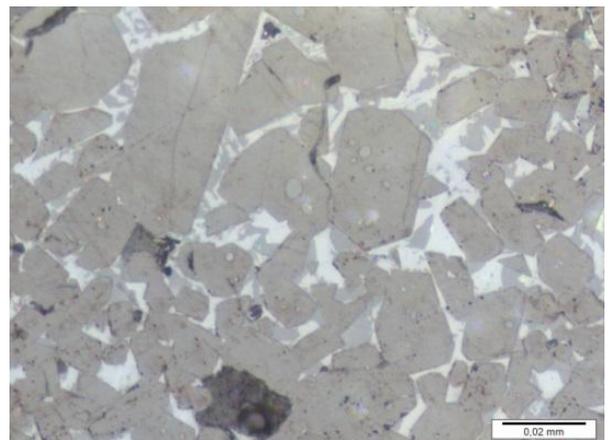
**Хімічний склад портландцементного клінкеру
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»**

Вміст оксидів, мас. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	LOI
20,84	5,12	3,99	66,69	0,78	0,87	0,78	0,97

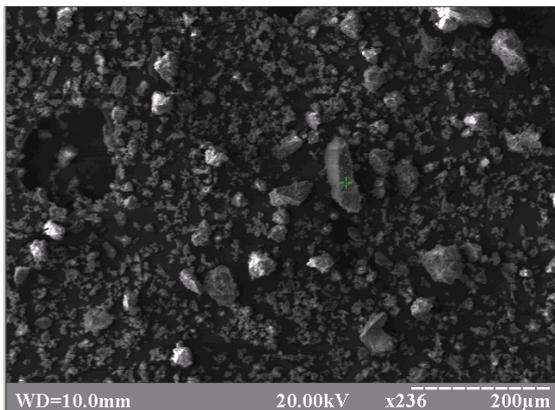
Таблиця 2.3

Мінералогічний склад клінкеру

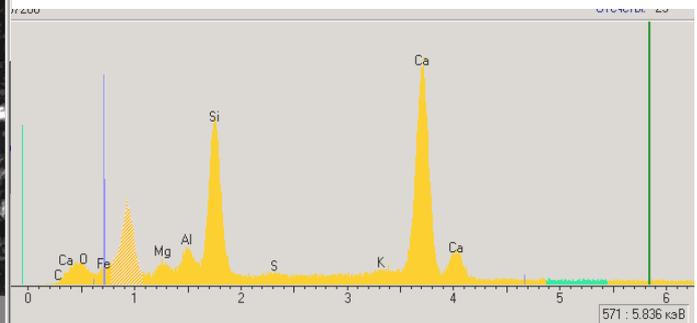
Мінералогічний склад	Значення, %
C ₃ S	60,91
C ₂ S	13,62
C ₃ A	6,39
C ₄ AF	12,57
CaO _B	2,14
Рідка фаза	26,29



а



б



в

Рис. 2.1. Мікроструктура клінкеру (а) та порошку (б) портландцементу ПЦ І-500Р-Н, рентгеноспектральний аналіз (в)

Для розроблення мультимодальних композиційних портландцементів використовували цементозаміщуючі матеріали (ЦЗМ) гідралічної (гранульований доменний шлак), пуцоланічної (природній цеоліт) дії та карбонатний мікронаповнювач – вапняк [21-23].

В якості ЦЗМ гідралічної дії застосовано гранульований доменний шлак (ГДШ) Криворізького гірничо-металургійного комбінату "ArcelorMittal Кривий Ріг" (вміст CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ – 93,94 мас.%). Хімічний склад ГДШ наведений в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Хімічний склад ГДШ

Вміст оксидів, % мас.										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	M _{осн}	M _{акт}
39,17	6,89	0,42	47,46	2,90	1,28	0,33	0,35	0,04	1,09	0,17

Як ЦЗМ пуцоланічної дії використано цеолітовий туф Сокирницького родовища. Мінералогічний склад включає – клиноптилоліт (58,9 %), кварц (29 %) та інші фази (12,1 %). Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 2.2, а), мінеральними фазами цеолітизованих туфів є клиноптилоліт (d/n=0,424; 0,334; 0,245; 0,228 нм), гідрослюда (d/n=0,98; 0,492; 0,297; 0,288; 0,257 нм), польові шпати типу плагіоклазів (d/n=0,402; 0,320; 0,290; 0,257 нм), кальцію карбонат (d/n=0,303; 0,208; 0,191 нм). Як показує термічний аналіз (рис. 2.2, б), для цеоліту на кривій ДТА фіксується ендотермічний ефект при температурі 138 °С, який відповідає виділенню капілярно-зв'язаної води з мезопор і капілярів клиноптилоліту, а також фізично-адсорбованої води. Дегідратація клиноптилоліту відбувається в температурному інтервалі 600-800 °С, в.п.п.=12%, вміст CaCO₃ складає 11,3 %. З мікрофотографії видно (рис. 2.2, в), що для клиноптилоліту характерні дрібнокристалічні агрегати, які складаються з лускоподібних кристалів розміром 0,5...1 мкм.

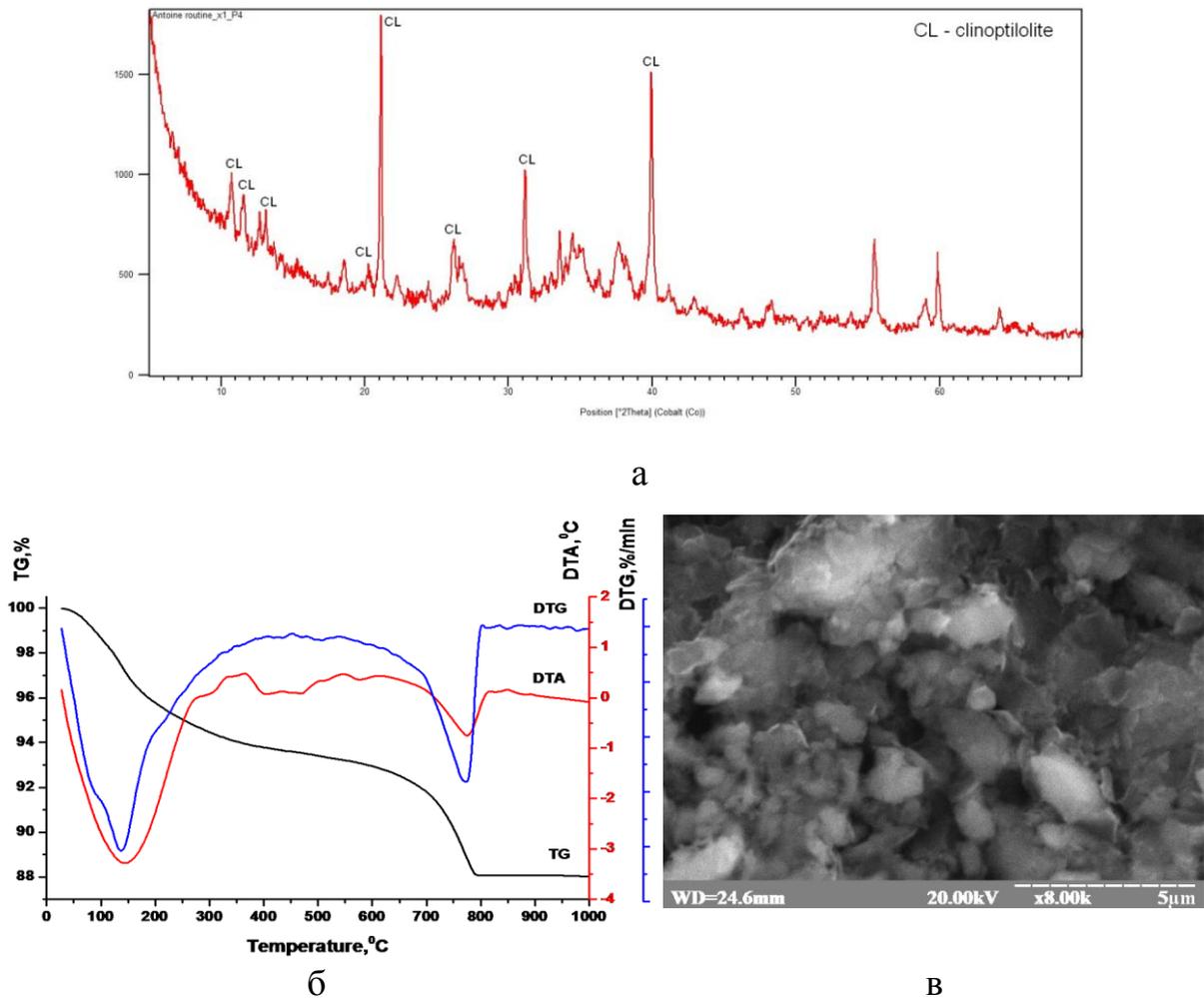


Рис. 2.2. Фазовий склад (а), дериватограма (б) та мікроструктура (в) природного цеоліту

Для порівняльних досліджень використано золу винесення Бурштинської ТЕС, хімічний склад якої наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Хімічний склад золи винесення

Вміст оксидів, мас. %								
Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	K_2O	MgO	Na_2O	SO_3	LOE
24,08	2,23	12,17	53,18	2,57	2,01	0,61	1,02	2,13

В якості карбонатного мінерального наповнювача використано вапняк Дубівецького родовища з вмістом 95 мас.% $CaCO_3$. Хімічний склад вапняку наведено в табл. 2.6. Вапняк відноситься до осадових, мономінеральних

порід на основі кальцію карбонату у формі кристалів кальциту різного розміру та домішок (рис. 2.3).

Таблиця 2.6

Хімічний склад вапняку

Вміст оксидів, мас. %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	LOI
6,708	2,144	0,314	49,863	0,380	0,144	0,319	0	0	40,128

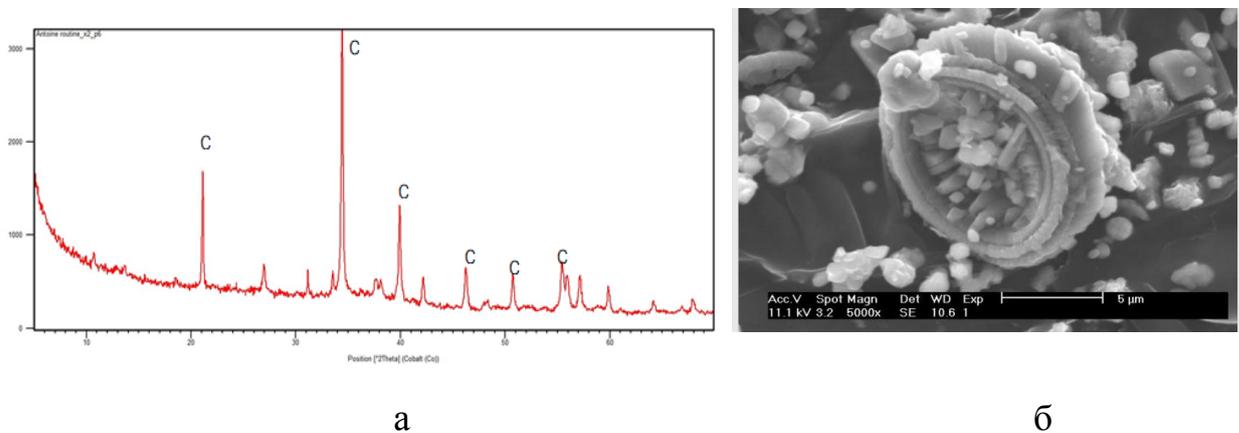


Рис. 2.3. Дифрактограма (а) та мікроструктура (б) вапняку

Для стандартних випробувань міцності мультимодальних портландцементів використовувались моно- та поліфракційні стандартні піски. Згідно ДСТУ Б В.2.7-185 використано природний кварцовий монофракційний пісок Гусарівського родовища (Харківська обл.) з нормованим хімічним і зерновим складом. При визначенні міцності цементу згідно з ДСТУ EN 196-3:2015 застосовували стандартний CEN-пісок. Згідно нормативної специфікації Normensand GmbH CEN-пісок є природним кварцовим піском з округлою поверхнею зерен та масовою часткою силіцій діоксиду не менше ніж 98%. Гранулометричний склад CEN-піску знаходиться у межах граничних значень, наведених у табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Залишки на ситах еталонного СЕН-піску згідно з EN 196-1

Розміри квадратних отворів сита (мм)	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Вимоги до залишку на ситі, %	0	7 ±5	33 ±5	67 ±5	87 ±5	99 ±1

Дрібними заповнювачами для виготовлення модифікованих бетонів служили піски Жовківського та Рогатинського родовищ, а також пісок кар'єру Побережжя. Показники якості кварцових пісків наведені в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Показники якості пісків

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Вимоги ДСТУ Б В.2.7-32	Родовище, значення		
			Рогатинське	Жовківське	Побережжя
Модуль крупності (M _к)		1,0-4,0 (для бетону щільної структури 1,6-3,15)	1,2	1,83	2,7
Істинна густина	г/см ³	2,0-2,8	2,64	2,64	2,64
Насипна густина	кг/м ³	не менше 1100	1360	1420	1580
Порожнистість	%	-	48,4	46,2	40,2
Вміст пиловидних і глинистих часток	мас.%	не більше 3,0	1,4	1,9	2,1

Як крупний заповнювач було застосовано гранітний щебінь Віровського родовища фракції 10-20 мм з низьким вмістом пиловатих і глинистих частинок (0,8%). Згідно з класифікацією крупного заповнювача щодо густини (ДСТУ Б В.2.7-74-98), досліджуваний гранітний щебінь відноситься до класу щільних, за групою по густині – до важких. Характеристика гранітного щебеню наведена в табл. 2.9. За вказаними показниками даний щебінь відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-75-98 для виготовлення важких бетонів [82].

Таблиця 2.9

Показники якості щебеню

Назва показника якості	Одиниці вимірювання	Нормативне значення показника	Фактичне значення показника
Зерновий склад:			
d - 5	%	90-100	98,9
0,5(d+D) – 12,5 мм	%	30-80	56,5
D – 20 мм	%	До 10 вкл.	9,0
1,25D – 25 мм	%	До 0,5 вкл.	11,25
Вміст пиловидних і глинистих частинок	%	не більше 1	0,8
Вміст глини в грудках	%	не більше 0,25	0
Насипна густина	кг/м ³	для щільних важких – більше 1100 до 1550 вкл.	1440
Вміст зерен пластинчатої (лещадної) та голчатої форми	%	не більше 35	12,0
Марка за дробимістю	-	-	1200

Для покращення показників якості бетонних сумішей та бетонів використано модифікатори: ЛСТ, Vianmix 38, Master Glenium[®] ACE 430 (BASF), ProconPave та MasterPozzolith[®] 501 HE (BASF). Хімічну добавку пластифікуючої групи Vianmix 38 на основі модифікованих лігносульфонатів технічних (магнієвої солі лігносульфонової кислоти) використано для регулювання властивостей бетонних сумішей та бетонів. Технічна характеристика модифікатора наведена в табл. 2.10.

MasterGlenium[®] ACE 430 (PCE) – висоководоредуюча (суперпластифікуюча) добавка на основі ефіру полікарбосилату нової генерації, що містить активні групи OH, -COO, CHO, -C=O. Застосування MasterGlenium[®] ACE 430 дозволяє знизити витрату цементу в бетонах за рахунок зниження водоцементного відношення при забезпеченні необхідної рухливості та міцності, а також скоротити тривалість і (або) температуру

теплової обробки, що призводить до економії енергоресурсів і значного зниження виробничих витрат. Технічна характеристика суперпластифікатора наведена в табл. 2.11. Механізм його дії показано на рис. 2.4 [127].

Таблиця 2.10

Характеристика модифікатора Vianmix 38

Показник	Значення
Густина, кг/м ³	1190 ± 20
pH	4,0 – 6,0
Суша речовина, %	38 ± 2,0
Вміст іонів Cl ⁻	≤ 0,10%
Вміст лугів Na ₂ O	≤ 1,5%
Редукуючі речовини, %	10 ± 2,5

Таблиця 2.11

Технічна характеристика суперпластифікатора MasterGlenium ACE 430

Склад добавки	Колір	Густина при 20 °С, кг/л	Вміст хлоридів, мас.% (EN 480-10)	Вміст лугів, мас.% (EN 480-12)
Полікарбоксилатні ефіри	Світло коричневий	1,04-1,08	< 0,1	< 3,0

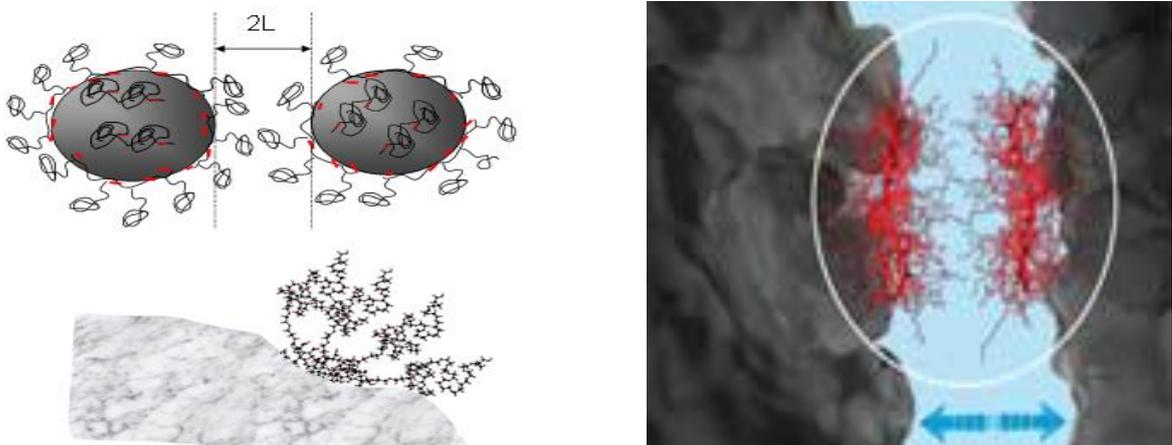


Рис. 2.4. Механізм дії добавки полікарбоксилатного типу

Як протиморозну добавку для модифікованих бетонів в умовах понижених додатних і від'ємних температур використовували MasterPozzolith 501 HE на основі нітрату кальцію. MasterPozzolith 501 HE дозволяє попередити замерзання (до -30°C) бетонної суміші під час її перевезення, а також бетонування монолітних залізобетонних конструкцій до початку теплової обробки або витримування методом «термоса». Швидка кінетика набору міцності дозволяє знизити час прогрівання і оборотність опалубки. Технічна характеристика добавки наведена в табл. 2.12. Показники рН хімічних добавок представлено в табл. 2.13.

Таблиця 2.12

Технічна характеристика протиморозної добавки MasterPozzolith 501 HE

Зовнішній вигляд	Густина при 20°C , кг/л	Вміст хлоридів, мас.% (EN 480-10)	Вміст лугів, мас.% (EN 480-12)
Прозора однорідна рідина	1,45-1,5	< 0,1	< 10,0

Таблиця 2.13

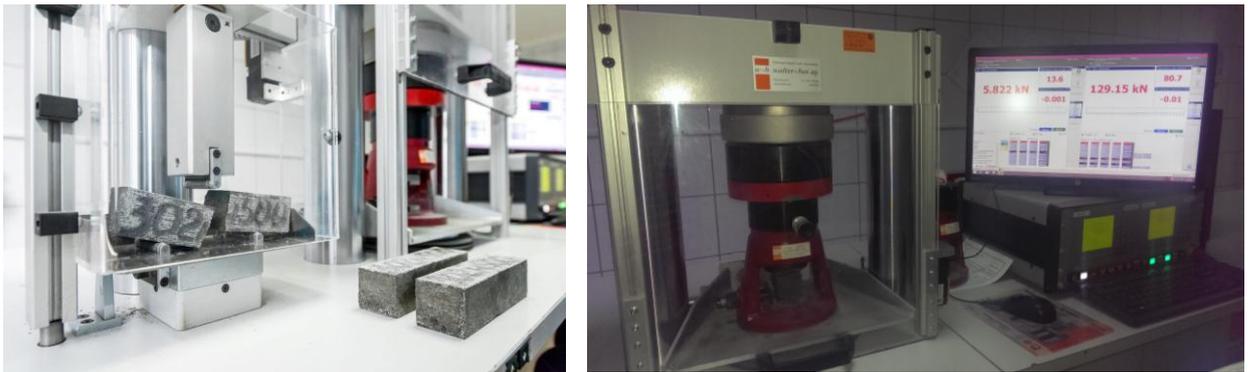
Показники рН хімічних добавок

Показник	Vianmix 38	MasterGlenium ACE 430	MasterPozzolith 501 HE
рН	7,91	5,12	5,02

2.2. Фізико-механічні випробування

Стандартні (фізичні та механічні) випробування змішаних подвійних, портрійних, четвертинних і мультимодальних композиційних портландцементів проводили згідно з ДСТУ Б.В. 2.7-185:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-186:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-187:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-188:2009 та ДСТУ Б EN 196-1:2015, ДСТУ Б EN 196-3:2015, ДСТУ Б EN 196-6:2015, що включали визначення нормальної густоти, термінів тужавіння, рівномірності зміни об'єму, водовідділення, міцності на згин і стиск, тонини помелу.

Визначення міцності портландцементу згідно з ДСТУ EN 196-1:2015 включає випробування міцності на згин і стиск зразків-призм розмірами 40 мм × 40 мм × 160 мм, що готували з цементного розчину пластичної консистенції (водоцементне відношення 0,50), який містить одну частину цементу, три частини стандартного СЕН-піску за масою. Випробування зразків-призм на згин і стиск проводили з використанням сучасного комбінованого пресу на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (рис. 2.5, а, б).



а

б

Рис. 2.5. Сучасний комбінований прес для випробування границі міцності на згин (а) і стиск (б) цементних зразків

Загальна придатність мультимодальних композиційних портландцементів встановлена згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010 та ДСТУ Б EN 197-1:2015 [75, 76]. Для оцінки впливу рецептурних та технологічних факторів, а також ефектів взаємодії ЦЗМ на властивості мультимодальних композиційних портландцементів використано метод математичного планування експерименту.

Будівельно-технічні властивості мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю визначали згідно чинної нормативно-технічної документації. Деформації усадки мультимодальних композиційних портландцементів визначали за методикою Ю.М. Бутта за допомогою приладу з індикатором при твердненні зразків.

Показники конструктивності, технологічності та придатності модифікованих бетонних сумішей та бетонів на основі мультимодальних

композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю визначали згідно державних і європейських стандартів. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-114-2002 визначали легковкладальність модифікованих бетонних сумішей, що оцінювали показником рухомості за осіданням конуса; середню густину; розшаровуваність, яку оцінювали показниками розчиновідділення і водовідділення, а також дотриманість властивостей у часі. Модифіковані бетонні суміші відповідали технічним вимогам щодо консистенції, технологічних параметрів і т.п. Склад модифікованої бетонної суміші забезпечував мінімальне її розшарування і водовідділення. Повітровтягування модифікованих бетонних сумішей визначали за допомогою приладу фірми “TESTING”.

Міцність на стиск модифікованих бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу визначали на зразках кубічної форми (довжина ребра 100 мм) через 2, 28, 180 та 365 діб згідно з ДСТУ Б В.2.7-214:2009. Визначення призмової міцності, модуля пружності та коефіцієнта Пуассона модифікованого бетону проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-217:2009. Випробування проводили шляхом поступового (ступенями) навантаження зразків-призм стандартних розмірів осьовим стискальним навантаженням до руйнування, при визначенні призмової міцності і до рівня 30 % руйнівного навантаження з вимірюванням у процесі навантаження зразків їх деформацій, при визначенні модуля пружності і коефіцієнта Пуассона. Призмову міцність, модуль пружності і коефіцієнт Пуассона модифікованих бетонів обчислювали за визначеними у процесі випробування навантаженнями N_u і $0,3N_u$, поздовжніми і поперечними відносними пружно миттєвим деформаціями ε_{1el} і ε_{2el} .

Визначення середньої густини, водопоглинання, пористості і водонепроникності модифікованих бетонів проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-170:2008, морозостійкість – ДСТУ Б В.2.7-49-96, корозійну стійкість – ДСТУ ГОСТ 27677-2011.

Методом низькотемпературної дилатометрії досліджували процеси замерзання дрібнозернистих бетонів з визначенням температури льодоутворення і деформацій розширення. Форму з окремих кілець заповняли досліджуваним розчином, розміщували у холодильній камері «Мікротом» і фіксували у штативі з індикатором годинникового типу (ціна поділки 0,001 мм). Морозостійкість модифікованих бетонів досліджено згідно з ДСТУ Б В.2.7-47-96 за прискороною методикою в термокамері HS280/75 при температурі -50°C .

2.3. Фізико-хімічні методи досліджень

Хімічний склад ЦЗМ та портландцементів визначали з використанням рентгеноспектрометра ARL 9800 XP. Визначення дисперсності матеріалів проводили ситовим аналізом, методом повітропроникності ($S_{\text{пит}}$) за Блейном, а також методом лазерної гранулометрії [124] з використанням гранулометра Master Sizer 3000. При визначенні показника рН ЦЗМ та портландцементів використано рН-метр рН-150МИ, який працює в діапазоні температур $-10..100^{\circ}\text{C}$ і визначає рівень рН від -1 до 14 .

Оцінку пуцоланової активності проводили за здатністю ЦЗМ поглинати $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з його насиченого розчину за методикою Ю.М. Бутта [8]. Пуцоланову активність ЦЗМ пуцоланічної дії оцінювали згідно з ASTM C593-06. Визначення пуцоланічних властивостей ЦЗМ та портландцементу проводили також згідно з EN 196-5:2005 шляхом порівняння концентрації іона кальцію, вираженого як оксид кальцію, присутнього у водному розчині в контакт з гідратованим цементом, після визначеного періоду часу, із кількістю іона кальцію, що може наситити певний розчин такої ж самої лужності. Концентрація гідроксил іону $[\text{OH}^-]$, в мілімолях на літр, розраховується за формулою:

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

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

Концентрацію $[CaO]$ вираховуємо за формулою:

$$[CaO] = \frac{1000 \cdot 0,03 \cdot V_4 \cdot f_1}{50} = 0,6 \cdot V_4 \cdot f_1,$$

де: V_4 – об’єм розчину ЕДТА, використаного на титрування, в мл

f_1 – коефіцієнт розчину ЕДТА.

Показник активності ГДШ визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 (ЕМ 15167-1:2006, МЕО) при відношенні міцності на стиск цементних призм, виготовлених з 50 % за масою випробувального цементу і 50% за масою меленого гранульованого доменного шлаку, до міцності на стиск цементних призм, виготовлених з 100 % випробувального цементу, при порівнянні в однаковому віці. Міцність на стиск визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-187.

Вивчення фазового складу ЦЗМ та продуктів гідратації портландцементів виконано з використанням рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрах ДРОН-3 та PANalytical X'Pert Pro з детектором X'celerator в діапазоні 2θ від 5° до 70° (крок 0.033° , час / крок 50 с). Диференційно-термічний аналіз основних складників і портландцементів проведено на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Ердеї. Дериваторами ЦЗМ і гідратованих портландцементів (маса наважки 500-1000 мг) знімали зі швидкістю піднімання температури - 10 град/хв.

Мікроструктуру портландцементного клінкеру досліджували методом петрографічного аналізу [15]. Мікроструктуру портландцементу, ЦЗМ, цементного каменю, модифікованої цементної матриці бетону визначали з використанням растрового електронного мікроскопу з системою енергодисперсійного аналізу вітчизняного виробництва РЕМ 106И (роздільна здатність – 4 нм, діапазон регулювання збільшень - від 15 до 300 000 разів, діапазон вимірювання лінійних розмірів - 0,2 - 5 000 мкм). РЕМ-106И забезпечений мікроаналізатором хімічного складу, що діє у рентгенівському діапазоні та дозволяє одержувати повнішу інформацію про поверхневий шар об’єкта.

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МУЛЬТИМОДАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

3.1. Дослідження властивостей цементозаміщуючих матеріалів різного генезису

Для розроблення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проведено комплексну оцінку властивостей цементозаміщуючих полідисперсних компонентів. Визначальним фактором активності ЦЗМ в складах композиційних портландцементів є їх хіміко-мінералогічні особливості та дисперсність. Тонина помелу за питомою поверхнею та залишком на ситі A_{0045} ($\varnothing = 45$ мкм) гранульованого доменного шлаку (ГДШ), високодисперсного цеоліту (ВДЦ), ультрадисперсного цеоліту (УДЦ), золи винесення та вапняку наведена в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Тонина помелу матеріалів

Матеріал	$S_{\text{пит}}$ (Блейн), $\text{см}^2/\text{г}$	A_{0045} , %
ПЦ I-500	3460	8,5
ГДШ	4000	5,1
ВДЦ	6000	25,9
УДЦ	12000	18,9
Зола винесення	2690	29,8
Вапняк	1006	29,4

Гранулометричний склад ПЦ I-500P і ЦЗМ наведено в табл. 3.2. Звідси видно, що об'ємний середній діаметр $D [4;3]$ для ПЦ I-500P відповідає 24,8 мкм, а для ЦЗМ - від 19,3 до 53,7 мкм. Максимум середнього діаметра $D[3;2]$

по розподілу питомої поверхні для УДЦ становить 4,24 мкм, для ПЦ I-500P – 5,21, а для мінеральних добавок - від 5,42 до 7,16 мкм.

Таблиця 3.2

Гранулометричний склад ПЦ I-500P і ЦЗМ

Матеріал	Ø <5 мкм, %	Ø <10 мкм, %	Ø <20 мкм %	Ø <60 мкм, %	D[3;2] мкм	D[4;3] мкм	D _v (10) мкм	D _v (50) мкм	D _v (90) мкм
ПЦ I-500P	21,86	37,46	60,41	97,52	5,21	24,8	2,76	18,1	56,5
ГДШ	27,04	47,21	66,01	93,45	5,42	19,3	2,24	10,9	50,2
ВДЦ	14,21	23,87	37,49	69,85	11,0	47,3	3,68	32,7	115,0
УДЦ	34,58	48,86	68,79	90,67	4,24	21,2	1,53	11,2	55,6
Вапняк	25,71	35,72	45,15	65,79	7,08	48,7	2,29	28,7	128,0
Зола винесення	14,48	29,25	47,26	75,28	7,16	53,7	4,15	23,6	134,0

Слід відзначити, що ультрадисперсний цеоліт і вапняк характеризуються бімодальним розподілом (рис. 3.1), при цьому для цеоліту кількість тонкої фракції в межах 0,3...10,0 мкм складає 48,86 об.%, а для вапняку тонка фракція (0,9...10,0 мкм) складає 35,72 об.%. Для визначення ступеня додаткової активної поверхні розділу фаз мінеральних компонентів розраховано диференційний коефіцієнт поверхневої активності K_{isa} , що визначається добутком коефіцієнту поверхневої активності на вміст кожної фракції матеріалу. Як видно з рис. 3.2, для ПЦ I-500P та ГДШ спостерігається бімодальний розподіл по питомій поверхні, тоді як для цеоліту та вапняку суттєво переважає вплив тонкої фракції на питому поверхню, а грубої - незначний (мономодальний розподіл по питомій поверхні). Для ПЦ I-500P вміст тонкої фракції до 1 мкм складає 2 %, максимум поверхневої активності ($K_{isa} = 4,5 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$) припадає на частинки розміром 0,2 мкм; для ГДШ вміст тонкої фракції ($\text{Ø} \leq 1,5 \text{ мкм}$) - всього 7%, при цьому максимум коефіцієнт $K_{isa} = 5,1 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ відповідає частинкам розміром 0,9 мкм.

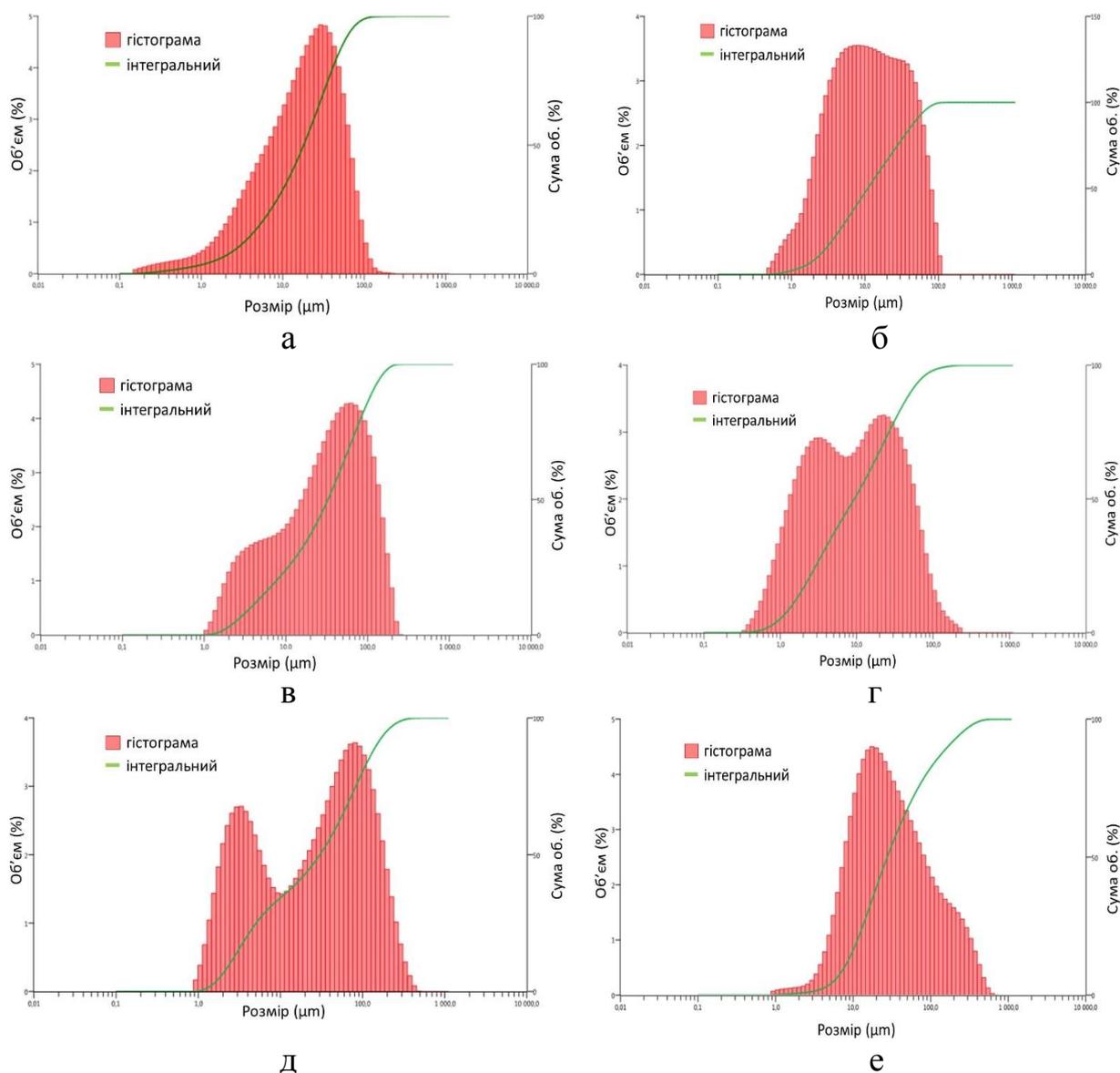


Рис. 3.1. Гранулометричний склад ЦЗМ: а – ПЦ I-500Р, б – ГДШ, в – ВДЦ, г – УДЦ, д – вапняк, е – зола винесення

Характерно, що для ультрадисперсного цеоліту та вапняку максимальне значення K_{isa} досягається для частинок розміром 1,0...1,5 мкм і складає відповідно 12,46 та 5,93 мкм⁻¹·об.%. Максимальне значення K_{isa} для цеоліту досягається для фракції 1,5 мкм, а для фракції 5...10 мкм цей коефіцієнт понижується в 2...3 рази, а при подальшому зростанні розміру частинок зменшується ще більш суттєво, хоча об'ємний середній діаметр $D [4; 3]$ складає 28,6 мкм. Для вапняку з об'ємним середнім діаметром $D [4; 3]$ на рівні 71,9 мкм вміст грубої фракції ($\varnothing \geq 10$ мкм) складає 65 об.%, значення

$K_{isa} = 6,5 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$, тобто вклад цієї фракції в питому поверхню не перевищує 7%. Це свідчить, що в процесах раннього структуроутворення саме тонкі фракції розміром менше 5 мкм, вміст яких складає 22...25 об.%, вносять основний вклад у розвиток питомої поверхні цементуючої системи та визначають кінетику ранньої міцності цементів. Для золи винесення $K_{isa} = 0,5 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ характерне для фракції 1-1,5 мкм, $K_{isa} = 2,0 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ - для фракції 10 мкм, що показує високий вміст грубої фракції.

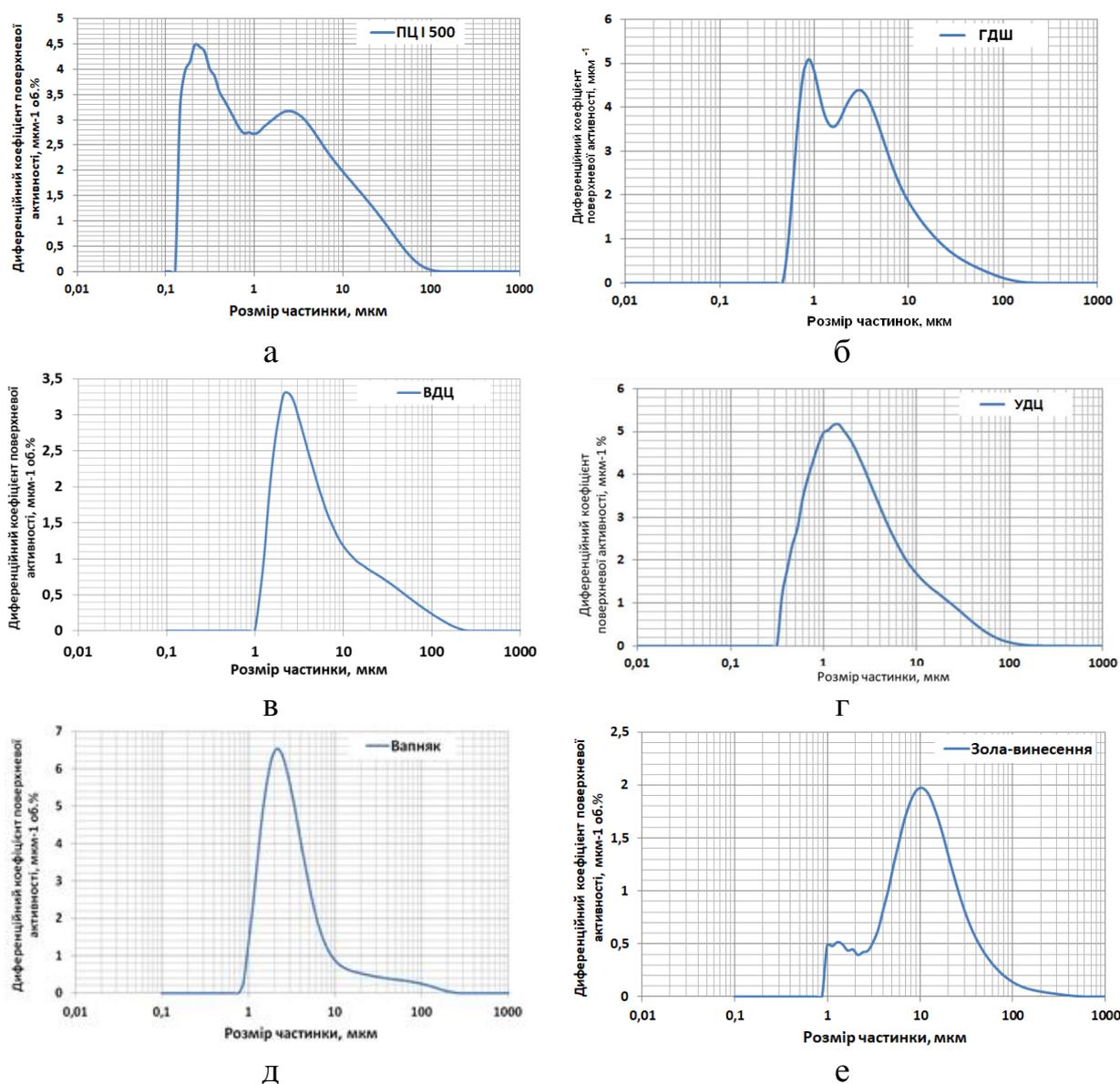


Рис. 3.2. Коефіцієнт диференційного розподілу по поверхні: а – ПЦ I-500, б - ГДШ, в - ВДЦ, г – УДЦ, д – вапняк, е – зола винесення

ЦЗМ характеризуються високорозвиненою поверхнею, що викликає підвищення водопотреби при одержанні цементного тіста нормальної густоти. Особливо велика водопотреба у портландцементів з мінеральними добавками осадового походження (цеоліт). Як видно з табл. 3.3, для забезпечення НГТ для ГДШ ($S_{\text{пит}}=4000 \text{ см}^2/\text{г}$) та золи винесення ($S_{\text{пит}}=2690 \text{ см}^2/\text{г}$) водопотреба становить відповідно 22 та 27%; найвищою водопотребою характеризується ультрадисперсний цеоліт ($S_{\text{пит}} = 12000 \text{ см}^2/\text{г}$) - 55% (у висушеному стані) та 46,5% (н.у.). Для вапняку ($S_{\text{пит}}=10060 \text{ см}^2/\text{г}$) водопотреба складає 24%.

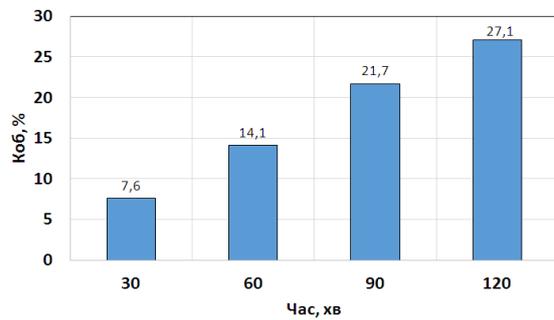
Таблиця 3.3

Водопотреба цементозаміщуючих матеріалів

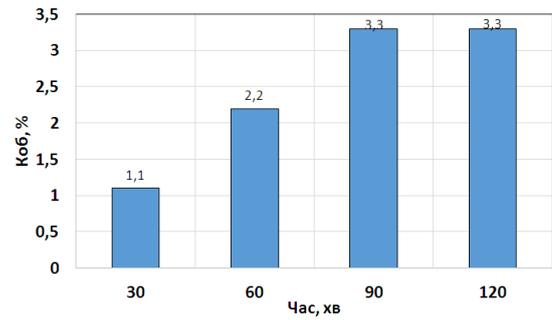
ЦЗМ	$S_{\text{пит}}, \text{см}^2/\text{г}$	НГТ, %
ГДШ	4000	22
ВДЦ (НУ)	6000	40
УДЦ (висушений при $T=100^{\circ}\text{C}$)	14500	55
УДЦ (НУ)	12000	46,5
Вапняк	1006	24
Зола винесення	2690	27

Як видно з рис. 3.3 а, д, ГДШ та зола винесення характеризуються високим водовідділенням - через 120 хв цей показник складає відповідно 27,1 та 39,7 %. Найнижчим показником водовідділення ($K_{об}=2,0-3,3\%$) характеризуються ВДЦ та УДЦ (рис. 3.3, б, в). Для вапняку через 2 год $K_{об}=9,4\%$ (рис. 3.3, г). Як видно з рис. 3.3, е, суспензія з добавкою УДЦ є найбільш стабільною - через 2 год показник водовідділення не змінюється. Для суспензії (50% природний цеоліт + 50% вапняк) через 2 год показник водовідділення складає 11,5%. Сумісне використання ЦЗМ гідравлічної (доменний гранульований шлак), пуцоланічної (цеоліт, зола винесення) дії та карбонатного мікронаповнювача (вапняк) з різною поверхневою енергією забезпечує стабілізацію до розшарування композиції, що дозволяє керувати

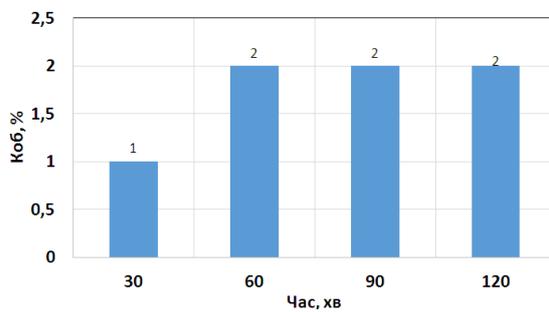
процесами структуроутворення та забезпечує необхідні властивості портландцементних систем.



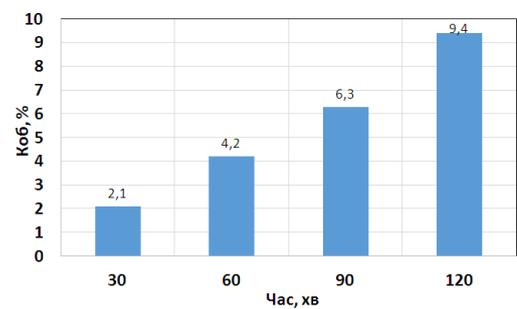
а



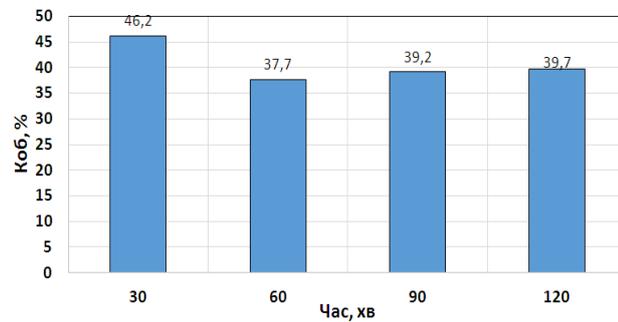
б



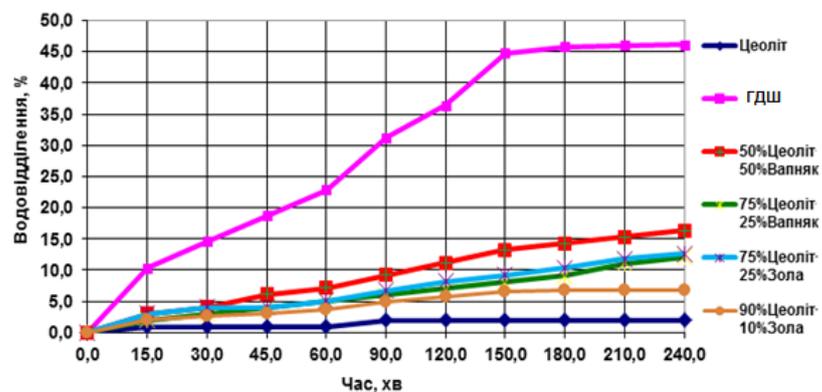
в



г



д



е

Рис. 3.3. Водовідділення ГДШ (а) ВДЦ (б), УДЦ (в), вапняк (г), зола виносення (д) та суміші ЦЗМ (е)

Міцність композиційних портландцементів і довговічність бетонів на їх основі залежить від активності ЦЗМ, тобто здатності вступати в хімічну реакцію з $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Як видно з табл. 3.4, для стандартного цементно-піщаного розчину (50% ПЦ І-500+50% ГДШ) границя міцності на стиск через 7; 14 та 28 діб складає відповідно 16,0; 20,0 і 25,6 МПа. За показником активності згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 (EN 15167-1:2006) мелений ГДШ ($S_{\text{пит}}=4000$ $\text{cm}^2/\text{г}$) належить до третього класу (72%).

Таблиця 3.4

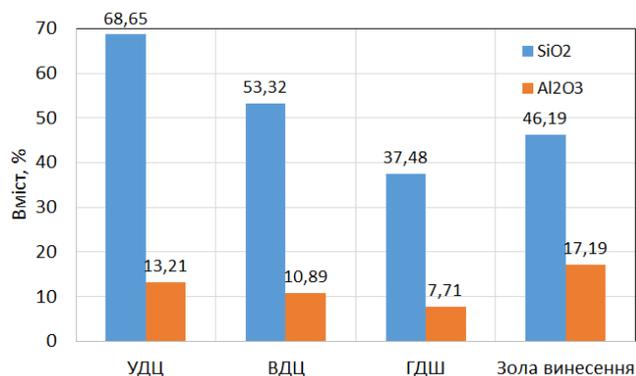
Фізико-механічні властивості цементів

Цемент	Залишок на ситі, %		$S_{\text{пит}}$, $\text{cm}^2/\text{г}$	Границя міцності на стиск, МПа	
	A_{0045}	A_{009}		7	28
ПЦ І-500	10,42	0,85	3460	37,4	51,0
50% ПЦ І-500+ 50% ГДШ	14,90	1,72	4000	18,0	36,7

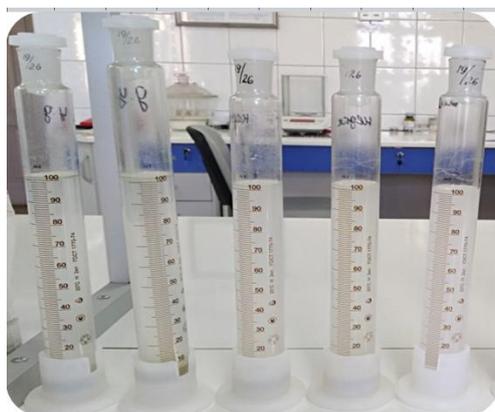
Методом поглинання добавкою вапна з вапняного розчину [8] визначено активність ЦЗМ. Вміст активних SiO_2 та Al_2O_3 у ЦЗМ наведено на рис. 3.4, а. Звідси видно, що найвищим вмістом SiO_2 характеризується УДЦ (68,65%), кількість Al_2O_3 складає 13,21%. Зміна рівня осаду при поглинанні добавками $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 2 доби і 8 діб показана на рис. 3.4, б, в. Результатами експериментальних досліджень встановлено (рис. 3.4, г), що найвищою пуцолановою активністю через 30 діб характеризується ультрадисперсний цеоліт – 192 мг $\text{CaO}/\text{г}$, через 38 діб - 230 мг $\text{CaO}/\text{г}$, в той же час для золи винесення активність є найнижчою і складає відповідно 30 і 42 мг $\text{CaO}/\text{г}$. Висока швидкість поглинання CaO з вапняного розчину для УДЦ зумовлена високим вмістом аморфного кремнезему в його складі та підвищеною дисперсністю.

Результати досліджень свідчать про позитивний вплив УДЦ на активність портландцементу. Так, при введенні 10...20 мас.% УДЦ до складу портландцементу ПЦ І-500 рання міцність зменшується, при цьому міцність

на стиск через 7 та 28 діб тверднення збільшується і складає 49,5 та 58,7 МПа порівняно з ПЦ I-500. Структурні особливості цеоліту, його мінералогічний і фракційний склад, здатність рівномірно розподілятися в складі портландцементу сприяє підвищенню показників міцності.



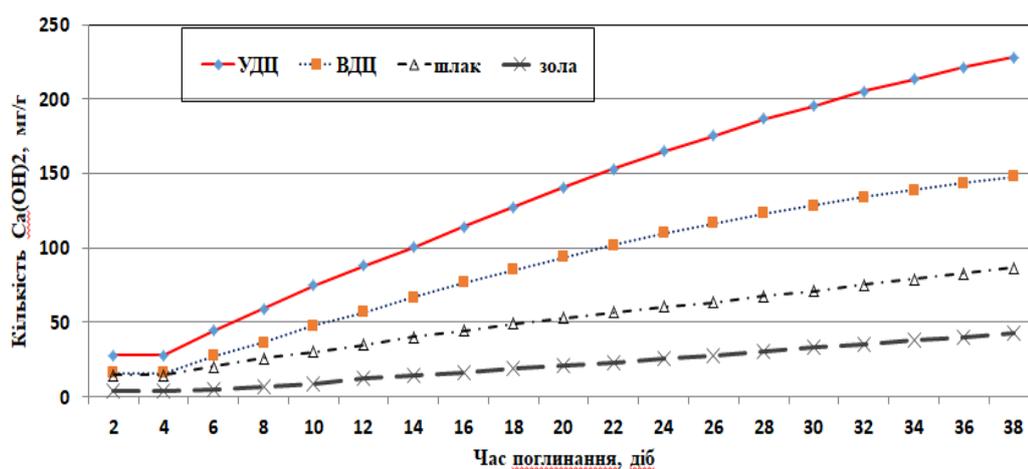
а



б



в

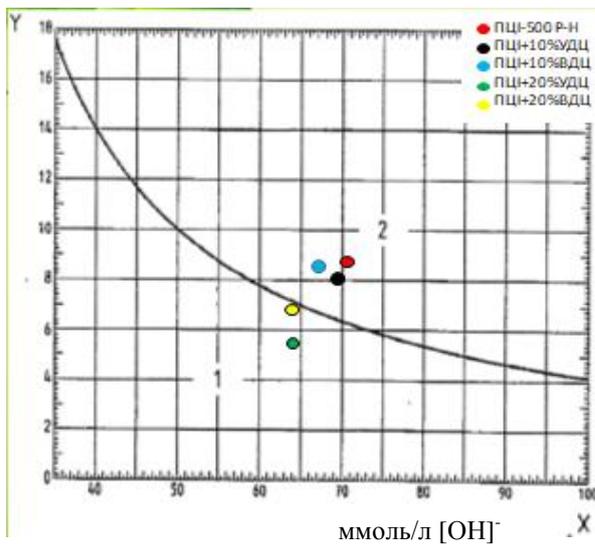


г

Рис. 3.4. Вміст SiO₂ та Al₂O₃ у ЦЗМ (а), зміна рівня осаду при поглинанні добавками Ca(OH)₂ через 2 (б) і 8 (в) діб та кінетика поглинання Ca(OH)₂ ЦЗМ (г)

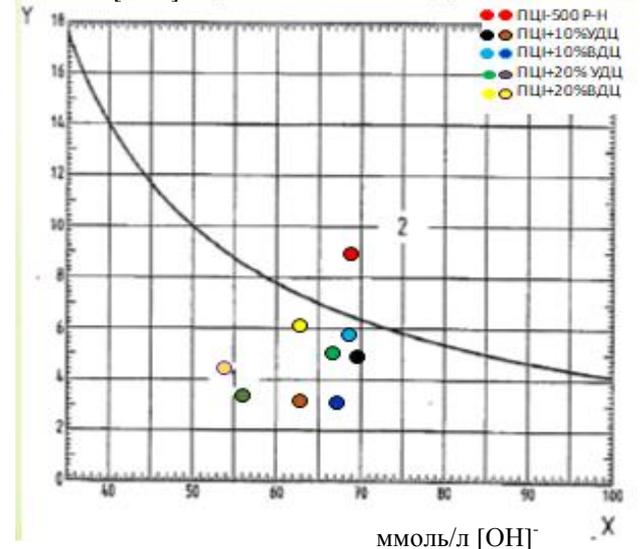
Згідно ДСТУ Б EN 196-5:2015 пуцоланічність оцінювалась порівнянням після певного періоду часу концентрації іону кальцію, вираженого як кальцію оксид, присутній у водному розчині, що знаходиться в контакті з гідратованим цементом, з кількістю іону кальцію, здатного наситити розчин тієї самої лужності. Пуцоланічність портландцементів з добавкою ВДЦ та УДЦ оцінювалась через 8 та 15 діб тверднення при витримуванні розчинів при 40°C. Як видно з рис. 3.5, а, портландцементи з вмістом 10 мас.% ВДЦ та 10 мас.% УДЦ через 8 діб не відповідають випробуванню на пуцоланічність, про що свідчать показники концентрації насичення іону кальцію як певної функції концентрації гідроксил іону при 40 °С (точки знаходяться вище кривої концентрації насиченості кальцій-іону). В той же час, розчини з 20 мас.% ВДЦ та 20 мас.% УДЦ забезпечують випробування на пуцоланічність (точки знаходяться нижче кривої концентрації насиченості кальцій-іону). Витримування досліджуваних розчинів з вмістом 10 мас.% ВДЦ та 10 мас.% УДЦ протягом 15 діб при 40 °С забезпечує їх відповідність на пуцоланічність (рис. 3.5, б).

ммоль/л [CaO]



а

ммоль/л [CaO]



б

Рис. 3.5. Оцінка пуцоланічності портландцементів згідно ДСТУ Б EN 196-5 через 8 (а) та 15 (б) діб

Пуцоланову активність ультрадисперсного цеоліту визначено згідно з EN 450-1:2009. Як видно з табл. 3.5, заміна 10...25 мас.% УДЦ в портландцементі ПЦ I-500 призводить до зменшення ранньої міцності цементно-піщаного розчину. В той же час, при введенні 10 мас.% УДЦ до складу ПЦ II/A-III-400 рання міцність зростає до 22 МПа. Слід відзначити, що через 7; 28 та 90 діб тверднення міцність ПЦ I-500 та ПЦ II/A-III з добавкою УДЦ зростає у всі терміни тверднення. Коефіцієнт пуцоланової активності (K_p^{90}) добавки ультрадисперсного цеоліту в складі ПЦ I-500 та ПЦ II/A-III-400 становить відповідно 1,03 і 1,09.

Таблиця 3.5

Пуцоланова активність УДЦ згідно з EN 450-1:2009

В'язуче	Міцність на стиск, МПа / %, у віці, діб				K_p^{90}
	2	7	28	90	
ПЦ I-500 (100 %)	$\frac{37,4}{100}$	$\frac{43,4}{100}$	$\frac{52,6}{100}$	$\frac{58,1}{100}$	-
ПЦ I-500 (90%) + УДЦ (10%)	$\frac{29,6}{79,1}$	$\frac{46,4}{102,3}$	$\frac{57,2}{103,8}$	$\frac{61,0}{105,0}$	1,05
ПЦ I-500 (75%) + УДЦ (25%)	$\frac{28,8}{77,0}$	$\frac{44,8}{107,4}$	$\frac{54,0}{108,4}$	$\frac{60,0}{103,3}$	1,03
ПЦ II/A-III-400 (100%)	$\frac{21,2}{100}$	$\frac{34,8}{100}$	$\frac{44,9}{100}$	$\frac{51,0}{100}$	-
ПЦ II/A-III-400 (90%) + УДЦ (10%)	$\frac{22,0}{104,7}$	$\frac{36,6}{105,2}$	$\frac{47,1}{104,9}$	$\frac{55,6}{105,9}$	1,09
ПЦ II/A-III-400 (75%) + УДЦ (25%)	$\frac{20,8}{98,1}$	$\frac{35,4}{101,8}$	$\frac{51,2}{114,1}$	$\frac{54,1}{109,1}$	1,06

Згідно з ASTM C593-06, досліджувані зразки на основі активної пуцолани повинні характеризуватися міцністю $R_{ct} \geq 4,15$ МПа. Результати досліджень свідчать (табл. 3.6), що для розчину на основі ультрадисперсного цеоліту показник міцності складає 5 МПа, а для розчинів на основі золи винесення - 4,7 МПа. Згідно з методикою «normowa włoska» [144] встановлено, що введення золи винесення призводить до зменшення границі міцності на стиск до 1,8 МПа, що не відповідає нормі ($R_{ct} \geq 2,5$ МПа).

Показник міцності для цементно-піщаного розчину на основі УДЦ перевищує норму в 2,2 рази і складає 5,6 МПа.

Таблиця 3.6

Пуцоланова активність ЦЗМ

ЦЗМ	Норма	Міцність, МПа
<i>ASTM C593-06</i>		
УДЦ	$R_{ct} \geq 4,15$ МПа	5,0
Зола винесення	$R_{ct} \geq 4,15$ МПа	4,6
<i>Методика «portowa włoska» (вапняно-пуцоланове тісто)</i>		
УДЦ	$R_{ct} \geq 2,5$ МПа	5,6
Зола винесення	$R_{ct} \geq 2,5$ МПа	1,8

Таким чином, використання цементозаміщуючих матеріалів гідравлічної (ГДШ), пуцоланічної (цеоліт, зола винесення) дії та карбонатного мікронаповнювача (вапняк) з різною поверхневою енергією дозволяє керувати процесами структуроутворення [13].

3.2. Вплив мінеральних добавок на властивості змішаних портландцементів

Значні резерви зниження енергоємності алітових портландцементних в'язучих забезпечує перехід до композиційних портландцементів за рахунок пониження вмісту клінкерної складової. Оскільки гідравлічна і пуцоланова активність добавок нижча від активності портландцементного клінкеру, композиційні портландцементи потребують тоншого помелу порівняно з портландцементом ПЦ I [9, 57, 86, 87, 103].

Досліджено вплив добавки вапняку на фізико-механічні властивості портландцементів типу ПЦ I-500 та шлаковмісних портландцементів типу

ПЦ II/A,Б [33]. Як видно з табл. 3.7, введення 10...20 мас.% вапняку до портландцементів ПЦ I-500, ПЦ II/A-III-500, ПЦ II/A-III-400, ПЦ II/Б-III-400 дозволяє знизити водопотребу в'язучого від 39 до 36% для забезпечення РК=112-116 мм. При цьому змішування 10-20 мас.% вапняку з ПЦ I-500 призводить до зниження міцності в усі терміни тверднення.

Таблиця 3.7

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

Вапняк мас.%	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
			2	7	28
ПЦ I-500					
-	0,39	116	36	40	49,9
10	0,37	114	28,8	38	47,5
20	0,36	114	22	35	43,9
ПЦ II/A-III-500					
-	0,39	116	26,3	35,1	49,3
10	0,37	116	27,7	35,4	48,3
20	0,36	115	15,8	32,7	41,3
ПЦ II/A-III-400					
-	0,39	113	12,5	29,5	40,3
10	0,37	115	13,9	30,0	38,5
20	0,36	112	8,0	21,8	32,0
ПЦ II/Б-III-400					
-	0,39	121	13	20,5	35,5
10	0,37	116	10,5	21,6	30,8
20	0,37	113	13,0	19,5	35,8

* - пісок Жовківського родовища

Для портландцементу ПЦ II/A-III-500 без добавки вапняку (Ц:П=1:3) міцність на стиск через 2 доби тверднення становить 26,3 МПа, а через 28 діб – 49,3 МПа. При змішуванні портландцементів ПЦ II/A-III-500 і ПЦ II/A-III-400 з 10 мас.% вапняку через 2 доби спостерігається приріст ранньої міцності

відповідно до 27,7 та 13,9 МПа. При введенні 10...20 мас. % вапняку до портландцементу ПЦ П/Б-Ш-400 границя міцності на стиск зменшується у всі терміни тверднення. Слід відзначити, що додавання вапняку, позитивно впливає на властивості портландцементу з ЦЗМ: спостерігається деяке зниження нормальної густоти цементного тіста, прискорення раннього структуроутворення. При цьому початок тужавіння скорочується порівняно зі складом без добавок.

Введення вапняку в кількості 5-15 мас.% до портландцементу ПЦ П/А-Ш-400 (Ц:П=1:3; РК=113-115 мм) дозволяє зменшити водопотребу портландцементів композиційних відповідно на 7,7-15,4%. Додавання 5 та 10 мас.% вапняку сприяє прискоренню набору ранньої міцності, при цьому міцність на стиск через 2 доби тверднення збільшується відповідно на 16,6 та 15,4 МПа. Збільшення вмісту вапняку до 15 мас.% призводить до сповільнення набору міцності портландцементу композиційного у всі терміни тверднення. Забезпечення найвищих показників міцності через 28 діб тверднення (42,4 МПа) досягається для змішаного трикомпонентного портландцементу композиційного з вмістом 7 мас.% вапняку типу ПЦ П/Б-К(Ш-В)-400 [34, 46].

Для покращення показників міцності проведено механо-активацію портландцементу ПЦ П/А-Ш-400 (питома поверхня змінювалася від 330 до 470 м²/кг). Проби готували змішуванням портландцементу ПЦ П/А-Ш-400 різної питомої поверхні з вапняком в кількості 7,5-15 мас.% у лабораторному млині (час змішування – 10 хв). Як видно з табл. 3.8, для ПЦ П/А-Ш-400 при збільшенні питомої поверхні від 330 до 470 м²/кг В/Ц збільшується від 0,36 до 0,38 при забезпеченні РК=110-111 мм. При цьому границя міцності на стиск зростає у всі терміни тверднення для всіх складів. Введення 7,5-15 мас.% високодисперсного вапняку ($S_{\text{пит}}=1006$ м²/кг) до портландцементу ПЦ П/А-Ш-400 призводить до збільшення водопотреби при РК=110-111 мм. Для суміші із вмістом 92,5% ПЦ П/А-Ш-400 + 7,5% вапняку границя міцності на стиск через 2; 7; 28 і 90 діб збільшується на 31,6; 11,6; 11 та 3,3%. Введення

15 мас.% вапняку до ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 різної питомої поверхні призводить до зменшення міцності в усі терміни тверднення. Для змішаного портландцементу (92,5% ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 ($S_{\text{пит}}=470 \text{ м}^2/\text{кг}$) + 7,5% Вапняк) при В/Ц=0,39, РК=111 мм показники міцності є найвищими і через 2; 7; 28 та 90 діб досягають значень 36,4; 50,3; 61,8 та 69,4 МПа відповідно.

Таблиця 3.8

Фізико-механічні властивості змішаних портландцементів з добавкою ГДШ і вапняку (Ц:П* = 1:3, пісок Жовківського родовища)

Склад	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
			2	7	28	90
ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 ($S_{\text{пит}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$)	0,36	110	19,6	36,2	41,8	54,8
92,5% ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 + 7,5% Вапняк	0,37	110	25,8	40,4	46,4	56,6
85% ПЦ ІІ/А–ІІІ-400+ 15% Вапняк	0,38	111	24,6	41,4	39,2	46,8
ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 ($S_{\text{пит}}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$)	0,37	111	28	41,0	43,2	53,2
92,5% ПЦ ІІ/А–ІІІ-400+ 7,5% Вапняк	0,38	111	28,9	42,6	47,6	61,0
85% ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 + 15% Вапняк	0,39	112	26,8	40,0	43,2	52,2
ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 ($S_{\text{пит}}=470 \text{ м}^2/\text{кг}$)	0,38	110	34,0	49,4	58,0	67,6
92,5% ПЦ ІІ/А–ІІІ-400 + 7,5% Вапняк	0,39	111	36,4	50,3	61,8	69,4
85% ПЦ ІІ/А–ІІІ-400+ 15% Вапняк	0,4	113	33,8	44,0	48,4	58,2

Проведено дослідження впливу природнього цеоліту на реологічні та механічні властивості цементів [13, 94]. Як видно з табл. 3.9, застосування пуцоланової добавки УДЦ ($S_{\text{пит}}=1200 \text{ м}^2/\text{кг}$) призводить до збільшення водопотреби всіх складів цементів, при цьому процеси тужавіння прискорюються. В той же час, введення 5-15 мас.% цеоліту дозволяє підвищити ранню міцність на 14-36% порівняно з ПЦ І, при цьому активність портландцементу через 28 діб тверднення також зростає до 41-47,8 МПа. Збільшення кількості цеоліту до 40 мас.% призводить до зменшення показників міцності у всі терміни тверднення.

Таблиця 3.9

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

Склад	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на згин/стиск, МПа у віці, діб		
			2	7	28
100% ПЦ I-500	0,39	110	1,8/20,5	2,07/29,5	2,1/ 38,0
95% ПЦ I – 500 + 5% УДЦ	0,41	110	1,8/23,3	2,36/30,5	2,45/ 41,0
90% ПЦ I – 500 + 10% УДЦ	0,42	111	2,2/25,0	2,5/38,9	2,34/48,5
85% ПЦ I – 500 + 15% УДЦ	0,43	113	2,1/28,0	2,6/39,4	2,65/ 47,8
80% ПЦ I – 500 + 20% УДЦ	0,44	113	1,8/22,5	2,6/36,1	2,8/42,6
75% ПЦ I – 500 + 25% УДЦ	0,44	111	1,7/20,3	2,8/32,4	3,09/38,0
70% ПЦ I – 500 + 30% УДЦ	0,45	113	1,7/19,4	2,6/29,6	3,14/ 37,4
65% ПЦ I – 500 + 35% УДЦ	0,45	113	1,8/17,2	2,7/28,3	2,84/ 35,5
60% ПЦ I – 500 + 40% УДЦ	0,46	113	1,6/16,7	2,4/28,2	3,5/34,7

* - пісок Жовківського родовища

Основним недоліком змішаних портландцементів з монодобавками пуцоланової дії є їх підвищена водопотреба. Для зменшення водопотреби таких в'язучих до складу вводять карбонатні мікронаповнювачі, зокрема вапняк. Як видно з рис. 3.6, при введенні 5...20 мас.% вапняку до портландцементу ПЦ I-500 водопотреба зменшується до 28,8 %. В той же час, для в'язучого (80 мас.% ПЦ I-500+20 мас. % вапняк-цеоліт) водопотреба зростає до 30,6%.

Результати досліджень механо-активованих складів ($S_{\text{пит}}=4000-5000$ см²/г) змішаних подвійних і потрійних портландцементів на основі ПЦ I-500 з добавкою вапняку та цеоліту наведені на рис. 3.7. При випробуванні згідно ДСТУ Б В.2.7-187 (рис. 3.7, а) встановлено, що введення 10 мас. % вапняку забезпечує зростання ранньої міцності до 39,6 МПа. Для змішаних портландцементів з добавкою 10-20 мас.% суміші (вапняк-цеоліт) границя

міцності на стиск через 2 доби зменшується до 36-35,1 МПа. При цьому через 28 діб тверднення показники міцності є найвищими і складають 63,5-65,2 МПа. Випробування змішаних портландцементів також проведені згідно ДСТУ Б EN 196-1 (рис. 3.7, б).

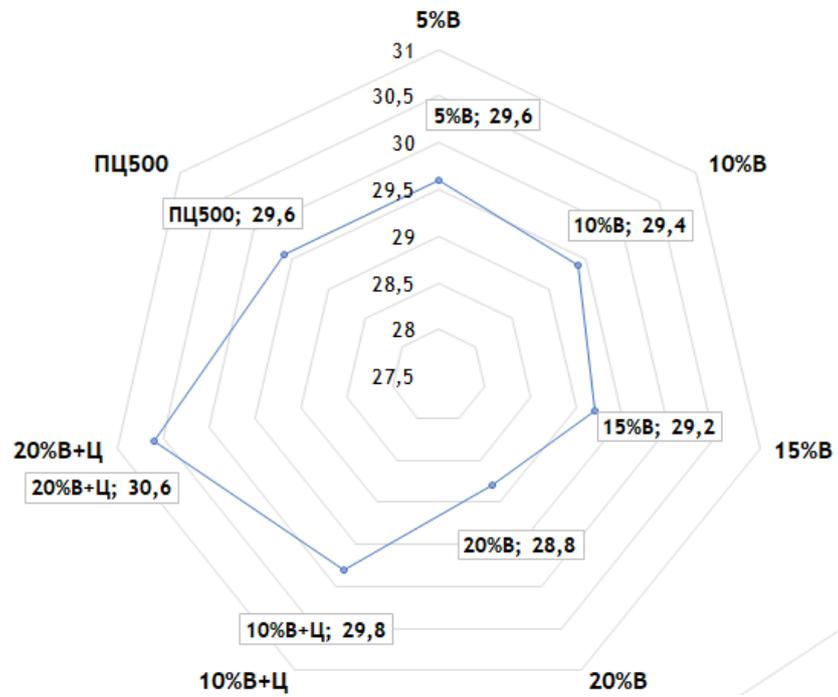


Рис. 3.6. Нормальна густина ПЦ I-500, змішаних подвійних і потрійних портландцементів з добавками вапняку та цеоліту

Результатами досліджень показано, що найвищими показниками стандартної міцності (70,6 МПа) характеризується механо-активованій склад з добавкою 10-20 мас.% суміші (вапняк-цеоліт). Зменшення вмісту клінкерної складової до 80% призводить до зменшення показників ранньої та стандартної міцностей. Досліджено вплив суміші гранульованого доменного шлаку та цеоліту ($S_{\text{пит}}=3500-4000 \text{ см}^2/\text{г}$) на фізико-механічні властивості змішаних портландцементів. Для портландцементу ПЦ I-500 водовідділення через 2 год складає 24%, в той же час, для змішаних потрійних портландцементів з добавкою 10-20 мас.% суміші ДГШ-Цеоліт зменшується до значень 20,5-21,0%.

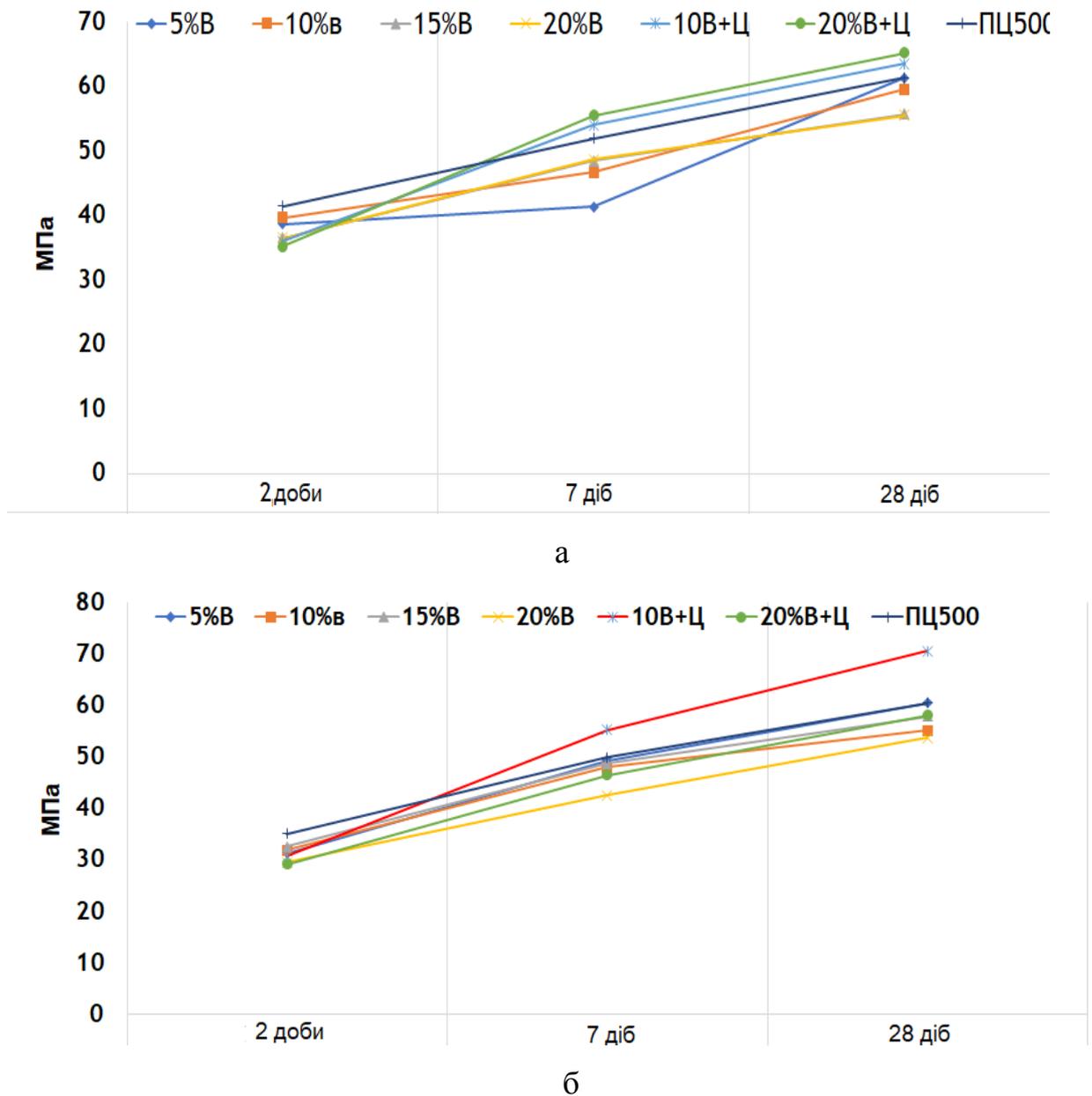


Рис. 3.7. Міцність механо-активованих змішаних подвійних і потрійних портландцементів з добавкою вапняку та суміші (цеоліт+вапняк) згідно: а - ДСТУ Б В.2.7-187, б – ДСТУ Б EN 196-1

При випробуванні змішаних портландцементів згідно ДСТУ Б В.2.7-187 (рис. 3.8) показано, що для ПЦ I-500 границя міцності на стиск через 2 доби є найнижчою і складає 2,6 МПа. В той же час, для змішаних портландцементів з 10-20 мас.% добавки ГДШ-Цеоліт границя міцності на згин збільшується в 2-2,2 рази. При цьому, через 28 діб показник міцності зменшується до 6,8 МПа порівняно з ПЦ I.

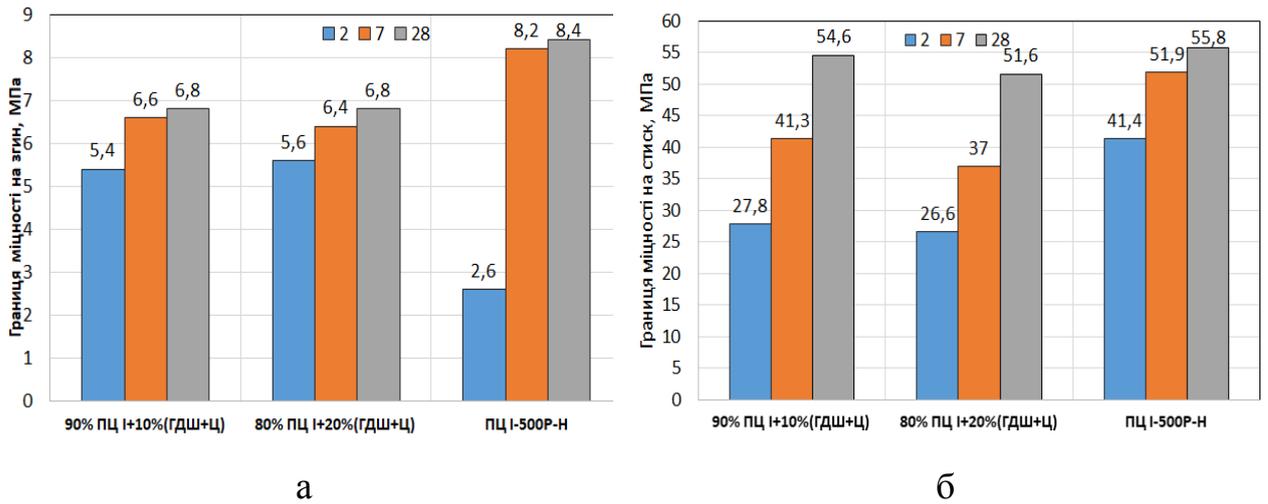


Рис. 3.8. Границя міцності на згин (а) та стиск (б) портландцементу ПЦ I та змішаних портландцементів з мінеральною добавкою ГДШ-цеоліт

Введення 10-20 мас.% добавки ГДШ-Цеоліт призводить до зниження ранньої міцності на стиск в 1,5 рази порівняно з ПЦ I-500, проте досягається висока рання міцність ($R_{c2}=26,6-27,8$ МПа) згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 для марки 500. При цьому показники стандартної міцності для змішаних портландцементів (клінкер-фактор 80%) з добавкою ГДШ-Цеоліт забезпечують одержання потрібних композиційних портландцементів ПЦ II/A-K(Ш-П)-500P-N з високою ранньою міцністю.

Використання в композиційних портландцементях ЦЗМ різної природи активності дає змогу економити клінкерну складову та інтенсифікувати процеси помелу. Тому для одержання мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю із зменшенням клінкер фактору до 65 % типу ПЦ II/Б необхідно провести оптимізацію складу із врахуванням властивостей ЦЗМ.

3.3. Дослідження впливу складників на міцність композиційних портландцементів методом математичного планування експерименту

Збільшення вмісту ЦЗМ до 35 мас.% у складі композиційних портландцементів типу ПЦ II/Б-К викликає зменшення їх ранньої міцності, що

призводить до зниження швидкості набору міцності бетонів на основі таких в'язучих. Фізико-механічні випробування подвійних портландцементів типу СЕМ П/В, одержаних шляхом змішування 35 мас.% ЦЗМ та 65 мас.% СЕМ І ($S_{\text{пит}}=3400 \text{ см}^2/\text{г}$), проводили згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 при В/Ц=0,50, що в більшій мірі відповідає вимогам для товарного бетону. Як видно з табл. 3.10, при введенні 35 мас.% ГДШ до портландцементу $S_{\text{пит}} = 3650 \text{ см}^2/\text{г}$ розплив конуса складає 189 мм, при цьому границя міцності на стиск через 2; 28 і 90 діб становить відповідно 13,9; 27,8 та 39,2 МПа. Для змішаного портландцементу з 35 мас.% УДЦ питома поверхня зростає до $4100 \text{ см}^2/\text{г}$, границя міцності на стиск збільшується у всі терміни тверднення порівняно з портландцементом (65 мас.% СЕМ І 42,5+35 мас.% ГДШ). При введенні 35 мас.% вапняку до портландцементу СЕМ І 42,5 питома поверхня в'язучого складає $3950 \text{ см}^2/\text{г}$, рання міцність збільшується до 16,9 МПа, проте границя міцності на стиск через 28 і 90 діб зменшується відповідно до 26,8 та 35,4 МПа. Слід відмітити, що змішані портландцементи щодо стандартної міцності не відповідають вимогам ДСТУ Б EN 197-1:2015.

Таблиця 3.10

Вплив ЦЗМ на властивості портландцементів (ДСТУ Б EN 196)

Склад цементу	$S_{\text{пит}}, \text{ см}^2/\text{г}$	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
			2	28	90
100% СЕМ І 42,5	3400	185	32,1	47,6	51,2
65% СЕМ І 42,5 +35 мас.% ГДШ	3650	189	13,9	27,8	39,2
65% СЕМ І 42,5 +35 мас.% УДЦ	4100	160	15,6	29,0	40,2
65% СЕМ І 42,5 +35 мас.% вапняк	3950	190	16,9	26,8	35,4

Для встановлення оптимального співвідношення між ЦЗМ різного генезису та одержання необхідної ранньої та стандартної міцностей композиційних портландцементів (клинкер-фактор – 65 %) проведено математичне планування експерименту методом ортогонального центрально-композиційного планування [18]. Факторами оптимізації вибрано кількість

УДЦ ($X_1=0; 10; 20$ мас.%) та вапняку ($X_2=0; 7,5; 15$ мас.%) (відповідно вміст ГДШ складає 35...0 мас.%) у багатокомпонентному в'язучому (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Характеристика плану експерименту

Характеристика	Параметри планування	
	УДЦ, мас.% (X_1)	Вапняк, мас.% (X_2)
Головний рівень "0"	10	7,5
Нижній рівень "-1"	0	0
Верхній рівень "+1"	20	15
Інтервал варіювання	10	7,5

Функціями відгуку прийнято розплив стандартного конуса (Y_{PK} , мм) та міцність на стиск портландцементів через 2; 28 діб (Y_{Rc2} , Y_{Rc28} , МПа) у нормальних умовах тверднення. Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту представлені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12

Матриця планування та результати повного двофакторного експерименту

№ з/п	Матриця планування				PK, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
	Нормалізовані фактори		Натуральні фактори, кількість ЦЗМ, мас.%			2	28
	X_1	X_2	УДЦ	Вапняк			
1	-1	-1	0	0	210	17,0	32,2
2	0	-1	10	0	215	17,5	30,4
3	+1	-1	20	0	175	15,6	29,1
4	-1	0	0	7,5	218	18,2	36,2
5	0	0	10	7,5	195	19,1	36,4
6	+1	0	20	7,5	170	15,7	25,6
7	-1	+1	0	15	223	17,2	30,2
8	0	+1	10	15	181	18,5	31,2
9	+1	+1	20	15	190	14,4	24,8

У результаті проведеного двофакторного експерименту отримана математична модель в вигляді рівняння регресії (3.1):

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2 \quad (3.1)$$

де b_0, b_1, b_{ik}, b_{ij} – коефіцієнти регресії, що розраховуються за формулами:

$$b_0 = (1/N) \cdot \sum_{i=1}^N y_j \quad (3.2) \quad b_{ik} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} x_{jk} y_j}{\sum_{i=1}^N x_{ji} x_{jk}} \quad (3.3) \quad b_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} y_j}{\sum_{i=1}^N x_{ij}^2} \quad (3.4)$$

де N – кількість експериментів; i, k – номер фактору; j – номер дослідження.

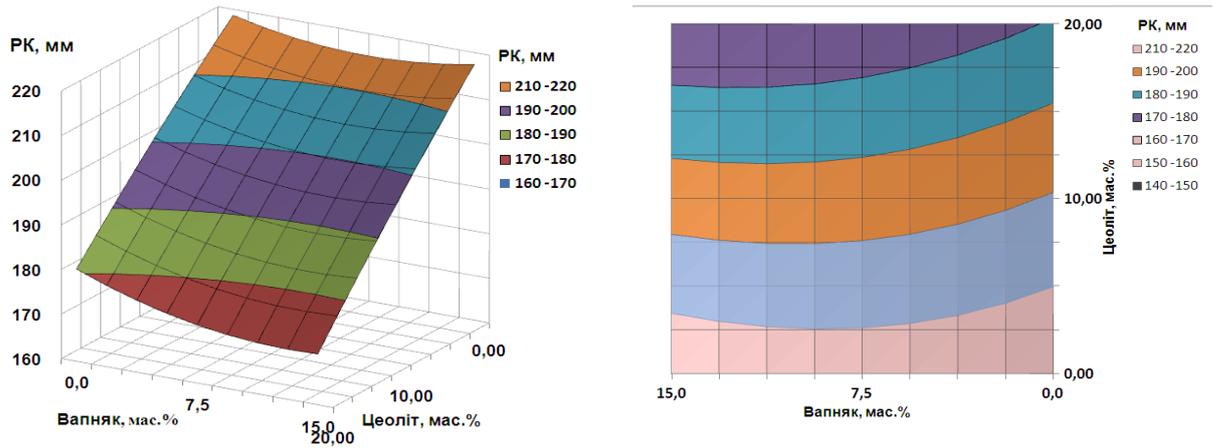
$$Y_{PK} = 195,00 - 21,00 X_1 - 2,66 X_2 - X_1^2 + 3,00 X_2^2 - 2,00 X_1 X_2 \quad (3.5)$$

$$Y_{Rc2} = 18,95 - 1,10 X_1 - 0,08 X_2 - 1,93 X_1^2 - 0,88 X_2^2 - 0,47 X_1 X_2 \quad (3.6)$$

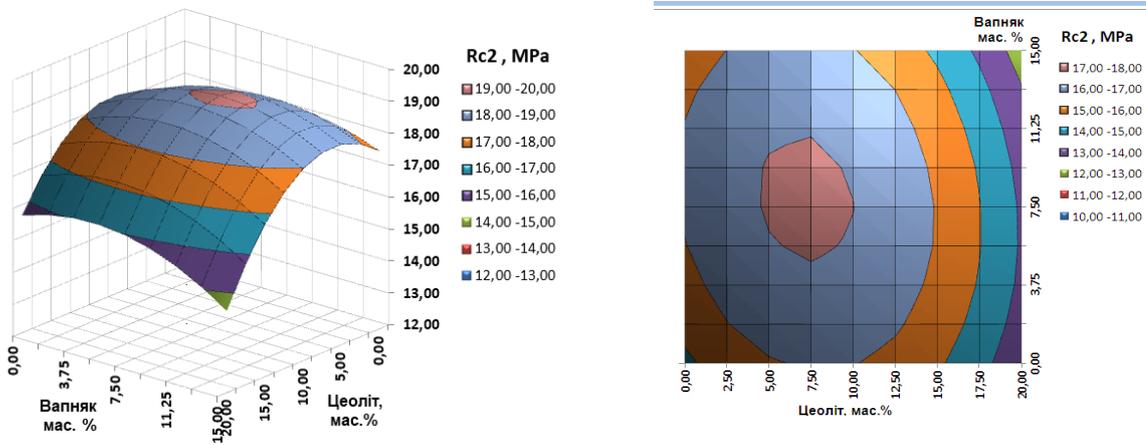
$$Y_{Rc28} = 34,72 - 3,18 X_1 - 0,92 X_2 - 2,98 X_1^2 - 3,08 X_2^2 - 0,57 X_1 X_2 \quad (3.7)$$

Аналізом отриманих поліноміальних регресійних рівнянь і експериментально-статистичних моделей композиційних портландцементів встановлено, що збільшення кількості високодисперсного цеоліту до 20,0 мас.% (від'ємний знак коефіцієнту b_2) спричиняє зменшення рухливості ($R_K=175$ мм) та зниження границі міцності на стиск у всі терміни тверднення. При введенні 7,5 мас.% вапняку до складу трикомпонентного цементу (без вмісту УДЦ) рухливість композиції збільшується до 218 мм. При цьому спостерігається збільшення ранньої міцності до 16,2 МПа. Введення максимальної кількості УДЦ (20 мас.%) та вапняку (15 мас.%) призводить до зменшення границі міцності на стиск у всі терміни тверднення, про що свідчать від'ємні знаки коефіцієнтів b_{11} та b_{22} . Аналіз отриманих математичних залежностей, а також їх графічна інтерпретація дозволяють визначити оптимальне співвідношення між неклінкерними складниками (17,5 мас.% ГДШ; 10 мас.% УДЦ; 6,5 мас.% вапняк) композиційного четвертинного портландцементу СЕМ II/B-M(S-P-L) 32,5R ДСТУ Б EN 197-1, що забезпечує рухливість більше 190 мм і підвищені значення ранньої ($R_{ct2}=19,1$ МПа) та стандартної ($R_{ct28}=36,4$ МПа) міцностей (рис. 3.9).

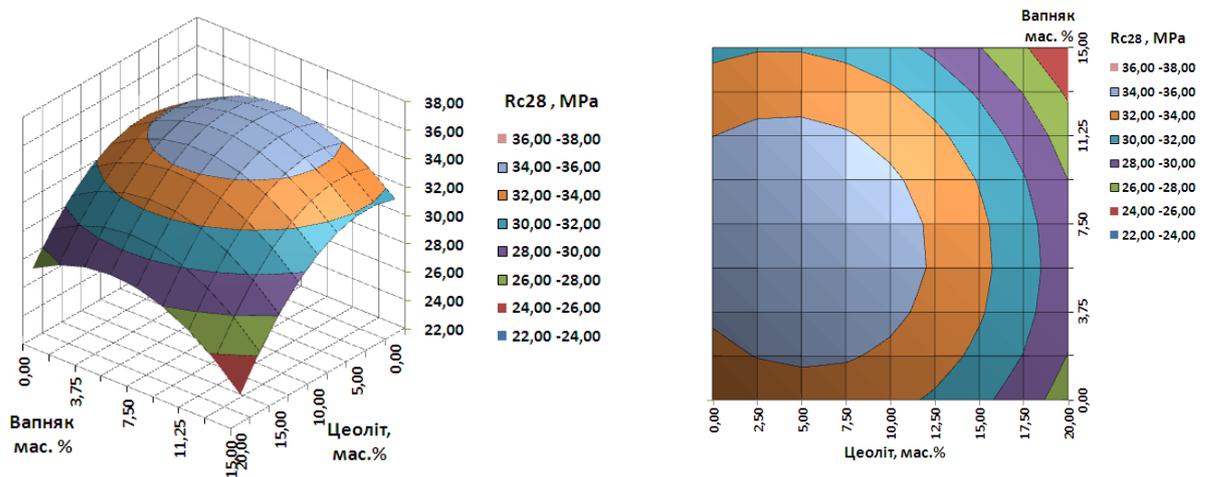
Розплив стандартного конуса, мм



Границя міцності на стиск через 2 доби



Границя міцності на стиск через 28 діб



а

б

Рис. 3.9. Ізопараметричні діаграми (а) та ізолінії (б) зміни розпливу конуса та міцності на стиск через 2 доби та 28 діб згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 композиційних портландцементів

На властивості композиційних цементів також має суттєвий вплив розмелоздатність основних компонентів. Так, для ГДШ та клінкеру коефіцієнт розмелоздатності, що виражає приріст питомої поверхні при розмелюванні, складає відповідно 10...12 та 15...20 $\text{см}^2/(\text{г}\cdot\text{с})$, тоді як для цеоліту та вапняку – відповідно 55...65 та 95...110 $\text{см}^2/(\text{г}\cdot\text{с})$. Тому при сумісному помелі м'які матеріали концентруються у дрібній фракції, а клінкер та ГДШ – у грубішій фракції. Найдрібніші частинки вапняку діють як центри кристалізації для формування первинних продуктів гідратації і таким чином викликають приріст міцності на ранніх стадіях тверднення [71, 118].

Разом з тим, у дрібній фракції доля клінкеру та ГДШ є низькою, що може сповільнити наростання ранньої міцності. Тому для досягнення найбільш ефективних показників стандартної та ранньої міцностей для виробництва композиційного портландцементу необхідно використовувати роздільний помел цементу, що дозволяє доводити кожен компонент до оптимальної питомої поверхні та гранулометрії. Введення в процесі помелу додатково цеоліту до портландцементного клінкеру з доменним гранульованим шлаком дозволяє покращити на 12 % розмелоздатність в'язучого, при цьому добавка вапняку дозволяє підвищити активність композиційних портландцементів за рахунок оптимізації їх гранулометричного складу із забезпеченням більш широкого діапазону розподілу зерен за фракціями і тим самим зменшення об'єму пустот між зернами клінкеру.

Для композиційних портландцементів ПЦ П/Б-К(Ш-П-В) (65 мас.% клінкеру), одержаних за технологією сумісного і роздільного помелу показники ранньої та стандартної міцностей відрізняються. Так, для композиційного портландцементу, одержаного за технологією сумісного помелу ($S_{\text{пит}}=360 \text{ м}^2/\text{кг}$), при випробуванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-187 границя міцності на стиск через 2 та 28 діб складає 22,4 та 45,2 МПа, що відповідає типу ПЦ П/Б-К-400Р ДСТУ Б В.2.7-46; при цьому НГТ=29,5%, об'ємний коефіцієнт водовідділення складає 16%, водоутримувальна здатність - 99,2%.

Характерно, що його стандартна міцність перевищує марочну міцність ПЦ П/Б-Ш-400 та не поступається марочній міцності ПЦ П/А-Ш-400. При випробування згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 для даного портландцементу СЕМ П/В-М(S-P-L) 32,5 R показник ранньої міцності збільшується на 15% порівняно з портландцементом СЕМ П/В-S 32,5 R і складає 19,3 МПа. Через 1-2 роки тверднення для композиційного портландцементу СЕМ П/В-М 32,5R спостерігається приріст міцності до 55,0-62,4 МПа (рис. 3.10). В той же час, для мультимодального композиційного портландцементу, одержаного за технологією роздільного помелу ($S_{\text{пит}}=430 \text{ м}^2/\text{кг}$), рання міцність збільшується до 30,7 МПа, а стандартна – до 52,8 МПа, що дозволяє його віднести до ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010, а при випробуванні ДСТУ Б EN 196-1:2015 - до СЕМ П/В-М (S-P-L) 42,5 R ДСТУ Б EN 197-1:2015.

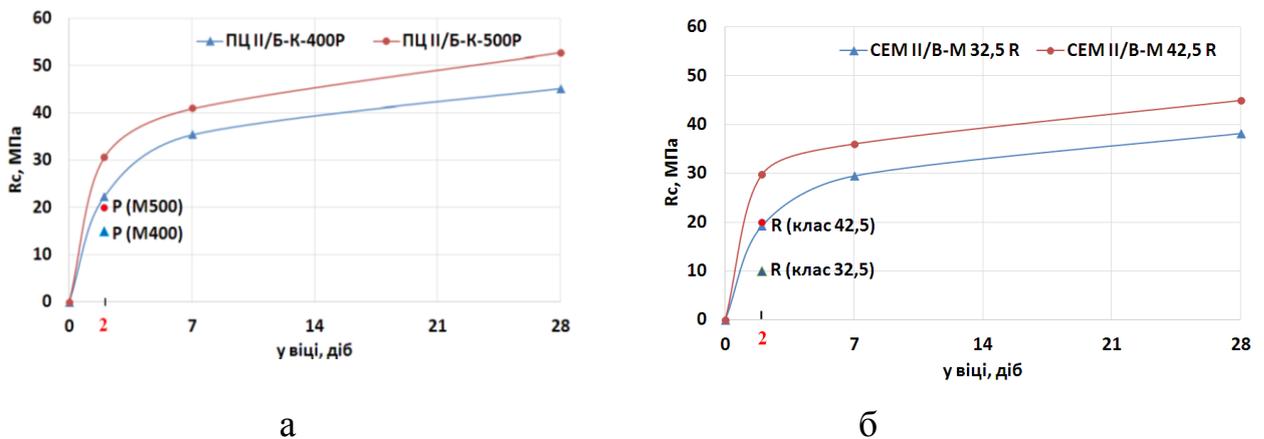


Рис. 3.10. Міцність на стиск мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (а) та ДСТУ Б EN 196-1:2015 (б)

Мультимодальний композиційний четвертинний портландцемент ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010, одержаний за технологією роздільного помелу, забезпечує високу ранню міцність, покращені технологічні характеристики бетонних сумішей, економічні та екологічні переваги (рис. 3.11).



Рис. 3.11. Блок-схема поєднання основних властивостей композиційних портландцементів типу II

3.4. Фазовий склад та мікроструктура мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю

Тверднення мультимодальних композиційних портландцементів відбувається в результаті сумісного впливу процесів гідратації клінкерної складової та реакцій хімічної взаємодії гідратних новоутворень з активними компонентами цементозаміщуючих матеріалів [131, 133, 141]. Як видно з табл. 3.13, для портландцементу ПЦ I-500P-H ($S_{\text{пит}}=336 \text{ м}^2/\text{кг}$) нормальна густина тіста досягається при водопотребі 29,5%, при цьому міцність через 1; 3 та 28 діб тверднення (тісто 1:0) складає відповідно 18,9; 40,1 та 72,5 МПа.

Таблиця 3.13

Фізичні властивості та міцність цементного каменю на основі ПЦ І-500 та композиційних портландцементів (тісто 1:0)

Тип цементу	$S_{\text{пит}},$ м ² /кг	$A_{009},$ %	НГТ %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
				поч.	кін.	1	3	28
ПЦ І-500Р	336	1,2	29,6	150	230	18,9	40,1	72,5
ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р	430	0,6	30,5	180	260	19,5	39,8	72,0
ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400Р	340	2,4	29,0	190	270	12,5	32,4	61,8

Композиційний портландцемент ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400Р ($S_{\text{пит}}=340$ м²/кг), одержаний за технологією сумісного помелу характеризується сповільненою кінетикою раннього структуроутворення. Так, при НГТ=29,0% початок тужавіння відтягується на 40 хв, міцність через 1 та 3 доби тверднення складає 12,5 та 32,4 МПа відповідно. При дослідженні мультимодального композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р ($S_{\text{пит}}=430$ м²/кг) спостерігається деяке збільшення водопотреби тіста (НГТ=30,5%), терміни початку і кінця тужавіння складають 180 та 260 хв відповідно. При цьому прискорюються процеси раннього структуроутворення – через 1 добу тверднення міцність збільшується до 19,5 МПа та еквівалентна з ПЦ І-500.

За допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу вивчено особливості гідратації мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю. Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 3.12, а), на дифрактограмах цементного каменю на основі ПЦ ІІ/Б-К(Ш-В-П)-500Р через 1 добу тверднення фіксуються лінії кальциту ($d/n=0,303$; 0,249 нм), кальцію гідроксиду ($d/n=0,490$; 0,263 нм) та еtringіту ($d/n=0,973$; 0,561 нм). Слід відзначити, що ЦЗМ пуцоланічної дії в мультимодальному

композиційному портландцементі забезпечують незначне зменшення інтенсивності рефлексів кальцію гідроксиду порівняно з ПЦ І-500. В той же час, через 28 діб тверднення на дифрактограмі гідратованого ПЦ ІІ/Б-К(Ш-В-П)-500Р проявляються додатково ще лінії гідрокарбоалюмінату кальцію ($d/n=0,76; 0,38$ нм); при цьому спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів кальцію гідроксиду в 2 рази порівняно з каменем на основі ПЦ І-500Р (рис. 3.12, б), тобто це вказує на те, що тонка фракція ультрадисперсного цеоліту забезпечує прискорення процесів пуцоланізації.

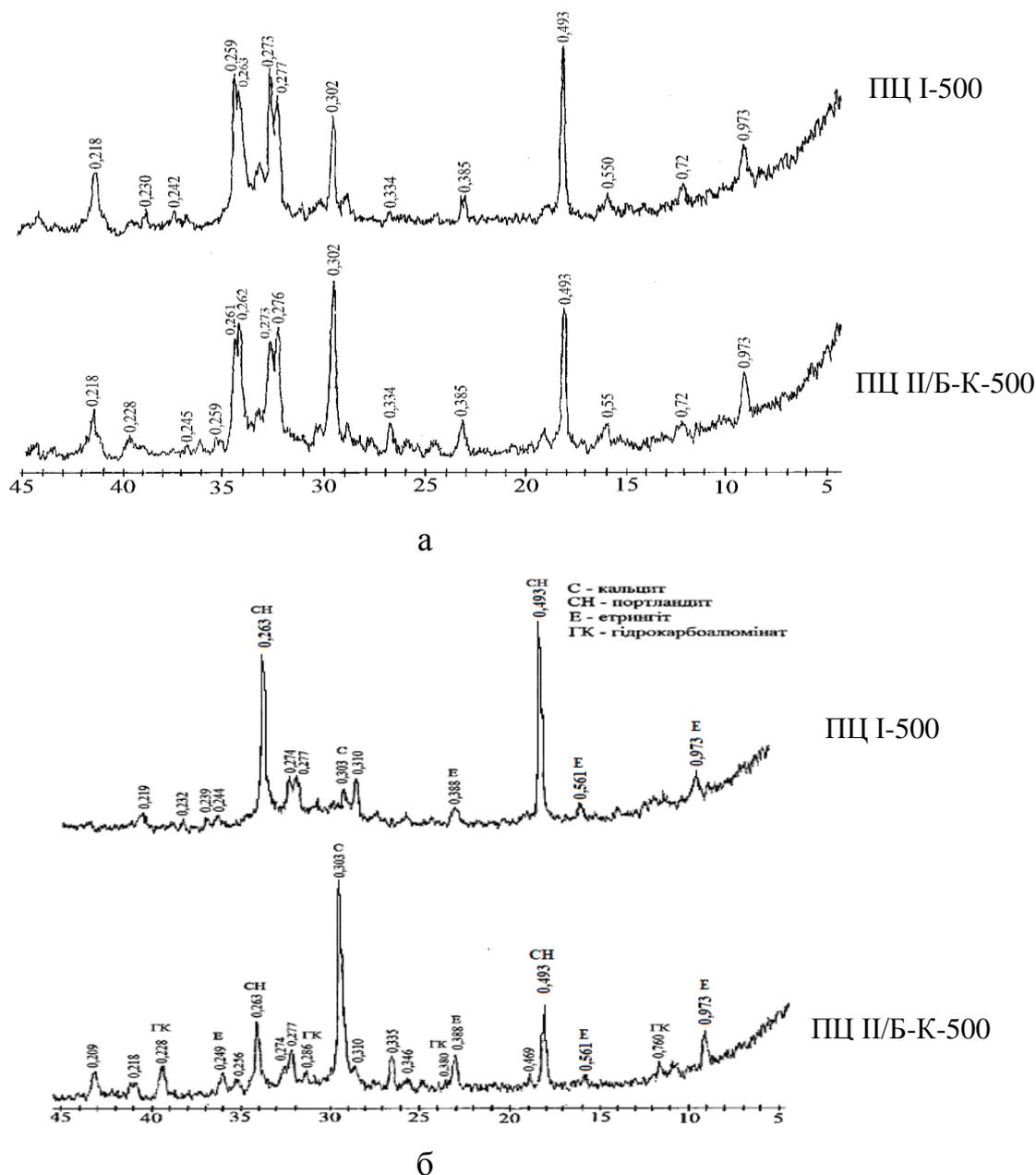


Рис. 3.12. Фазовий склад каменю на основі ПЦ І-500Р-Н та ПЦ ІІ/Б-К-500Р-Н через 1 (а) та 28 (б) діб тверднення

Згідно даних растрової електронної мікроскопії (рис. 3.13, а), у результаті взаємодії в системі “Ca(OH)₂ – ГДШ” через 28 діб тверднення основною гідратною фазою є кальцію гідроксид, що утворюється в поровому просторі у вигляді гексагональних і призмоподібних кристалів розміром 50-60 мкм, а також деяка кількість гексагональних гідроалюмінатів кальцію C₄AH₁₃. В той же час, для системи “Ca(OH)₂ – клиноптилоліт” відбувається характерне зменшення кількості кальцію гідроксиду (рис. 3.13, б), що свідчить про активну участь ультрадисперсної пуцолани в процесах гідратації.

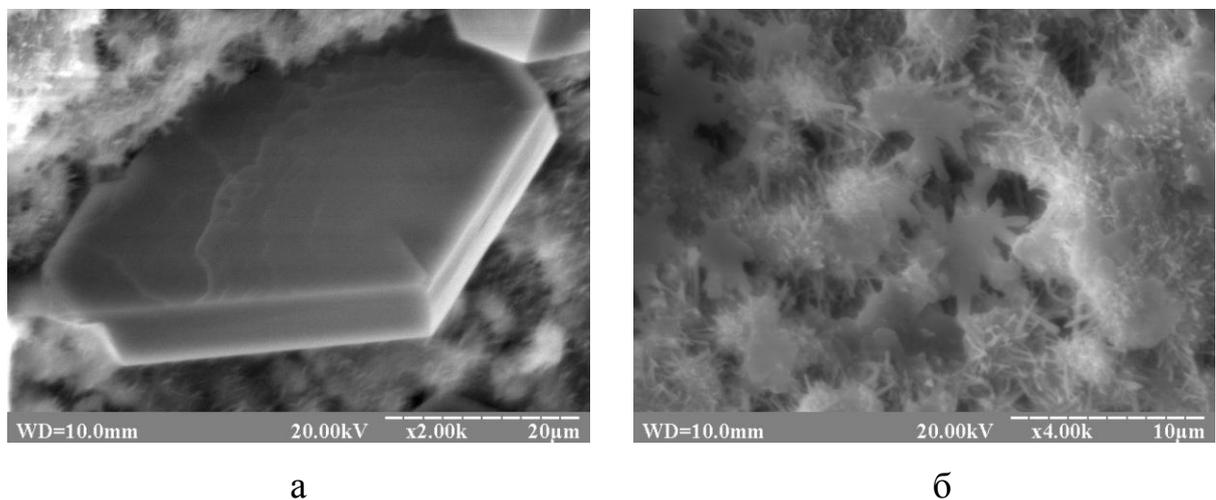
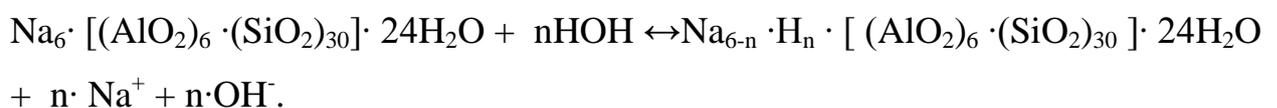


Рис. 3.13. Мікроструктура каменю на основі тіста “Ca(OH)₂ – ГДШ” (а) “Ca(OH)₂ – клиноптилоліт” (б) через 28 діб тверднення

В системі «Ca(OH)₂ –гранульований доменний шлак – цеоліт» одним з основних видів взаємодії є лужна активація мінеральних компонентів. Так, для цеолітової породи слід виділити здатність до гідролізу склоподібної складової, причому висока інтенсивність цього процесу зумовлена зростанням рН-середовища за рахунок обмінної здатності цеолітового мінералу - клиноптилоліту [87]:



Клиноптилоліт виступає в якості активуючого компонента системи «клинкер – ГДШ», збільшується кількість активних центрів кристалізації на поверхні зерен цеоліту та зростає рН середовища, що зумовлює підвищення гідравлічної активності системи. Високі показники пуцоланової активності цеоліту за поглинанням CaO та CaSO_4 забезпечують інтенсивне зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у низькоосновні гідросилікати, гідросульфоалюмінати і гідроалюмінати кальцію. Разом з тим, такий процес активації протікає в тривалий проміжок часу. Тому наявність ультрадисперсної фракції цеоліту, що характеризується підвищеною поверхневою енергією, сприяє інтенсифікації процесів структуроутворення в ранній період гідратації.

При введенні вапняку до цементної системи разом з ГДШ і цеолітом, активізуються процеси гідролізу алітової фази. Слід відзначити, що гексагональні гідроалюмінати кальцію в присутності CaCO_3 заміщаються на більш стабільні гідрокарбоалюмінати $\text{C}_4\text{A}\cdot\text{CO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, структуроутворююча роль яких з часом зростає. Групи $[\text{CO}_3]^{2-}$ в структурі $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ упаковані паралельно до шарів $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ і стабілізують їх. В той же час, в гідрокарбоалюмінати кальцію може зв'язатись лише незначна кількість карбонату кальцію (3-6 мас.%), який відіграє активну структуроутворюючу роль за рахунок входження в структуру гексагональних AF_m -фаз [57]. Тому важливе значення має наявність саме тонкодисперсної фракції вапняку, що стабілізує продукти гідратації трикальцієвого алюмінату з утворенням гексагональних гідрокарбоалюмінатів $\text{C}_4\text{A}\cdot\text{CO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, які внаслідок епітаксіальних зрощень забезпечують добре внутрішнє зчеплення між складовими цементного каменю. З іншої сторони, крупніша фракція частинок CaCO_3 в результаті ефекту “дрібних порошоків” виступає як мікронаповнювач: частинки CaCO_3 розсувають зерна тверднучої системи, що при відведенні продуктів гідратації прискорює процеси твердіння, сприяє ущільненню цементного каменю та зростанню його міцності.

У ранній період структуроутворення мультимодального композиційного портландцементу спостерігається інтенсивне утворення дрібнодисперсних

кристалів низькоосновних гідросилікатів кальцію С-S-H (I), поодиноких кристалів кальцію гідроксиду (рис. 3.14, а.). Як видно з рис. 3.14, б, в процесі гідратації відкрита пора колюматується голчатими кристалами еtringіту розміром 5-10 мкм, що сприяє ущільненню структури каменю. З віком тверднення, через 28 діб, відбувається ущільнення мікроструктури цементного каменю, яке забезпечується AF_m - і AF_t -фазами в масі гелеподібної фази С-S-H (рис. 3.14, в, г).

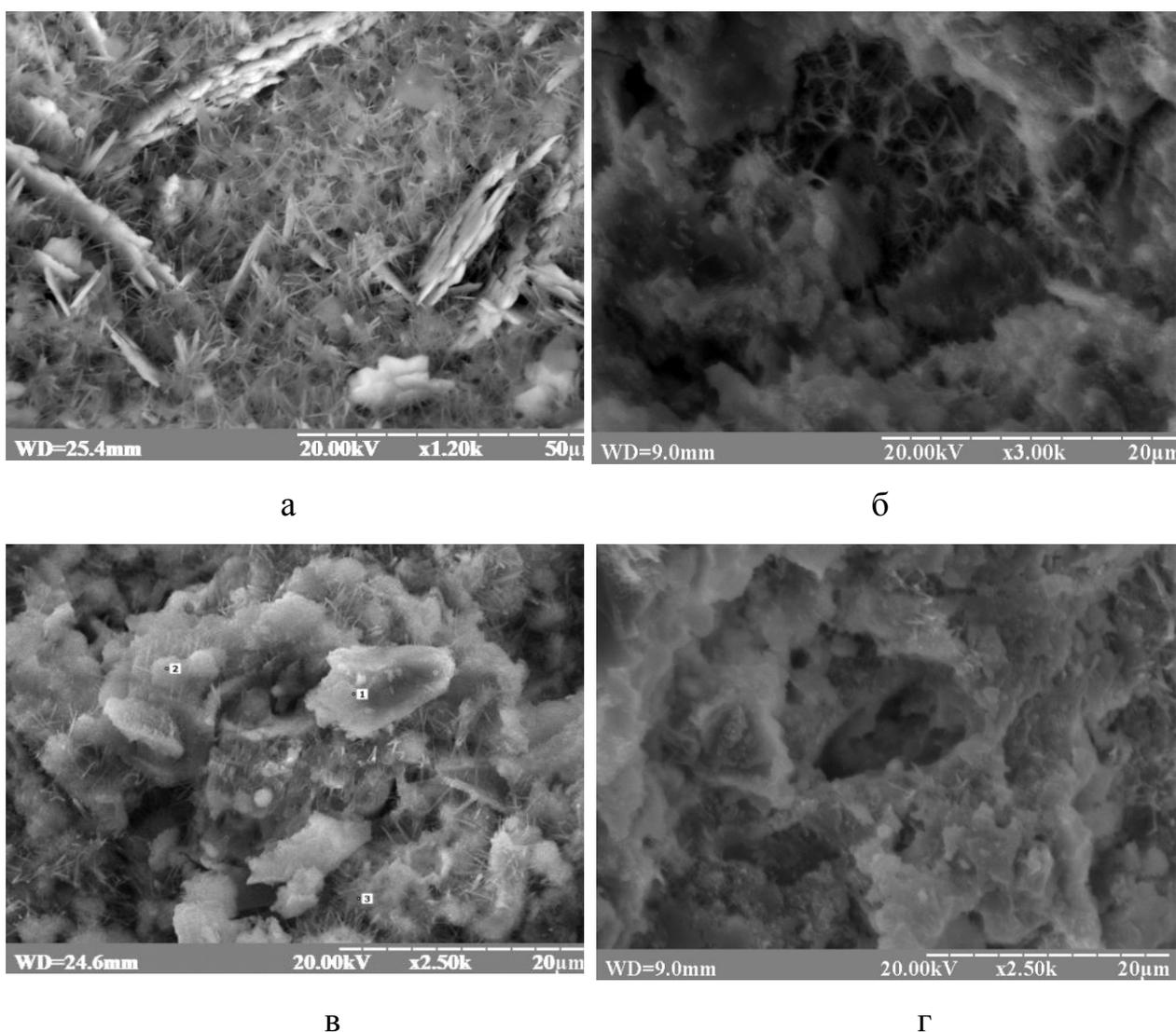


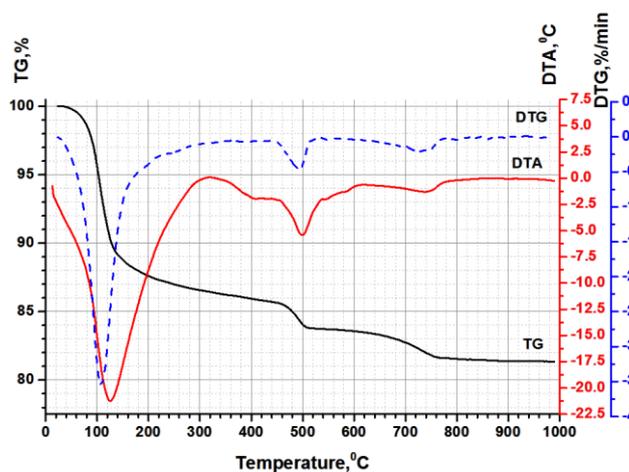
Рис. 3.14. Мікроструктура цементного каменю на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-II-В)-500Р через 1 добу (а, б) та 28 діб (в, г) тверднення

Утворення дрібнодисперсних кристалів еtringіту сприяє зшиванню зерен у неклінкерній частині в'язучого. Еtringіт кристалізується в міжпоровому просторі у вигляді дрібних голчастих кристалів (0,5 - 3,0 мкм), які сприяють синтезу міцності цементного каменю за рахунок його ущільнення. Тонкодисперсна фракція вапняку в процесі гідратації клінкерної складової стабілізує продукти гідратації трикальцієвого алюмінату з утворенням гексагональних гідрокарбоалюмінатів $C_4A \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$, а крупніша фракція частинок $CaCO_3$ в результаті ефекту “дрібних порошків” виступає як мікронаповнювач, що сприяє підвищенню міцності цементного каменю.

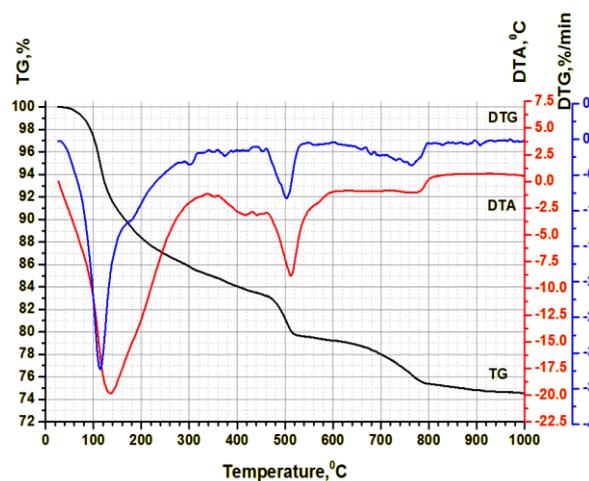
Згідно даних термічного аналізу (рис. 3.15, а, в), для портландцементів ПЦ I-500P та ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500P на кривій ДТА через 1 та 28 діб тверднення фіксується ендотермічний ефект при температурі 130°C, який відповідає виділенню фізично-зв'язаної та фізично-адсорбованої води з пор і капілярів. Дегідратація в портландиті відбувається в температурному інтервалі 460-520 °C, вміст $Ca(OH)_2$ в портландцементях ПЦ I-500 та ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500P складає відповідно 3,3 та 1,7 %. Як видно з рис. 3.15, б, г, через 28 діб гідратації спостерігається збільшення $Ca(OH)_2$ в портландцементях. Проте розрахункове значення кількості $Ca(OH)_2$ у цементному камені на основі ПЦ II/Б-К-500P-Н складає 8,2 мас.%, що в 2 рази менше порівняно з каменем на основі ПЦ I-500.

Отже, синтез міцності мультимодального композиційного портландцементу визначається синергічним ефектом ультрадисперсних фракцій ЦЗМ (0,1–1,0 мкм) гідравлічної та пуцоланічної дії, що зумовлює оптимізацію упаковки частинок системи, ранню пуцоланову реакцію між реакційно-активними частинками ЦЗМ з кальцію гідроксидом, призводить до утворення додаткових продуктів гідратації в неклінкерній частині цементного каменю та забезпечує підвищені показники міцності [35, 36, 97].

ПЦ I - 500P

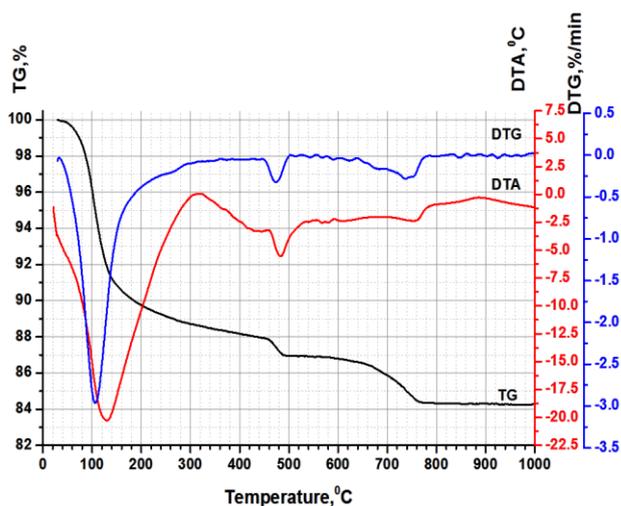


а

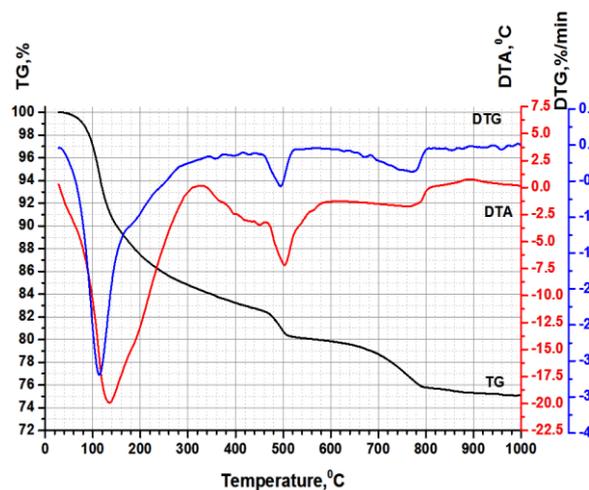


б

ПЦ II/Б-К-500P



в



г

Рис. 3.15. Дериватограми портландцементів ПЦ I (а, б) та ПЦ II/Б-К-400 (в, г): а, в – через 1 добу тверднення; б, г – через 28 діб тверднення

3.5. Будівельно-технічні властивості мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-66-98 якість цементу визначається такими критеріями: технічний рівень (показники призначення, довговічності, зберігання, естетичності, технологічності, транспортабельності,

економічності), стабільність якості, конкурентоспроможність та ін. Контролювання цементів за визначеними критеріями дозволяє встановити їх якість і подальше застосування в технології виготовлення модифікованих бетонів різного функціонального призначення [6, 7, 16, 66].

Міцність. Портландцементи виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та розроблений мультимодальний композиційний портландцемент марки 500 характеризуються високою ранньою міцністю (табл. 3.14). Так, через 2 доби тверднення нормативний показник мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н (клінкер-фактор – 65%) перевищується в 1,54 рази та досягається 50% стандартної міцності. Характерно, що вже через 1 добу міцність на стиск складає 20 МПа (50% стандартної міцності) і згідно ДСТУ Б В.2.7-281:2011 за кінетикою набору ранньої міцності вказані портландцементи можна класифікувати як швидкотверднучі. Через 28 діб активність розробленого ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н (клінкер-фактор – 65%) перевищує марку на 5,6% і складає 52,8 МПа, тобто такі портландцементи відносяться до високоміцних. При випробуванні мультимодального портландцементу СЕМ II/В-М 42,5R згідно з ДСТУ Б EN 196-1 границя міцності на стиск через 2 та 28 діб складає відповідно 29,8 та 44,9 МПа (табл. 3.15).

Таблиця 3.14

Міцність портландцементів згідно ДСТУ Б В.2.7-187

Портландцемент	Границя міцності на згин, у віці, діб, МПа			Границя міцності на стиск, у віці, діб, МПа		
	2	7	28	2	7	28
Вимоги згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010	-	-	-	≥20	-	≥50
ПЦ I-500Р-Н	6,2	8,3	9,2	32,8	44,2	53,4
ПЦ II/А-Ш-500Р-Н	5,9	8,2	8,9	31,2	41,0	51,2
ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н	5,8	8,1	8,9	30,7	42,9	52,8

Таблиця 3.15

Фізико-механічні властивості портландцементів згідно з ДСТУ Б EN 196

Цемент	Границя міцності на згин, у віці, діб, МПа		Границя міцності на стиск, у віці, діб, МПа	
	2	28	2	28
СЕМ I 42,5 R	6,0	8,9	31,9	45,8
СЕМ II/A-S 42,5 R	5,8	8,7	30,7	44,6
СЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R	5,7	8,7	29,8	44,9

Характерно, що з віком тверднення приріст міцності для мультимодального композиційного портландцементу збільшується порівняно з чистоклінкерним портландцементом, зокрема через 60 діб міцність СЕМ II/B-M(S-P-L) 42,5 R зростає на 28%, тоді як для СЕМ I 42,5 R – тільки на 10%. Через 360 діб тверднення міцність мультимодального композиційного портландцементу перевищує міцність портландцементу СЕМ I на 18 %.

Водовідділення та водоутримувальна здатність. Визначення водовідділення портландцементів проводили відповідно до ДСТУ Б В.2.7-186-2009. Як видно з рис. 3.16, портландцементу ПЦ I-500Р характеризується найбільшим об'ємним коефіцієнтом ($K_{06}=24,8\%$) водовідділення. В той же час, для ПЦ II/A-Ш-500Р ($НГТ=29,2\%$) водовідділення зменшується на 12% порівняно з чистоклінкерним ПЦ I-500Р.

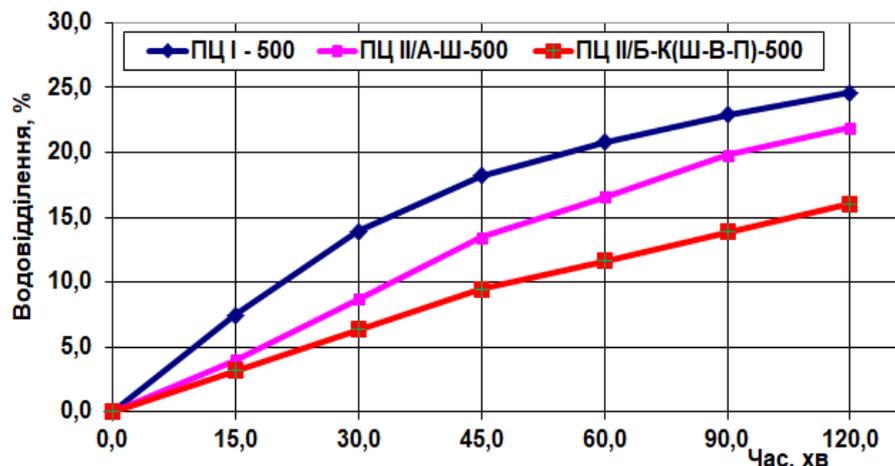


Рис. 3.16. Кінетика водовідділення портландцементів

Для мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р водовідділення зменшується в 1,6 рази ($K_{об}=15,8\%$), що зумовлено вмістом ультрадисперсного цеоліту в складі в'язучого. Мультимодальний композиційний портландцемент ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н характеризується підвищеною водоутримувальною здатністю (98,9%), тоді як для ПЦ I-500 і ПЦ II/А-Ш-500Р цей показник знаходиться в межах 96,3...97,8%.

Тепловиділення. Дослідженнями зміни температури портландцементів в процесі гідратації встановлено (рис. 3.17), що максимальна температура ($t=98,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) досягається для ПЦ I-500Р через 450 хв. Під час гідратації ПЦ II/А-Ш-500 спостерігається деяке сповільнення кінетики тепловиділення від 270 хв, при цьому максимум температури ($t=96,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) зміщується на 50 хв. Для мультимодального портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р спостерігається сповільнення кінетики тепловиділення на 480 хв порівняно з ПЦ I-500Р, при цьому температура гідратації знижується до $75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

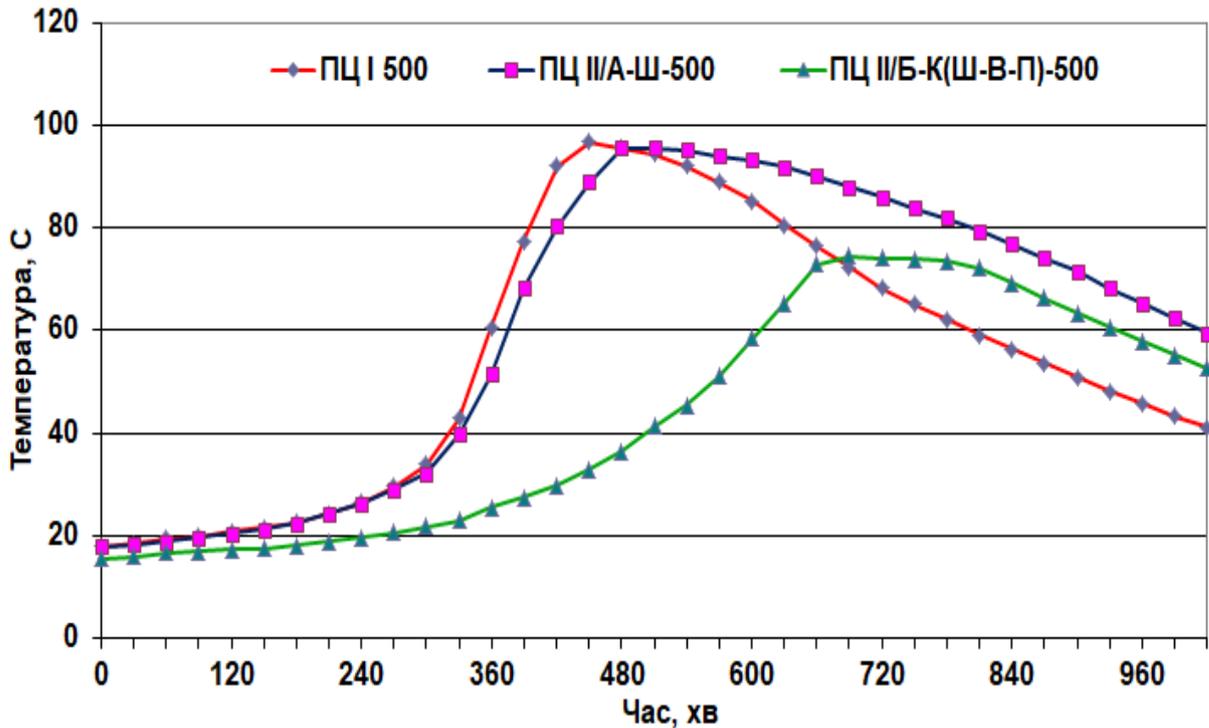


Рис 3.17. Зміна температури під час гідратації портландцементів

Методом диференційної калориметрії встановлено, що для ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н теплота гідратації через 41 год ($185,7\text{ Дж/г}$)

зменшується в 1,8 рази порівняно з ПЦ I-500P-H (рис. 3.18). При випробуванні згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 даний мультимодальний композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю, низькою теплою гідратації відповідає класу міцності 42,5 (ДСТУ Б EN 197-1 - CEM II/B-M (S-P-L) 42,5 R-LH).

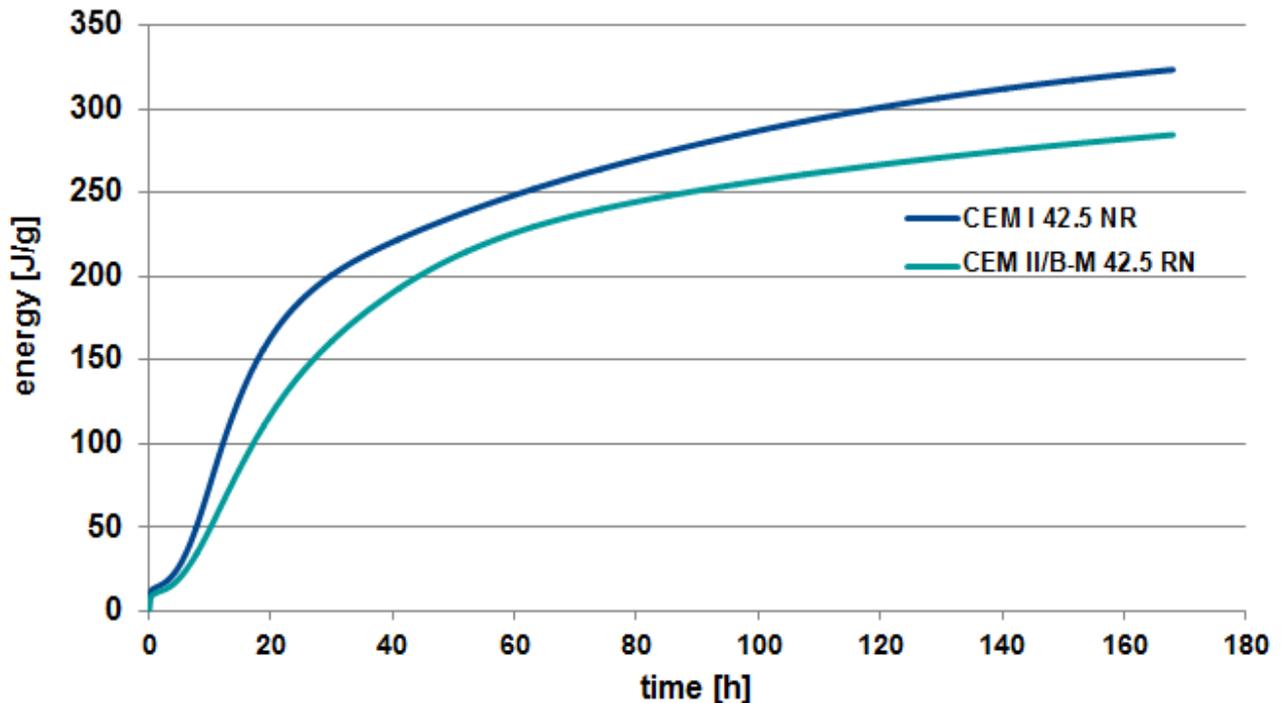


Рис. 3.18. Тепловиділення портландцементів

Деформації усадки. Суттєве зниження вологовмісту цементно-піщаних розчинів (Ц:П=1:3; РК=110-115 мм) відбувається при твердненні в повітряно-сухих умовах. Найбільша втрата маси портландцементів спостерігається до 4 діб тверднення, в подальшому показники стабілізуються. Так, найбільшою втратою маси через 28 діб ($\Delta m_x/m_1=3,2\%$) характеризується портландцемент ПЦ I-500P. Для портландцементу ПЦ II/A-III-500 втрати маси через 2 і 28 діб тверднення складають 1,2 і 2,4 % відповідно. Для мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/B-(III-П-В)-500P втрата маси через 28 діб зменшуються до 2,0 %.

При цьому для портландцементів спостерігаються процеси усадки при твердненні у повітряно-сухих умовах. Як видно з рис. 3.19, найбільшими

деформаціями усадки ($\Delta l/l=0,69$ мм/м) характеризується портландцемент ПЦ I-500Р. Для мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р при твердненні протягом 28 діб деформації усадки зменшуються в 1,24 рази.

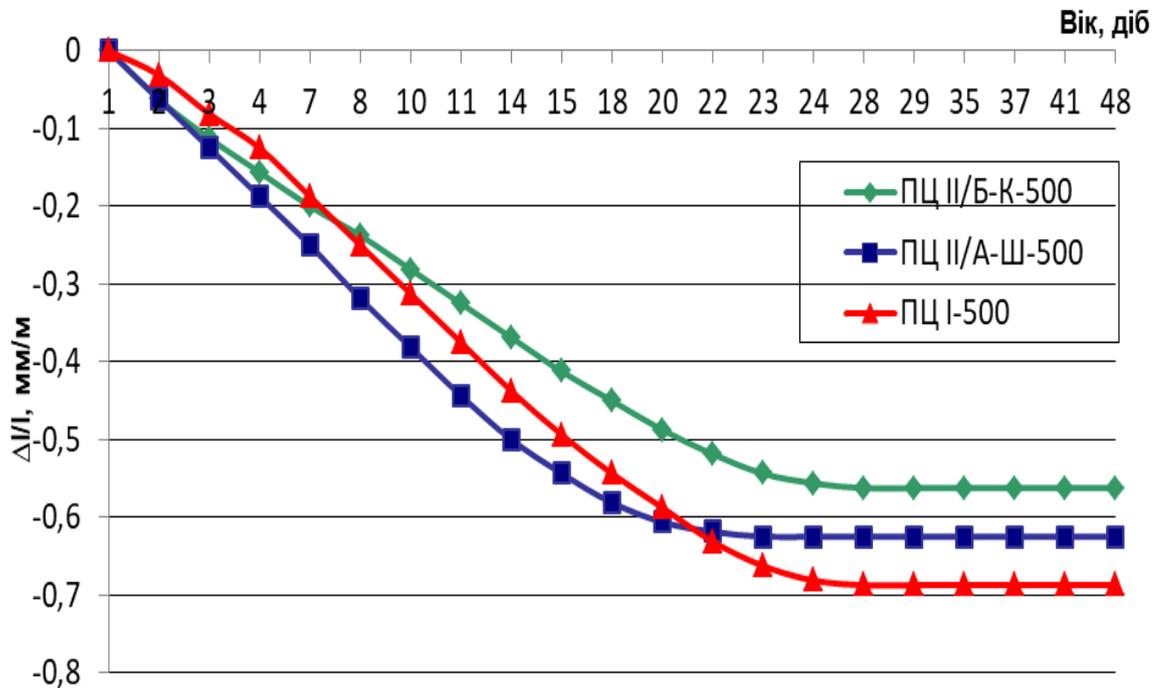


Рис. 3.19. Зміна деформацій усадки портландцементів при твердненні в повітряно-сухих умовах

Мультимодальний композиційний портландцемент з ЦЗМ доменного гранульованого шлаку, природного цеоліту та вапняку характеризуються зниженням виробничих затрат та підвищеною екологічністю. Зменшення вмісту клінкерної складової в цементах ПЦ II/Б-К-500Р-Н забезпечує зменшення кількості викидів CO_2 в 1,46 рази. Тому їх можна віднести до композиційних екоцементів [94, 95].

Висновки до розділу

1. Проведено комплексну оцінку дисперсності ЦЗМ для мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю. Встановлено, що об'ємний середній діаметр $D [4;3]$ для ПЦ I-500Р

відповідає 24,8 мкм, а для ЦЗМ змінюється – від 28,6 до 71,9 мкм. Максимум середнього діаметра $D[3;2]$ по розподілу питомої поверхні для ПЦ I-500P-N становить 5,21 мкм, а для ЦЗМ – від 4,62 до 6,55 мкм. Тонкомелені цеоліт і вапняк характеризуються бімодальним розподілом частинок за об'ємом, при цьому для цеоліту кількість тонкої фракції в межах 0,3...10,0 мкм складає 39 об.%, а для тонкої фракції (0,9...10,0 мкм) вапняку – 32 об.%. Для ПЦ I-500P вміст ультрадисперсної фракції до 1 мкм складає всього 5,85%, максимум поверхневої активності ($K_{isa}=4,5$ мкм⁻¹·об.%) припадає на частинки розміром 0,32 мкм; для ГДШ вміст тонкої фракції ($\emptyset \leq 1,5$ мкм) – всього 4,65%, при цьому максимум $K_{isa}=5,1$ мкм⁻¹·об.% відповідає частинкам розміром 0,9 мкм. Ультрадисперсний цеоліт характеризується максимумом $K_{isa}=5,32$ мкм⁻¹·об.% з частинками розміром 1,5 мкм; для вапняку максимум $K_{isa}=5,93$ мкм⁻¹·об.% досягається при 2 мкм, об'ємний середній діаметр $D[4;3]=71,9$ мкм, при цьому вміст грубої фракції ($\emptyset \geq 10$ мкм) складає 65 об.%, а значення $K_{isa}=0,8$ мкм⁻¹·об.%, тобто вклад цієї фракції в питому поверхню не перевищує 7%.

2. Результати досліджень пуцоланової активності ЦЗМ за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ свідчать, що через 28 діб для УДЦ з розміром зерен до 50 мкм ($S_{\text{пит}}=1200$ м²/кг) проявляється найвища активність (187 мг/г), що перевищує показник для ВДЦ з розмірами зерен до 115 мкм ($S_{\text{пит}}=600$ м²/кг) в 1,5 рази, відповідно для ГДШ ($S_{\text{пит}}=400$ м²/кг) та золи винесення ($S_{\text{пит}}=330$ м²/кг) поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується в 2,7 та 7,0 разів. Для фракції ГДШ до 50 мкм активність за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на рівні 28 мг/г досягається лише через 7...8 діб. Коефіцієнт пуцоланової активності УДЦ, випробуваного згідно з EN 450-1:2009, становить 1,05. Згідно з ASTM C593-06 для УДЦ показник міцності є найвищий і складає 5 МПа ($R_c \geq 4,15$ МПа), тоді як для золи винесення – 4,6 МПа. Високі показники пуцоланової активності цеоліту забезпечують інтенсивне зв'язування кальцію гідроксиду в низькоосновні гідросилікати, гідросульфоалюмінати та гідроалюмінати кальцію.

3. Водопотреба для ГДШ та золи-винесення становить відповідно 19 та 27%, для вапняку – 24%. УДЦ характеризується підвищеною водопотребою

(55%). ГДШ, вапняк та зола винесення мають високе водовідділення (відповідно 45,5; 36,5 та 39,0%). Найнижчим показником водовідділення ($K_{об}=2,0\%$) характеризується УДЦ, при цьому суспензія з добавкою цеоліту є найбільш стабільною - через 2 год показник водовідділення не змінюється.

4. Методом математичного планування відповідно до плану двофакторного трирівневого експерименту досліджено вплив співвідношення основних складників (ГДШ, цеоліту та вапняку) на властивості композиційних портландцементів, одержаних шляхом змішування 35 мас.% ЦЗМ та 65 мас.% ПЦ І-500Р-Н. Для модельних портландцементів СЕМ ІІ/В-М вміст цеоліту змінювався в межах 0; 10; 20 мас.%, вапняку – 0; 7,5; 15 мас.% (відповідно вміст ГДШ складав 35...0 мас.%). В результаті аналізу ізопараметричних діаграм зміни розпливу конуса та ранньої міцності на стиск визначено, що оптимальний баланс між неклінкерними складниками, який забезпечує рухливість цементно-піщаної суміші $R_{K\geq 190}$ мм та ранню міцність на стиск $R_{c2}=19,1$ МПа, досягається при вмісті 17,5 мас.% ГДШ, 10,0 мас.% цеоліту та 7,5 мас.% вапняку; для такого композиційного портландцементу стандартна міцність $R_{c28}=36,4$ МПа.

5. Для композиційного портландцементу ($S_{пит}=340$ м²/кг), одержаного шляхом сумісного помелу, випробуваного згідно з ДСТУ Б В. 2.7-187 границя міцності на стиск через 2 та 28 діб складає 22,4 та 45,2 МПа, що відповідає ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010; при цьому НГТ=29,5%, об'ємний коефіцієнт водовідділення складає 16%. Мультимодальний композиційний портландцемент ($S_{пит}=430$ м²/кг), який одержаний за технологією роздільного помелу характеризується підвищеною ранньою ($R_{c2}=30,7$ МПа) та стандартною ($R_{c28}=52,8$ МПа) міцностями, що дозволяє віднести його до ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)-500Р-Н. Методом диференційної калориметрії встановлено, що для ПЦ ІІ/Б-К-500Р-Н теплота гідратації через 24 год (185,7 Дж/г) зменшується в 1,8 рази порівняно з ПЦ І-500Р-Н, що дозволяє даний портландцемент позначити згідно з ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 42,5 R- LH.

6. Згідно даних РФА для ПЦ II/Б-К-500Р-Н, гідратованого 28 діб, фіксуються лінії кальциту і кристалічних гідратних фаз: кальцію гідроксиду, еtringіту, а також гідрокарбоалюмінату. Тонка фракція УДЦ інтенсивно зв'язує кальцію гідроксид і через 28 діб гідратації спостерігається зменшення вмісту портландиту в 2 рази порівняно з каменем на основі ПЦ I. У ранній період структуроутворення мультимодального в'язучого інтенсивне утворення дрібнодисперсних кристалів еtringіту сприяє зшиванню зерен у неклінкерній частині, а з віком тверднення відбувається ущільнення мікроструктури, яке забезпечується AF_m - і AF_t -фазами в масі гелеподібної фази C-S-H. Тонкодисперсна фракція вапняку стабілізує продукти гідратації C_3A з утворенням гексагональних гідрокарбоалюмінатів $C_4A \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$, а крупніша фракція частинок $CaCO_3$ виступає як мікронаповнювач, що сприяє підвищенню міцності цементного каменю. За даними ДТА, розрахункове значення кількості $Ca(OH)_2$ у камені на основі ПЦ II/Б-К-500Р-Н складає 8,2 мас.%, що в 2 рази менше порівняно з каменем на основі ПЦ I-500.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

4.1. Дослідження впливу модифікаторів на реологічні та фізико-механічні властивості композиційних портландцементів

Розроблення принципово нової концепції створення високоякісних та екологічних бетонів досягається шляхом використання високоефективних комплексних хімічних добавок та композиційних портландцементів з оптимізованим розподілом частинок за рахунок введення високодисперсних мінеральних добавок різного генезису [88, 89, 100, 102, 111].

Портландцементи II типу ПрАТ «Івано-Франківськцемент» характеризуються дещо сповільненою кінетикою набору ранньої міцності. В той же час, для мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К-500Р-Н (Ц:П=1:3; кварцовий пісок $M_k=1,72$, В/Ц=0,39) показник ранньої міцності складає 32,0 МПа, через 28 діб міцність досягає 51,5 МПа, через 90 діб - 58,1 МПа і з віком перевищує міцність чистоклінкерного портландцементу ПЦ I-500Р (рис. 4.1).

Властивості портландцементів та бетонів на їх основі в значній мірі регулюються за рахунок використання добавок-модифікаторів. Модифікування портландцементів органічною складовою дає змогу, змінюючи природу їх поверхні, у широких межах активізувати процеси структуроутворення цементної матриці та покращити її мікроструктуру. У композиційних портландцементях з підвищеним вмістом ЦЗМ різного генезису застосування модифікаторів дозволяє регулювати технологічні властивості та забезпечує підвищену довговічність бетонів [4].

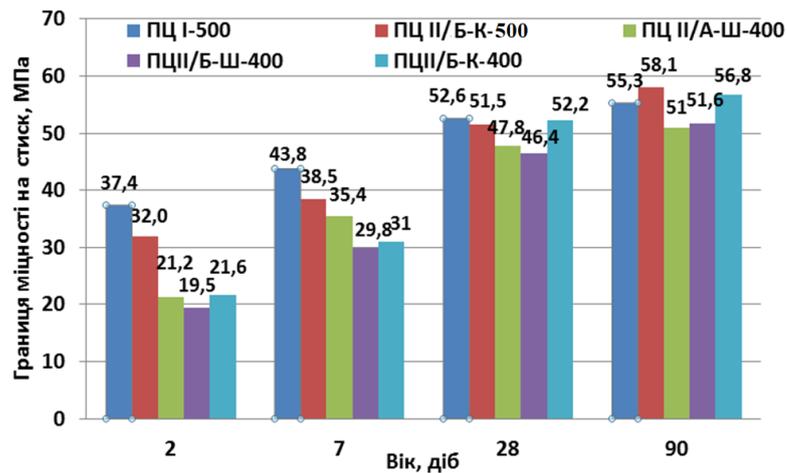


Рис. 4.1. Міцність портландцементів

В якості модифікаторів використані пластифікуючі добавки першої генерації – лігносульфонати технічні (ЛСТ) Vianmix 38 - та суперпластифікатори нового покоління на основі полікарбоксилатів (PCE) Glenium ACE 430. Як видно з табл. 4.1, для дрібнозернистого бетону на основі ПЦ II/Б-К(Ш-В-П)-500Р (Ц:П=1:3) при В/Ц=0,40 розплив конуса складає 110 мм, а границя міцності на стиск через 2; 7, 28 та 90 діб досягає 28,9; 37,6; 49,0 та 56,8 МПа.

Таблиця 4.1

**Вплив модифікаторів на фізико-механічні властивості портландцементу
ПЦ II/Б-К-500Р (Ц:П*=1:3; В/Ц=0,40)**

Кількість модифікатора, мас. %	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
		2	7	28	90
Vianmix 38					
-	110	28,0	37,6	49,0	56,8
0,4	122	16,2	31,2	45,6	59,4
0,7	147	13,5	31,2	44,8	57,2
Glenium ACE 430					
0,4	145	17,4	33,5	48,8	56,8
0,7	169	14,8	33,9	47,4	57,4
1,0	178	13,0	32,1	43,2	59,6

* - пісок Жовківського родовища

При введенні 0,4-0,7 мас.% добавки Vianmix 38 ($V/C=0,40$) пластичність цементної системи зростає - розплив конуса збільшується на 10,9-33,6%, показники міцності зменшуються через 28 діб і спостерігається незначне їх збільшення через 90 діб. Введення 0,4-1,0 мас.% Glenium ACE 430 призводить до збільшення РК до 145-178 мм та сповільнення кінетики набору ранньої міцності.

Проведеними дослідженнями згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що для портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-500Р при $V/C=0,39$ розплив стандартного конуса складає 117 мм (рис. 4.2, а), границя міцності на стиск через 2; 7 та 28 діб становить 23,2; 38,4 та 52,4 МПа (рис. 4.2,б).

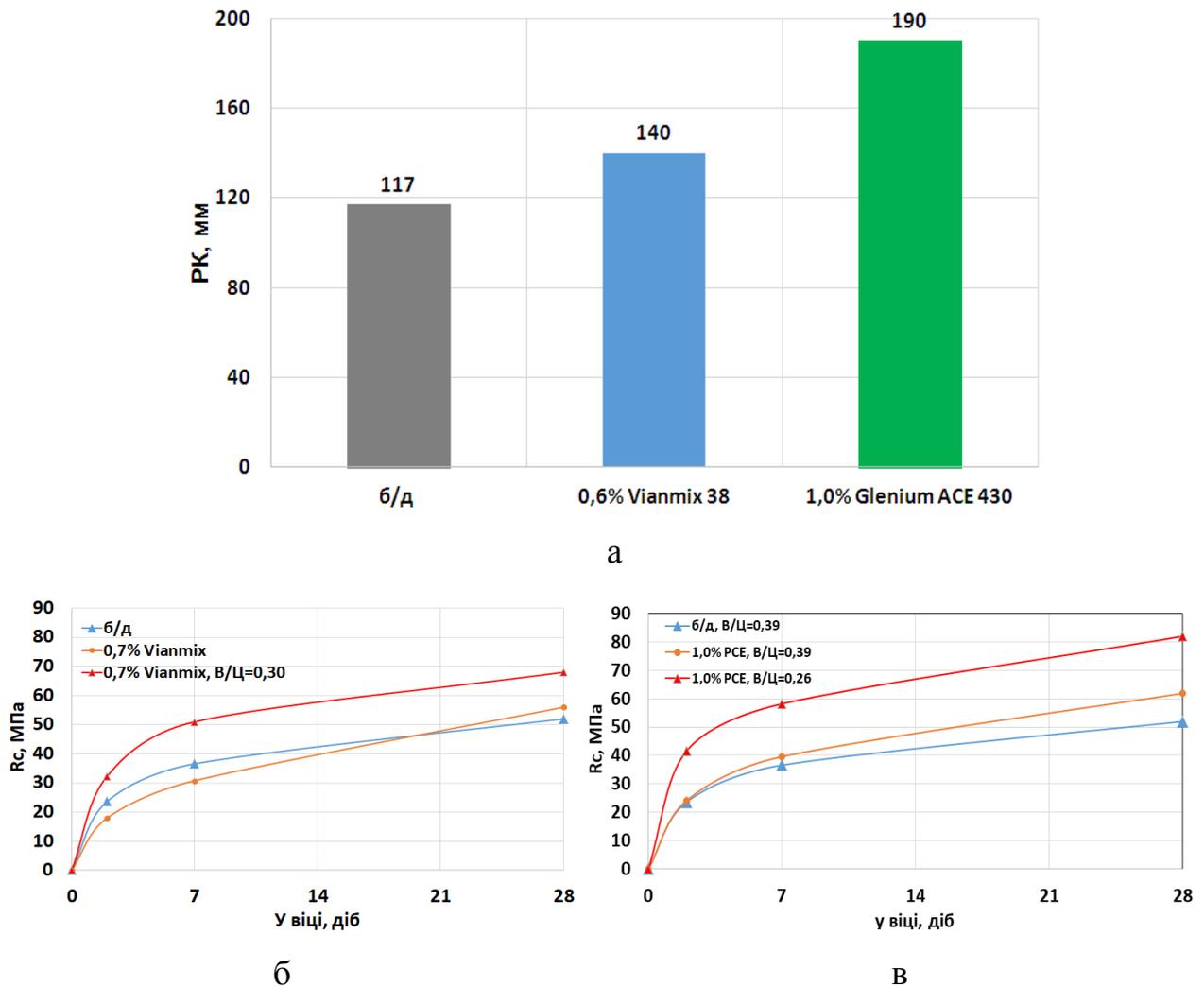


Рис. 4.2. Вплив модифікаторів Vianmix 38 та Glenium ACE 430 на розплив конуса (а) та міцність (б, в) мультимодального портландцементу

При введенні 0,7 мас.% Vianmix 38 пластичність цементно-піщаного розчину ($V/C=0,39$) збільшується до $R_K=140$ мм, що дозволяє його віднести до пластифікованого портландцементу ($R_K \geq 135$ мм) згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010. При цьому границя міцності на стиск зменшується у ранній період тверднення, проте через 28 діб збільшується на 8 % порівняно з ПЦ Ш/Б-К(Ш-В-П)-500Р. При водоредукуючому ефекту $\Delta V/C=12,8\%$ ($R_K=113$ мм) забезпечуються підвищені показники ранньої ($R_{c2}=32,4$ МПа) та стандартної міцностей ($R_{c28}=68,2$ МПа) і досягаються технічні ефект $\Delta R_{c2}=36,4\%$ та $\Delta R_{c28}=30,7\%$ (табл. 4.2). В той же час, при введенні суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Glenium ACE 430 до цементно-піщаного розчину ($V/C=0,39$) досягається підвищена пластичність системи ($R_K=190$ мм), що дозволяє її віднести до суперпластифікованих. В умовах підвищеної рухливості такої системи (технологічний ефект $\Delta R_K=65,2\%$) стандартна міцність зростає на 18,2% (рис. 4.2,в). При цьому за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($R_K = 115$ мм, $\Delta V/C=33,4\%$) досягається підвищена рання міцність $R_{c2}=41,2$ МПа, а також забезпечується одержання високоміцного вяжучого $R_{c28}=82,4$ МПа (технічний ефект).

Таблиця 4.2

Технологічний та технічний ефекти використання модифікаторів

Критерій ефективності	Vianmix 38	Glenium ACE 430
Технологічний ефект		
$\Delta R_K, \%$	19,6	65,2
$\Delta R_{c28}, \%$	-7,8	-57,7
Технічний ефект		
$\Delta V/C, \%$	12,8	33,4
$\Delta R_{c2}, \%$	36,4	76,2
$\Delta R_{c7}, \%$	39,3	59,0
$\Delta R_{c28}, \%$	30,7	57,7

Як видно з рис. 4.3, а, для портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р без добавок (В/Ц=0,5) умовна в'язкість є найбільшою (57 с), при цьому розплив за Суттардом складає 210 мм. При введенні 0,7 мас.% Vianmix 38, умовна в'язкість зменшується на 38,9%, пластичність збільшується до 360 мм. Аналіз дослідження показує, що введення 1 мас.% Glenium ACE 430 забезпечує найменшу в'язкість цементної системи (час витікання - 16 с) та найбільшу пластичність (розплив за Суттардом – 550 мм).

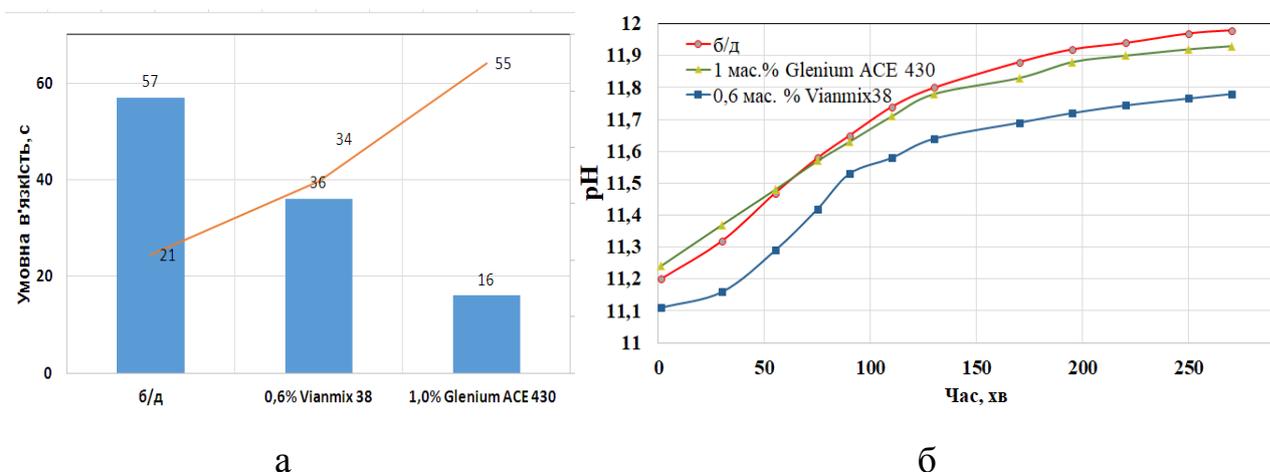


Рис. 4.3. Вплив модифікаторів на умовну в'язкість, пластичність та рН суспензії на основі ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р

Для портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р (В/Т=10) в початковий період значення рН =11,2, через 280 хв зростає до рН=11,93. Найбільшим значення рН (11,24) в початковий період характеризує суспензія з добавкою Glenium ACE 430, проте в період від 75 до 280 хв спостерігається деяке зменшення показника, порівняно з суспензією без добавок. Слід відзначити, що при введенні 0,7 мас.% Vianmix 38 кінетика зростання рН рідкої фази сповільнюється протягом 270 хв (рис. 4.3, б).

Дослідженнями мікроструктури цементного каменю, модифікованого Vianmix 38 на основі ЛСТ (рис. 4.4, а) та гідратованого 1 добу, показано, що мікроструктура характеризується підвищеною пористістю; еtringіт утворюється у вигляді тонких голчатих кристалів (3-5 мкм) із слабо

вираженим габітусом. В той же час, при модифікуванні портландцементу суперпластифікатором на основі РСЕ голки еtringіту в неклінкерній частині формуються у вигляді дрібних, добре оформлених кристалів менших розмірів (0,2-2,5 мкм), що ростуть на гідратних утвореннях, щільно кольматуючи порову структуру каменю.

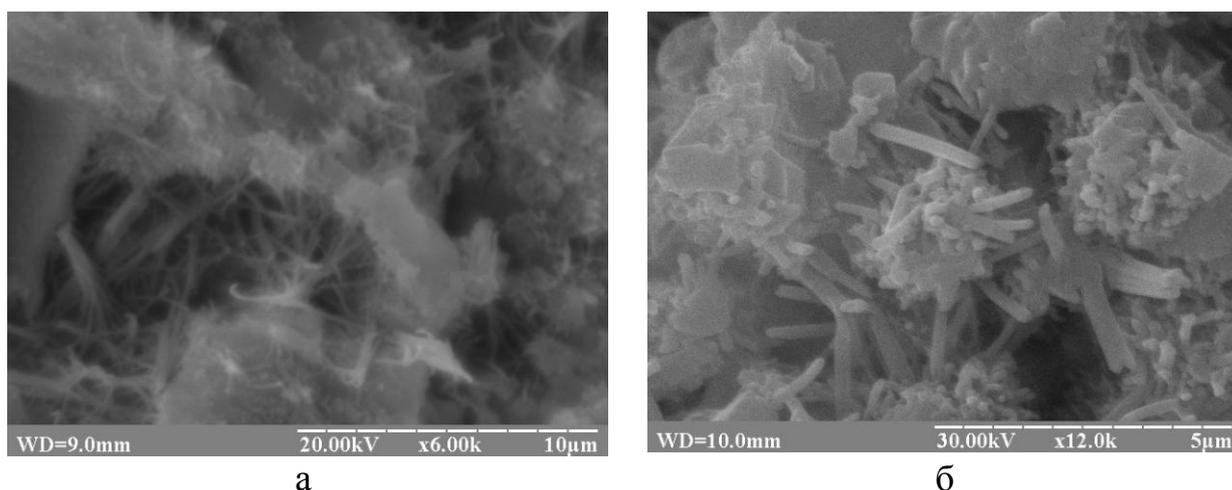


Рис. 4.4. Мікроструктура цементного каменю на основі ПЦ II/Б-К-500Р, гідратованого 1 добу (В/Ц=0,5), модифікованого Vianmix 38 (а) та Glenium ACE 430 (б)

Таким чином, застосування модифікаторів дозволяє збільшити пластичність мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р і створює можливість досягнення підвищених показників міцності за рахунок ущільнення мікроструктури каменю.

4.2. Проектування складів модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних портландцементів

Бетон як конструкційний матеріал здатний вирішувати комплекс найскладніших задач у будівництві. В значній мірі це досягається в разі

проектування бетонів як композиційних матеріалів, що відрізняються складністю структури, кількістю та характером компонентів [2, 19, 120, 142].

Експериментальними дослідження встановлено, що дрібнозернистий бетон (Ц:П=1:2) на основі піску Рогатинського родовища ($M_k=1,18$) характеризується підвищеною водопотребою ($V/C=0,47$) $R_k=110$ мм, границя міцності на стиск через 2, 7 та 28 діб складає відповідно 4,25; 12,0 та 29,4 МПа (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Вплив пісків різних груп та модифікатора Vianmix 38 на властивості дрібнозернистих бетонів (Ц:П = 1:2)

Кількість добавки, мас.%	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		
			2	7	28
Пісок Жовківського родовища ($M_k=1,72$)					
-	0,40	125	17,5	32,0	49,4
0,7	0,40	142	20,7	37,4	52,4
Пісок родовища Побережжя ($M_k=2,7$)					
-	0,40	165	23,0	39,0	58,0
	0,35	110	26,6	45,6	68,2
0,7	0,35	155	24,7	51,1	72,6
Пісок Рогатинського родовища ($M_k=1,18$)					
-	0,47	110	4,25	12,0	29,4
0,7	0,47	142	11,7	29,4	40,4

При використанні піску крупного ($M_k=2,7$) (родовище Побережжя) водопотреба зменшується до 35% ($R_k=110$ мм), а міцність на стиск через 2, 7 та 28 діб збільшується відповідно в 6,2; 3,8 та 1,7 рази. При введення 0,7 мас.% Vianmix38 ($V/C=0,35$) розплив конуса збільшується до 155 мм, при цьому міцність через 28 діб тверднення підвищується і складає 40,4 МПа. Для модифікованого дрібнозернистого бетону на основі піску Жовківського

родовища ($B/C=0,4$) $R_K=142$ мм характерні підвищені показники міцності $R_{c2}=20,7$ МПа та $R_{c28}=52,4$ МПа.

Можливість широкого використання композиційних портландцементів у технології будівельного виробництва значною мірою визначається властивостями важких бетонів. Для бетонних сумішей на основі портландцементів ПЦ I-500, ПЦ II/A-Ш-500, ПЦ II/Б-К-500 ($C:P:Щ=1:1,37:2,7$; $C=430$ кг/м³), модифікованих добавкою 1,0 мас.% Vianmix 38 марка за осадкою конуса складає S4, середня густина знаходиться в межах 2380-2440 кг/м³. Найвищим показником марочної міцності ($R_{c28}=60,0$ МПа) характеризується модифікований бетон на основі ПЦ I-500. Характерно, що в подальші терміни тверднення міцність такого бетону зростає менш інтенсивно, а через 56 діб тверднення показник міцності бетону практично не змінюється і становить 60,4 МПа. Модифікований бетон на основі мультимодального портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500, незважаючи на сповільнену кінетику набору ранньої та марочної міцностей порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500, характеризуються більш суттєвим приростом міцності в період після 28 діб тверднення. При цьому для такого бетону досягається клас міцності C32/40, характерний для бетону на основі ПЦ II/A-Ш-500.

Для підвищення ефективності четвертинних композиційних портландцементів у технології будівельного виробництва використано суперпластифікатор полікарбоксилатного типу PCE. Експериментальні дослідження впливу модифікатора на властивості бетонних сумішей (марка за рухливістю P3) та важких бетонів виконані відповідно до плану двофакторного тривірневого експерименту, в якості змінних факторів якого вибрано витрату ПЦ II/Б-К-500P-Н ($X_1=300; 350; 400$ кг/м³) і кількість Glenium ACE 430 ($X_2=0,5; 1,0; 1,5$ мас.%). Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту наведені в табл. 4.4. При плануванні експерименту були вибрані параметри Y_{Rc2} і Y_{Rc28} , що вказують на зміну міцності модифікованих бетонів через 2 і 28 діб тверднення.

Таблиця 4.4

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту

№ з/п	Матриця планування		Матриця планування в натуральних значеннях		В/Ц	Середня густина бетонної суміші, кг/м ³	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб		Клас міцності
	X ₁	X ₂	ПЦІ/Б-К	РСЕ			2	28	
1	-1	-1	300	0,5	0,41	2390	11,5	40,5	C25/30
2	-1	0	300	1,0	0,39	2405	17,2	47,2	C30/35
3	-1	+1	300	1,5	0,36	2400	15,1	41,1	C 25/30
4	0	-1	350	0,5	0,40	2410	14,8	48,4	C 30/35
5	0	0	350	1,0	0,38	2420	18,9	52,9	C 32/40
6	0	+1	350	1,5	0,35	2420	16,8	52,8	C 32/40
7	+1	-1	400	0,5	0,39	2400	15,2	44,2	C 30/35
8	+1	0	400	1,0	0,36	2430	19,8	54,8	C32/40
9	+1	+1	400	1,5	0,33	2425	18,1	52,6	C 32/40

У результаті обробки планів та відповідних їм експериментальних даних за методом найменших квадратів отримано рівняння регресії, що адекватно описують залежність показників якості бетонів, як критеріїв оптимізації системи. Отримані результати розрахунку коефіцієнтів регресії приведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Коефіцієнти регресії міцності модифікованих бетонів

Функції відгуку	Коефіцієнти регресії					
	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂	b ₁₁	b ₂₂
Y _{Rc2}	19,09	1,55	1,42	-0,17	-0,68	-3,38
Y _{Rc28}	54,72	3,80	2,23	1,95	-4,63	-5,03

Аналіз коефіцієнтів регресії свідчить, що додатні знаки при коефіцієнтах b_1 і b_2 показують, що введення 1 мас.% суперпластифікатора Glenium ACE 430 при змінній витраті ($300 \dots 400 \text{ м}^3/\text{кг}$) портландцементу ($OK = \text{const} = 12-13 \text{ см}$) забезпечує зростання міцності бетону через 2 та 28 діб тверднення. Мінімальна кількість модифікатора Glenium ACE 430 (0,5 мас.%) при найменша витраті портландцементу ($\rho = 300 \text{ м}^3/\text{кг}$) має негативний вплив на міцність бетону в усі терміни тверднення. Від'ємні знаки при коефіцієнтах b_{11} та b_{22} вказують на те, що максимальні кількості модифікатора Glenium ACE 430 (1,5 мас.%) призводить до деякого зниження міцності як у початковий період тверднення, так і через 28 діб. За отриманими рівняннями регресії побудовані ізопараметричні діаграми (рис. 4.5).

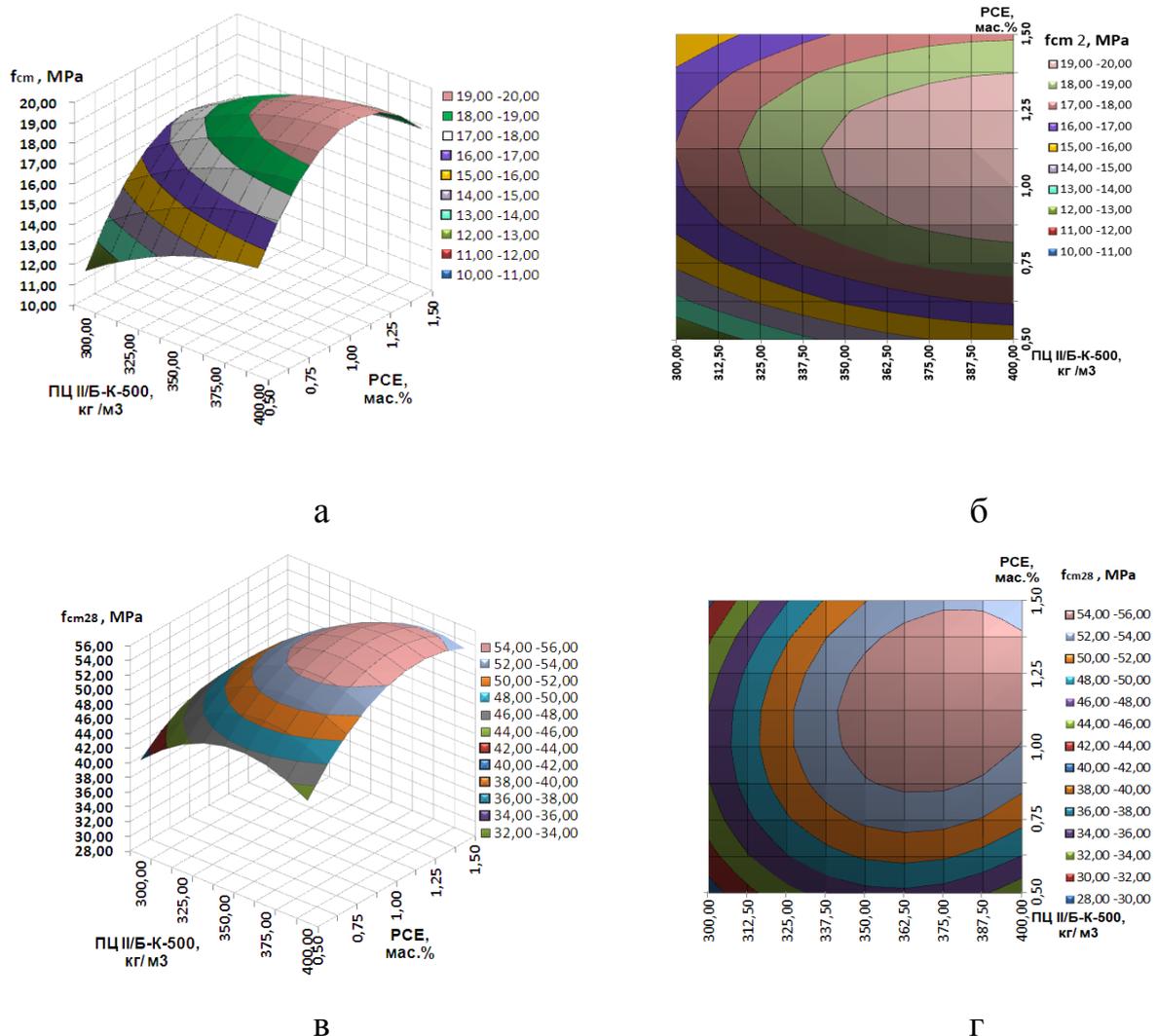


Рис. 4.5. Ізопараметричні діаграми (а, б) та ізолінії (в, г) зміни міцності через 2 та 28 діб тверднення залежно від витрати ПЦ II/Б-К-500P і PCE

На основі графічної інтерпретації отриманих математичних моделей встановлено, що оптимальна область введення добавки РСЕ знаходиться в межах 0,75...1,25 мас.%. При витратах цементу 300...400 кг/м³ одержано ефективні склади модифікованих бетонів за критеріями міцності для класів С25/30...С32/40. За оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,32...0,35$ дані бетони характеризуються середнім наростанням міцності.

Для виготовлення модифікованих бетонів поліфункціонального призначення з подовженим терміном легковкладальності товарних бетонних сумішей на основі композиційних портландцементів проведено дослідження впливу комплексної хімічної добавки на основі ЛСТ та РСЕ (MasterGlenium ACE 430) на міцність бетону у віці 2 та 28 діб.

Експериментальні дослідження виконували у відповідності з планом двофакторного тривірневого експерименту (табл. 4.6), фактори, якого змінювали з наступним кроком - ЛСТ (0; 0,3; 0,6 мас.%) та РСЕ (0; 0,75; 1,5 мас.%). Дослідження впливу модифікаторів виконували з використанням дрібнозернистої бетонної суміші (Ц:П=1:3; РК=135 мм).

Таблиця 4.6

Характеристика планування експерименту

Характеристика	Параметри планування	
	ЛСТ, мас.% (X_1)	РСЕ, мас. % (X_2)
Головний рівень "0"	0	0
Нижній рівень "-1"	0,3	0,75
Верхній рівень "+1"	0,6	1,5
Інтервал варіювання	0,3	0,75

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту показані в табл. 4.7. Критерієм оптимізації вибрано границю міцності на стиск через 2 та 28 діб тверднення. В результаті проведеного експерименту

отримано математичні моделі у вигляді рівнянь регресії (4.1, 4.2) досліджуваних функцій (Y_{Rc2}) та (Y_{Rc28}):

$$Y_{Rc2} = 34,04 + 0,60 X_1 + 4,92 X_2 - 5,57 X_1^2 - 2,22 X_2^2 - 0,80 X_1 X_2 \quad (4.1)$$

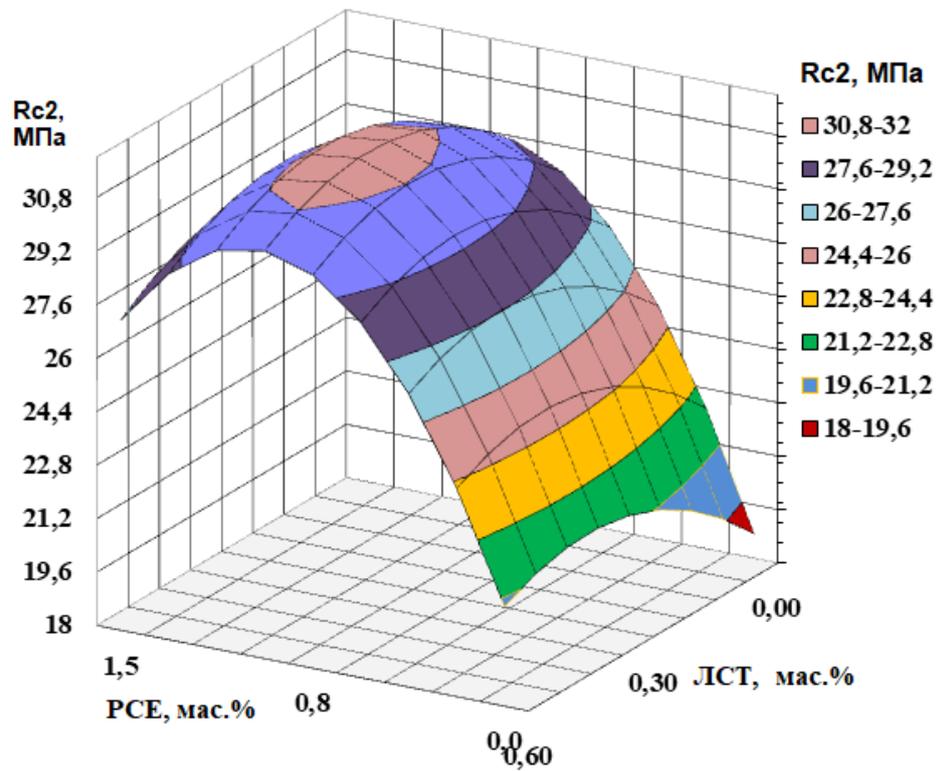
$$Y_{Rc28} = 43,28 + 1,2 X_1 + 0,10 X_2 - 4,57 X_1^2 - 4,37 X_2^2 - 0,65 X_1 X_2 \quad (4.2)$$

З аналізу наведених діаграм (рис. 4.6) можна зробити висновок, що границя міцності на стиск дрібнозернистих бетонів на основі портландцементу ПЦ ІІ/Б-К-500Р як у ранньому, так і в проектному віці може регулюватися за рахунок зміни кількості модифікаторів.

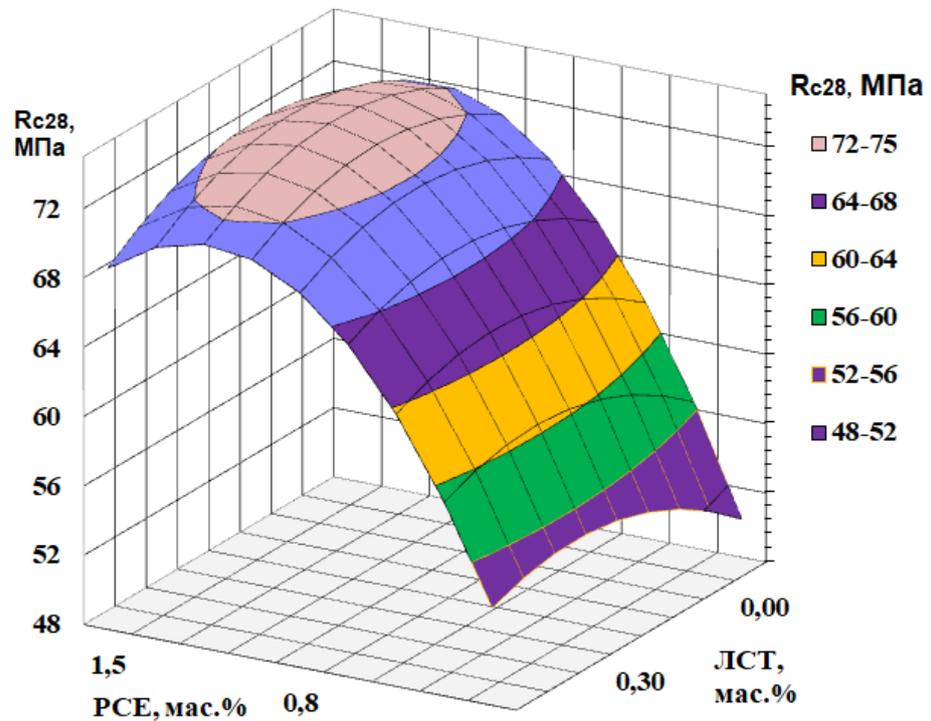
Таблиця 4.7

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту (Ц:П=1:3; РК=135 мм)

№	Матриця планування		Кількість модифікатора, мас.%		В/Ц	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб	
						2	28
	X_1	X_2	ЛСТ	РСЕ			
1	-1	-1	0	0	0,5	19,4	50,0
2	-1	0	0,3	0	0,47	20,0	53,0
3	-1	+1	0,6	0	0,44	21,8	55,2
4	0	-1	0	0,75	0,40	28,0	69,8
5	0	+1	0,3	0,75	0,39	31,9	73,9
6	+1	0	0,6	0,75	0,37	29,0	67,0
7	0	0	0	1,5	0,35	26,6	71,8
8	+1	-1	0,3	1,5	0,34	29,0	72,0
9	+1	+1	0,6	1,5	0,32	27,2	69,8



а



б

Рис. 4.6. Ізопараметричні діаграми зміни міцності на стиск через 2 доби (а) та 28 діб (б) тверднення дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:3) залежно від кількості добавок ЛСТ і РСЕ

На основі даних експериментально-статистичного моделювання встановлено, що оптимальний вміст ЛСТ складає 0,6 мас.%, а РСЕ - 0,75 мас.%. При цьому відтягується час збереження рухливості до 120 хв і забезпечуються підвищені показники ранньої та марочної міцностей модифікованих бетонів. Мінеральні високодисперсні добавки природного цеоліту та вапняку у складі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К-500Р-Н дозволяють одержати однорідні бетонні суміші з низьким показником розшарування та підвищеної водоутримувальної здатності [133, 141].

4.3. Твердження модифікованих бетонів у різних температурних умовах

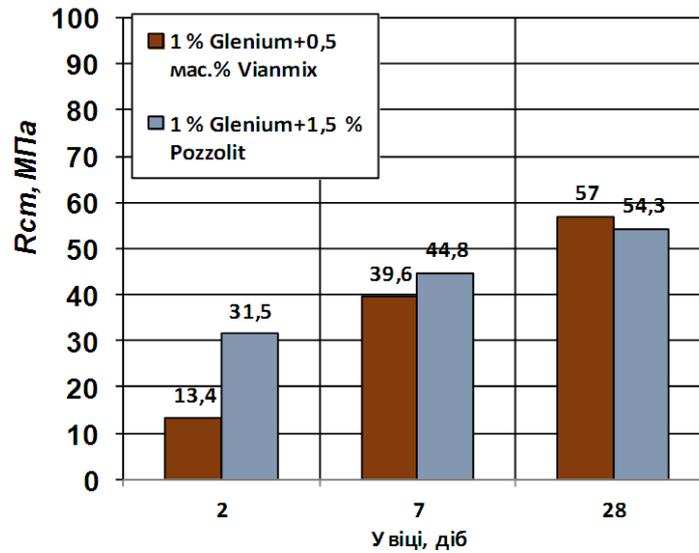
В процесі монолітного будівництва в зимових умовах при понижених додатніх та від'ємних температурах для забезпечення необхідної кінетики набирання міцності та інтенсифікування процесу твердження необхідно застосовувати модифікатори прискорюючої дії з протиморозним ефектом. Експериментальними дослідженнями встановлено, що для складів бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-500Р, модифікованих КХД-1 (1,0 мас.% Glenium+ 0,5 мас.% Vianmix) та КХД-2 (1,0 мас.% Glenium+ 1,5 мас.% Pozzolit), при В/Ц=0,38 (ОК=130...140 мм) середня густина коливається в межах 2410...2430 кг/м³, повітровтягування – 3,0...3,5%.

Як видно з рис. 4.7, а, при введенні КХД-1 до складу бетону, границя міцності на стиск через 2, 7 та 28 діб складає 13,4; 39,6 та 57 МПа. В той же час, введення КХД-2 пластифікуюче-прискорюючої дії дозволяє одержати модифікований швидкотверднучий бетон ($f_{cm2}=31,5$ МПа), що відповідає класу міцності С35/45. Досліджувані зразки модифікованих

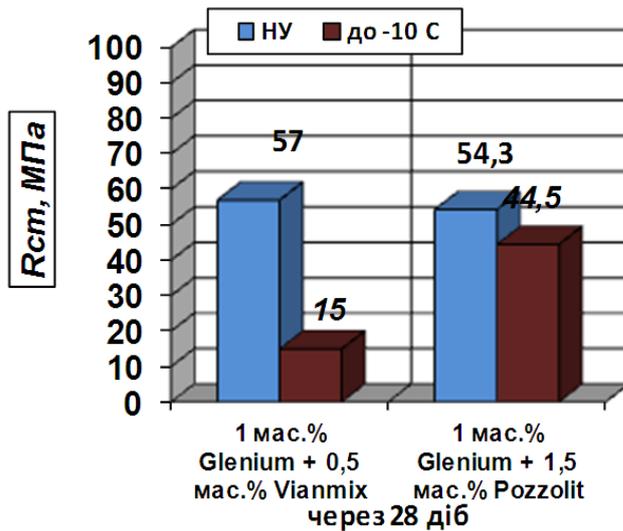
бетонів тверднули в умовах понижених додатних та від'ємних температур. Як показали результати досліджень, міцність бетону, модифікованого КХД-1, що тверднув 28 діб при знакозмінних температурах (-10...+8 °С), складає 15 МПа. В той же час, для бетону, модифікованого КХД-2 пластифікуюче-прискоуюючої дії міцність через 28 діб збільшується в 3 рази і складає 44,5 МПа (рис. 4.7, б). Як видно з рис. 4.7, в, після додаткового витримування (28+28 діб) зразків у нормальних умовах, міцність бетону, модифікованого КХД-2 складає 56,6 МПа, що на 41,5% більше від міцності бетону, модифікованого КХД-1.

Методом низькотемпературної дилатометрії досліджено процеси заморожування свіжоприготованих сумішей дрібнозернистих бетонів (Ц:П=1:2; В/Ц=0,41). Для суміші дрібнозернистого бетону на основі ПЦ II/Б-К-500Р без хімічних добавок процеси льодоутворення починаються при температурі -2 °С, деформації розширення при цьому складають 1,05 мм/м. При введенні 1,5 мас. % Pozzolit температура початку замерзання рідкої фази знижується до -8 °С, при цьому деформації розширення зменшуються до 0,82 мм/м. Для суміші, модифікованої КХД-2 (1,0 мас.% Glenium+ 1,5 мас. % Pozzolit), деформації зменшуються в 2,9 рази і складають 0,28 мм/м.

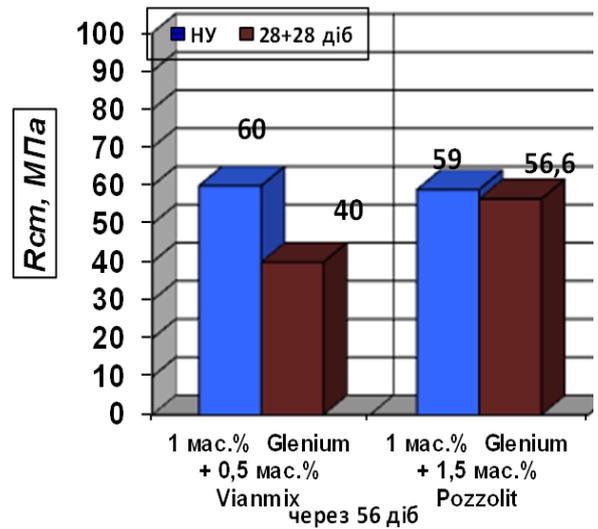
Як видно з табл. 4.8, для мультимодального композиційного портландцементу (тісто 1:0) НГТ=30,5% початок тужавіння тіста складає 180 хв міцність через 1, 7 та 28 діб становить 11,2, 51,5 та 80,3 МПа відповідно. При введенні 1,5 мас.% Pozzolit НГТ=29,0% початок тужавіння прискорюється на 130 хв. При цьому спостерігається пришвидшення раннього структуроутворення – міцність через 1 добу тверднення збільшується в 1,87 рази порівняно з каменем без добавок. При модифікуванні каменю КХД-2 (1 мас.% Glenium + 1,5 мас.% Pozzolit) для досягнення НГГ водопотреба зменшується до 21,7%, початок тужавіння прискорюється на 100 хв, рання міцність збільшується в 3,2 рази порівняно з каменем без добавок.



а



б



в

Рис. 4.7. Міцність модифікованих бетонів, що тверднули в нормальних умовах (а), через 28 (б) і 56 (в) діб в різних температурних умовах

Як видно з рис. 4.8, введення 1,5 мас.% Pozzolit дозволяє понизити температуру гідратації до 69,4 °С та пришвидшити процес структуроутворення на 6-7 год. При твердненні цементного тіста в умовах від'ємних температурах (-15 °С) процеси структуроутворення значно

сповільнююся. При введенні 1,5 мас.% Pozzolit та КХД 2 (1 мас.% Glenium + 1,5 мас.% Pozzolit) міцність зразків через 28 діб складає 67,5-68,0 МПа.

Таблиця 4.8

Вплив модифікаторів на фізико-механічні властивості цементного каменю на основі ПЦ П/Б-К-500Р (тісто 1:0)

Вид та кількість добавки	НГТ, %	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб				
		поч.	кін.	+20°C			-15 °С	+15...+20°C
				1	7	28		
-	30,5	180	330	11,2	51,5	80,3	28,0	4,3
1,0 мас.% Glenium	22,5	160	400	19,0	70,2	91,4	51,8	60,5
1,5 мас.% Pozzolit	29,0	30	280	21,0	59,8	71,3	31,6	39,3
КХД (1 мас.% Glenium + 1,5 мас.% Pozzolit)	21,7	80	440	35,8	63,0	87,3	45,9	51,9

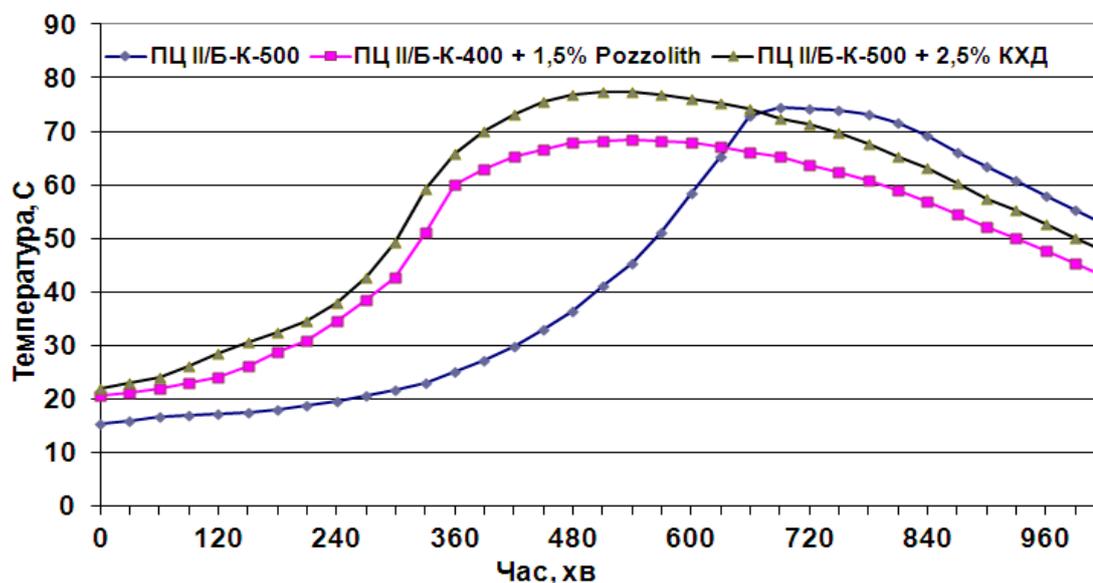
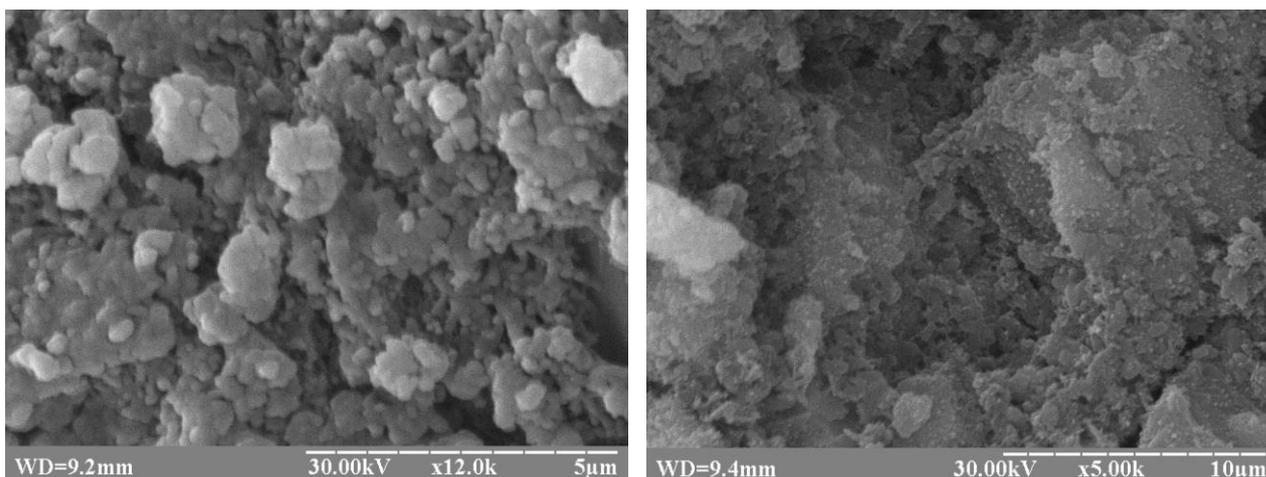


Рис. 4.8. Вплив прискорювача тверднення та КХД пластифікуюче-прискорюючої дії на зміну температури при гідратації ПЦ П/Б-К-500

Результати експериментальних досліджень підтверджуються даними електронної мікроскопії (рис. 4.9). Так, для цементного каменю без добавок

через 28 днів тверднення при температурі -15°C характерна пориста структура. Як видно з мікрофотографії, кристали характеризуються обкатаною, лускоподібною формою, що свідчить про сповільнений процес гідратації. В той же час, для цементного каменю, модифікованого КХД-2 мікроструктура ущільнюється та омонолічується, що забезпечує покращені показники міцності в умовах від'ємних температур.



а

б

Рис. 4.9. Мікроструктура портландцементу, що тверднув при температурі -15°C : а – без добавок, б – КХД (1 мас.% Glenium + 1,5 мас.% Pozzolit)

4.4. Показники якості модифікованих бетонів на основі композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю

4.4.1. Показники технологічності модифікованих бетонних сумішей

Можливість широкого використання портландцементу композиційного в технології будівельного виробництва в значній мірі визначається технологічними властивостями бетонної суміші та будівельно-технічними властивостями бетону [16, 19].

Рухомість і збереженість властивостей у часі. Технологічні властивості бетонної суміші визначаються її складом і властивостями вихідних матеріалів. Запроектовано модифікований бетон (Ц:П:Щ=1:1,88:3,61) на основі мультимодального композиційного

портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-В-П)-500Р ($\rho=400 \text{ кг/м}^3$). Як комплексну хімічну добавку використано оптимізований склад модифікатора КХД-3 (0,3 мас.% ЛСТ + 1 мас.% РСЕ). Дослідженнями встановлено, що для бетонної суміші ($B/C=0,38$) без добавок осідання конуса складає 60-70 мм, що відповідає марці Р2 (рис. 4.10, а). Введення 1,25 мас.% модифікатора РСЕ рухливість суміші ($B/C=\text{const}$) збільшується до ОК=170 мм. При введенні КХД-3 для бетонної суміші ОК=160-170 мм (марка Р4).

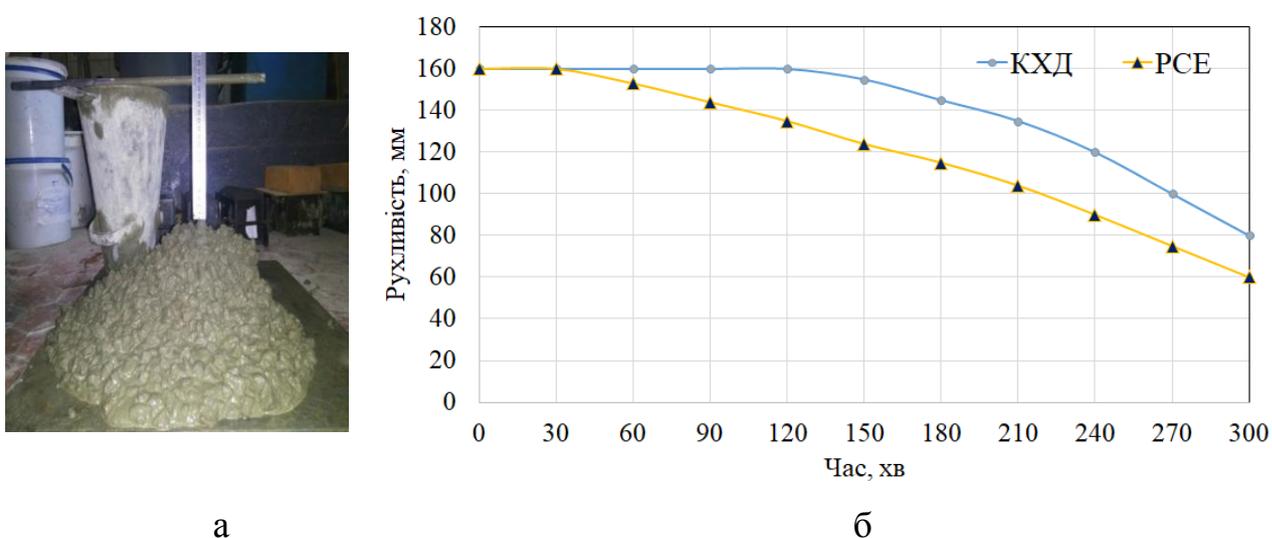


Рис. 4.10. Осадка конуса та збереженість властивостей у часі модифікованих бетонних сумішей на основі ПЦ II/Б-К-500Р

Важливою характеристикою в умовах централізованого приготування бетонних сумішей є їх здатність до збереженості властивостей в часі. Згідно ДСТУ Б В.2.7-96-2000, максимальна допустима тривалість транспортування бетонної суміші для марки за легковкладальністю Р4, за умови збереження своїх властивостей складає 90 хв. Як видно з рис. 4.10,б, для бетонної суміші, модифікованої РСЕ, рухливість починає втрачатися вже через 40 хв і супроводжується стрімким її зменшенням – марка за осадкою конуса Р4 змінюється на марку Р3 через 70 хв. В той же час, при введенні КХД-3 час зміни рухливості відтягується до 160 хв.

Розшаровуваність. Важливою характеристикою бетонних сумішей в умовах монолітного бетонування є її однорідність та стійкість до

розшаровування, що характеризується водо- та розчинівідділенням. Згідно ДСТУ Б В.2.7-96-2000 показник водовідділення для бетонних сумішей маркою за легковкладальністю Р4 не повинен перевищувати 0,8 %, а розчинівідділення – 4 %. Бетонна суміш на основі ПЦ II/Б-К-500, модифікована РСЕ (марка за легковкладальністю Р4) характеризується водовідділенням - 0,7 % та розчинівідділенням – 1 %; при модифікуванні суміші КХД показник водовідділення зменшується до 0,6%, розчинівідділення складає 1%. Визначені показники відповідають вимогам стандарту щодо показників розшаровуваності.

Повітровміст. Для досягнення необхідної морозостійкості та довговічності повітровміст у бетонній суміші повинен коливатися в межах 4-6 %. Введення КХД-3 дозволяє під час перемішування модифікованої бетонної суміші втягувати мікроскопічні пухирці повітря (діаметр від 10 до 300 мкм) з утворення замкнутих пор і перервання капілярів, що забезпечує підвищення морозостійкості та експлуатаційних властивостей бетонів.

Експериментально встановлено, що у бетонній суміші, модифікованій РСЕ, вміст захопленого повітря складає 2,5%, при введенні КХД - 3,5% (РК=160 мм=const). Слід відзначити, що для бетонної суміші без добавок повітровміст збільшується до 7,8% (рис. 4.11).

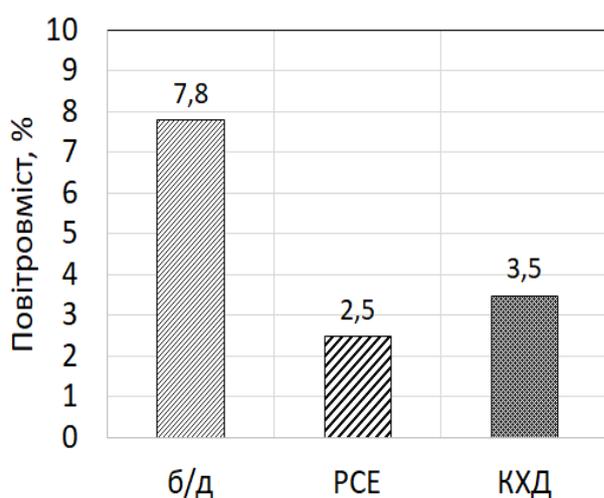


Рис. 4.11. Повітровміст бетонних сумішей на основі ПЦ II/Б-К-500Р

4.4.2. Показники призначення модифікованих бетонів

Міцність. Результатами експериментальних випробувань модифікованих важких бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К-500Р встановлено, що при використанні модифікаторів поліфункціональної дії одержуються високорухливі ($OK=160-170$ мм) бетонні суміші, які забезпечують необхідний клас міцності бетону. Так, введення 1,25 мас.% РСЕ до бетонної суміші ($B/C=0,38$) дозволяє отримати підвищені показники ранньої ($f_{cm2}=19,8$ МПа) та марочної міцностей ($f_{cm28}=52,1$ МПа), що відповідає класу міцності С32/40. Через 180 та 365 діб тверднення міцність бетону досягає значень 65,3 та 85,8 МПа. Для бетону, модифікованого 0,3 мас.% ЛСТ +1,0 мас.% РСЕ, спостерігається деяке сповільнення ранньої міцності ($f_{cm2}=15,2$ МПа) та міцності через 28 діб ($f_{cm28}=15,2$ МПа), при цьому одержується бетон класу С30/35. Слід відзначити, що через 180 та 365 діб тверднення міцність такого модифікованого бетону досягає показників міцності бетону, модифікованого РСЕ (рис. 4.12).

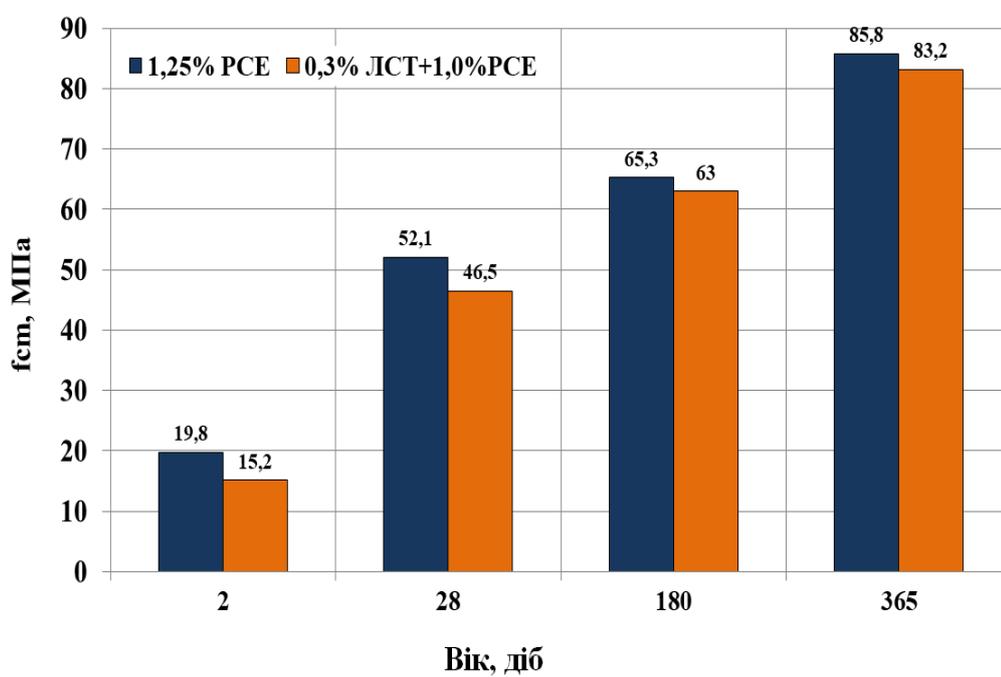


Рис. 4.12. Міцність модифікованого бетону на основі ПЦ ІІ/Б-К(Ш-В-П)-500Р

Водопоглинання та пористість. Порова структура бетонів визначає довговічність (міцність, водопроникність, морозостійкість, стійкість до впливу навколишнього середовища та ін.) будівельних конструкцій і дозволяє прогнозувати їх експлуатаційні властивості [19, 140].

Як видно з табл. 4.9, для бетону на основі ПЦ II/Б-К(Ш-В-П)-500Р (В/Ц=0,52) середня густина становить 2360 кг/м³. При цьому загальна пористість (П) складає 8,17%, із більшим показником відкритої капілярної пористості (П_в=5,41%). Модифікування цементної матриці бетону забезпечує її ущільнення із збільшенням середньої густини до 2420 кг /м³ та зменшення капілярних пор в 2,1-2,2 рази.

Таблиця 4.9

Водопоглинання та пористість бетонів на основі мультимодального портландцементу ПЦ II/Б-К-500Р (ОК=160-170 мм)

Модифікатор	$\rho_{\text{сух}}$, кг/м ³	Водопоглинання, %		Пористість, %			Середній розмір пор, λ_1	Однорідність пор за розмірами, α
		W _m	W _v	П	П _в	П _з		
-	2360	2,29	5,41	8,17	5,41	2,76	4,2	0,38
1,25 % PCE	2420	1,00	2,42	5,89	2,41	3,48	2,0	0,45
1,0%PCE+ 0,3% ЛСТ	2405	1,06	2,55	6,05	2,55	3,5	2,4	0,45

Дослідженнями параметрів пористої структури бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу, визначених за кінетикою водопоглинання (ДСТУ Б В 2.7-170:2008), показано, що найбільший середній розмір пор ($\lambda_1=4,2$) і найменша однорідність пор за розмірами ($\alpha=0,38$) характерна для бетону без добавок. Введення модифікаторів забезпечує одержання однорідної мікроструктури модифікованої цементної матриці, про що свідчить зменшення середнього

розміру пор на 43-52% та одержання більш рівномірних розмірів пор ($\alpha=0,45$).

Як видно з мікрофотографії (рис. 4.13), бетон, модифікований КХД (0,3% ЛСТ+1,0% РСЕ), що тверднув 28 діб, характеризується щільно упакованою мезо- та мікроструктурою. Продукти гідратації модифікованої цементної матриці наростають на зернах кварцу, створюючи монолітний матеріал з мінімальною кількістю пор та пустот (рис. 4.13, а). Модифікування будівельного композиту забезпечує міцне зчеплення між заповнювачем і матрицею (рис. 4.13, б) та створює монолітну контактну зону, що визначає підвищені показники міцності та довговічність бетону.

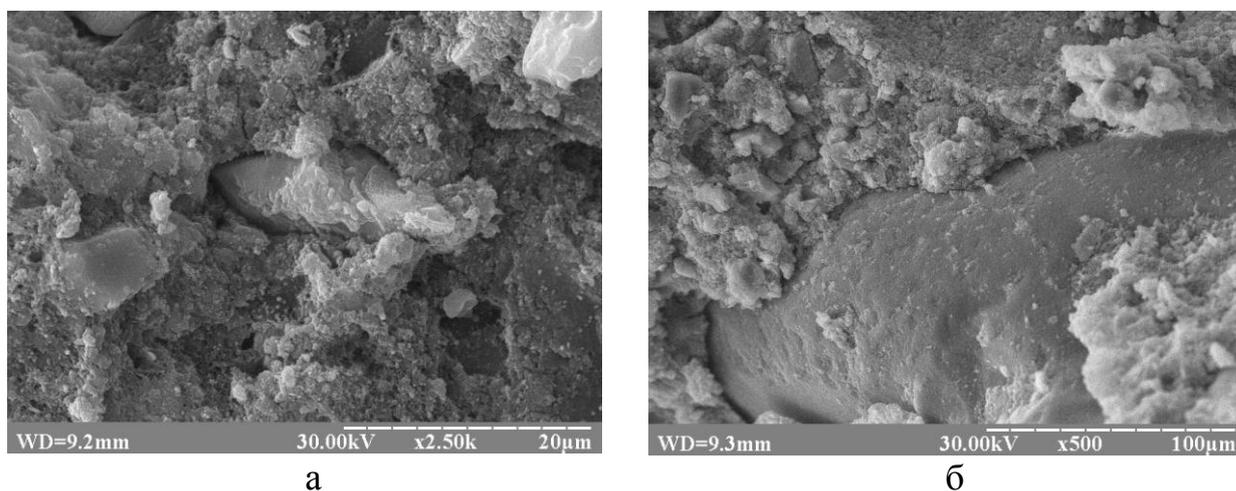


Рис. 4.13. Мікроструктура модифікованої матриці бетону через 28 діб тверднення

Показники деформативності. Міцність модифікованого бетону на основі ПЦ П/Б-К(Ш-В-П)-500Р ($\rho=400 \text{ м}^3/\text{кг}$) на стиск $f_{\text{cm,cube}}$ визначали через клас міцності, що пов'язаний з характеристичною кубиковою міцністю гарантованою з 95% ймовірністю. Призмову міцність визначали випробуванням зразків-призм 100x100x400 мм. Визначення модуля пружності та призмової міцності модифікованого бетону наведено на рис. 4.14.



Рис. 4.14. Визначення модуля пружності та призової міцності модифікованого бетону

Результати випробувань призм показують (табл. 4.10), що для бетону, модифікованого РСЕ класу міцності С32/40 призмova міцність $f_{cm, prism} = 48,5$ МПа, розрахункове значення модуля пружності складає $E_{cd} = 30,5$ ГПа, що відповідає вимогам ДБН В.2.6-98:2009 щодо визначеного класу міцності. Модифікований бетон характеризується кубиковою міцністю $f_{cm, cube} = 46,5$ МПа та призмovoю міцністю $f_{cm, prism} = 40,2$ МПа, при цьому $E_{cd} = 28,9$ ГПа, що відповідає класу міцності С30/35. Слід відзначити, що для модифікованих бетонів досліджуваних класів коефіцієнт Пуассона $\nu = 0,17$.

Таблиця 4.10

Показники міцності та деформативності модифікованих бетонів на основі мультимодального портландцементу ПЦ П/Б-К-500Р

Клас бетону	Кубикова міцність, $f_{cm, cube}$ МПа	Призмova міцність, $f_{cm, prism}$ МПа	Модуль пружності, $E_{cd} \cdot 10^{-3}$, МПа		Коефіцієнт Пуасона, ν
			Розрахункове значення	Норма ДБН В.2.6-98	
С30/35	46,5	40,2	28,9	27,0...31,0	0,17
С32/40	54,2	48,5	30,5	28,5...32,0	0,17

Корозійна стійкість. Застосування ГДШ та УДЦ забезпечує підвищену корозійну стійкість композиційних портландцементів і бетонів на їх основі в умовах агресивних середовищ [148, 151]. Дослідженнями впливу агресивних хімічних середовищ класу ХА ДСТУ Б В.2.7-176:2008 на стійкість ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р до корозії встановлено, що для зразків 40x40x160 мм при твердненні в умовах сульфатного та магнезійного середовищ згідно ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 коефіцієнт корозійної стійкості K_c через 90, 180 та 360 діб складає відповідно 1,17; 1,14; 1,1 та 0,97; 0,95; 0,94, тоді як для зразків на основі ПЦ I коефіцієнт K_c зменшується в 1,2-1,4 рази (рис. 4.15).

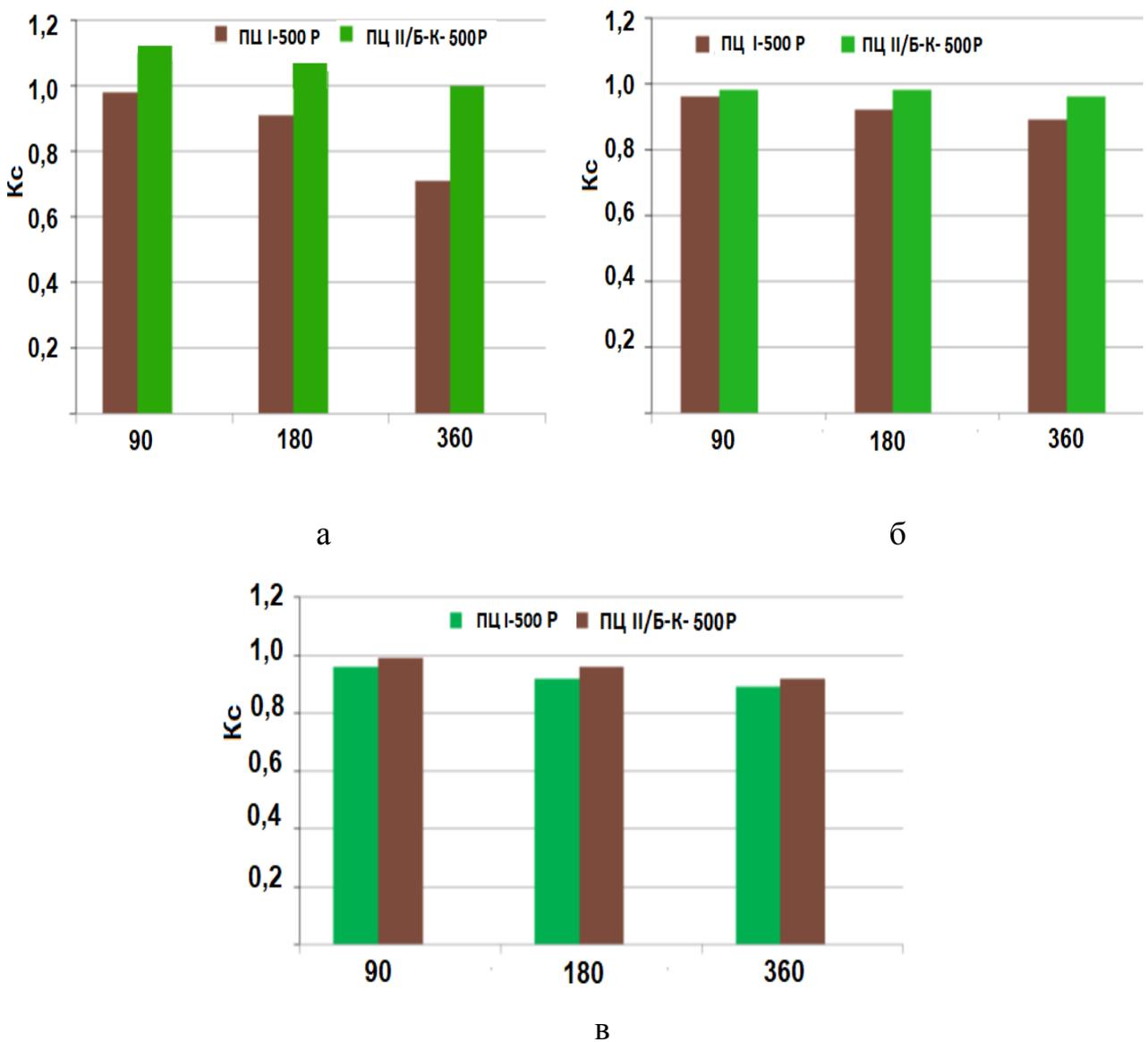


Рис. 4.15. Коефіцієнт корозійної стійкості: а - Na_2SO_4 концентрація $[\text{SO}_4^{2-}] = 10$ г/л; б - MgCl_2 концентрація $[\text{Mg}^{2+}] = 10$ г/л; в - морська сіль

При дослідженні впливу корозії, спричиненої хлоридами з морської води (клас XS ДСТУ Б В.2.7-176:2008), встановлено зменшення корозійної стійкості від 0,98 до 0,91, що задовольняє вимогам щодо корозійної стійкості в середовищі хлоридів ($K_c=0,91$) згідно даної методики. Це свідчить, що даний портландцемент характеризується підвищеною корозійною стійкістю.

Морозостійкість і водонепроникність. Морозостійкість модифікованих бетонів визначали за прискореною методикою згідно з ДСТУ Б В.2.7-49-96. Встановлено, що зразки бетону (зразки-куби 100x100x100 мм) на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К-500Р, модифікованого 1,25 мас.% РСЕ та 1,3 мас.% КХД витримує 300 циклів поперемінного заморожування-відтавання у 5 % водному розчині натрію хлориду при втраті міцності до 5% та маси до 3%. Для модифікованих зразків бетону на основі ПЦ І-500 без ЦЗМ марка за морозостійкістю досягає F200. Модифікований бетон характеризується підвищеною маркою за водонепроникністю W18, в той же час як для модифікованого бетону на основі ПЦ І-500 показник зменшується до марки W10.

Показники конструктивності складу, технологічності та призначення модифікованої бетонної суміші та бетону на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К-400Р і ПЦ П/Б-К-500Р наведені в табл. 4.11-4.13.

Для зведення монолітних конструкцій, виготовлення залізобетонних виробів і конструкцій методом безвібраційного укладання високорухомих бетонних сумішей значний практичний інтерес представляє використання високотехнологічних самоущільнювальних бетонів. Введення мінеральних добавок високої питомої поверхні (природний цеоліт і вапняк) до складу композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н дозволяє одержати однорідні бетонні суміші з низьким показником розшарування та підвищеної водоутримувальної здатності.

Таблиця 4.11

Показники конструктивності модифікованого бетону на основі композиційних портландцементів ПЦ П/Б-К (Ц=400 кг/м³)

Показник	Одиниці вимірювання	Значення	
		ПЦ П/Б-К-400Р	ПЦ П/Б-К-500Р
В/Ц	-	0,38	0,35
Повітровміст	%	3,5	3,0

Таблиця 4.12

Показники технологічності модифікованої бетонної суміші на основі композиційних портландцементів ПЦ П/Б-К (Ц=400 кг/м³)

Показник	Одиниці вимірювання	Значення	
		ПЦ П/Б-К-400Р	ПЦ П/Б-К-500Р
Рухомість, ОК	см	16	16,5
Збереженість	год	2,5	3,0
Розшарування	%	1,4	1,2
Розчиновідділення	%	-	-
Водовідділення			

Оптимізована кількість добавок ЛСТ та суперпластифікатора MasterGlenium ACE 430 забезпечує одержання литих бетонних сумішей (клас розпливу SF3) та модифікованих бетонів класу за міцністю С 35/45, що визначає можливість використання композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н в технології самоущільнювальних бетонів [62].

Таблиця 4.13

**Показники призначення модифікованого бетону на основі
композиційних портландцементів ПЦ II/Б-К (Ц=400 кг/м³)**

Показник	Одиниці вимірювання	Значення	
		ПЦ II/Б-К-400Р	ПЦ II/Б-К-500Р
Міцність на стиск f_{cm} через 2 доби	МПа	22,8	30,5
		48,0	57,4
		62,4	67,8
		76,5	83,2
Клас міцності		C30/35	C32/40
Призмova міцність	МПа	50,0	47,5
Коефіцієнт Пуассона		0,17	0,17
Модуль пружності, $E_{cd} \cdot 10^{-3}$	МПа	29,5	30,5
Марка за водонепроникністю		W16	W18
Водопоглинання за масою, W_m	%	2,0	1,8
Пористість, П	%	4,5	3,7
Середня густина, ρ	кг/м ³	2410	2420

Отже, модифіковані бетони характеризуються підвищеною рухливістю, однорідністю бетонної суміші, високою ранньою та кінцевою міцністю, покращеними деформативними властивостями, щільністю, що в кінцевому результаті сприяє їх довговічності та дозволяє розширити область їх використання в будівництві.

Висновки до розділу

1. Дрібнозернисті бетони (Ц:П=1:3; кварцовий пісок $M_k=1,72$, В/Ц=0,39) на основі портландцементів ПЦ П/Б-К-400Р-Н характеризуються дещо сповільненою кінетикою набору ранньої міцності. Для дрібнозернистого бетону на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К-500Р-Н показник ранньої міцності збільшується в 1,5 рази і складає 32,0 МПа. Через 28 діб міцність такого дрібнозернистого бетону досягає 52,2 МПа, через 90 діб - 58,1 МПа і з віком перевищує міцність дрібнозернистого бетону на основі чистоклінкерного портландцементу ПЦ І-500.

2. Експериментальними дослідження впливу суперпластифікатора РСЕ на властивості бетонних сумішей (марка за рухливістю Р3) та важких бетонів виконані відповідно до плану двофакторного трирівневого експерименту, в якості змінних факторів якого вибрано витрату ПЦ П/Б-К-500Р-Н ($X_1=300$; 350; 400 кг/м³) і кількість РСЕ ($X_2=0,5$; 1,0; 1,5 мас.%). На основі графічної інтерпретації отриманих математичних моделей встановлено, що оптимальна область введення добавки РСЕ знаходиться в межах 0,75...1,25 мас.%. При витратах цементу 300...400 кг/м³ одержано ефективні склади модифікованих бетонів за критеріями міцності для класів С20/25...С32/40. Міцність бетону через 2 доби складає в залежності від витрати цементу – 17...20 МПа. За оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,32...0,35$ дані бетони характеризуються середнім наростанням міцності.

3. Дослідженнями показників технологічності, конструктивності та призначення модифікованого бетону на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н (Ц=400 кг/м³) встановлено, що для бетонної суміші марки за осадкою конуса Р4 (ОК=170 мм) середня густина складає 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 щодо розшаровуваності. Для модифікованого бетону класу С32/40 призмova міцність $f_{c, prism} = 48,5$ 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 W18, морозостійкість - F300 та забезпечується підвищений коефіцієнт корозійної стійкості в умовах агресивного сульфатного середовища (K_c через 30; 90 і 180 діб складає відповідно 1,20; 1,17 і 1,14).

4. Досліджено вплив комплексної добавки на основі ЛСТ та РСЕ на показники модифікованих бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу методом математичного планування. Встановлено, що оптимальний вміст ЛСТ складає 0,6 мас.%, а РСЕ - 0,75 мас.%. При цьому відтягується час збереження рухливості до 120 хв і забезпечуються підвищені показники ранньої та марочної міцностей модифікованих бетонів. Оптимізована кількість добавок ЛСТ та MasterGlenium ACE 430 забезпечує одержання литих бетонних сумішей (клас розпливу SF3) та модифікованих бетонів класу міцності С 35/45, що визначає можливість використання ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н в технології самоущільнювальних бетонів.

5. Використання комплексних модифікаторів з прискорюючим і протиморозним ефектами, що містять 1,0 мас.% Glenium ACE 430 та 1,5 мас.% Pozzolit 501, забезпечує одержання швидкотверднучих бетонів ($f_{cm2} = 31,5$ МПа, $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,58$), які характеризуються також прискореним твердненням в умовах знакозмінних температур та на морозі (до -10°C). Методом низькотемпературної дилатометрії встановлено, що для свіжозаморожених модифікованих дрібнозернистих сумішей (Ц:П=1:2, В/Ц=0,41) з підвищеною пластичністю (РК=250 мм), температура початку замерзання рідкої фази знижується до -7°C , а деформації розширення порівняно з жорсткою сумішшю без модифікаторів (РК=110 мм) зменшуються в 3,7 рази.

РОЗДІЛ 5. ПРОМИСЛОВИЙ ВИПУСК МУЛЬТИМОДАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ НА ЇХ ОСНОВІ

5.1. Промисловий випуск композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю

Висока енергоємність виробництва портландцементного клінкеру, а також постійне зростання цін на викопне паливо призводять до того, що виробництво композиційних цементів з пониженим клінкер-фактором стає одним із головних напрямків діяльності цементної промисловості на шляху до підвищення ефективності виробництва. Використання багатокомпонентних портландцементів дає можливість не тільки економити паливо та енергію, але й збільшити випуск бетону на цьому в'язучому [9, 142].

Провідне підприємство в цементній галузі - ПрАТ «Івано-Франківськцемент» - у 2017 році завершило введення в дію нової технологічної лінії з випуску портландцементного клінкеру і стало найпотужнішим виробником цементу в Україні. ПрАТ «Івано-Франківськцемент» використовує енергозберігаючу та високопродуктивну технологію «сухий» спосіб і широко впроваджує досягнення науки і техніки та передовий досвід у виробничі процеси. Використання сучасної технології помелу в замкненому циклі дозволило значно збільшити потужності виробництва та одержувати широкий асортимент цементів шляхом як сумісного, так і роздільного помелу клінкеру і добавок в млинах з сепараторами останнього покоління. Процеси виготовлення цементів

перебувають під контролем аналітичної техніки; найсучасніше обладнання лабораторії та контролю технологічного процесу дозволяє системно забезпечувати якість сировинної суміші, клінкеру та безпосередньо самого цементу на високому рівні [12].

Оптимізація витрат на помел, пошук шляхів зниження енерговитрат, скорочення питомих викидів CO_2 на 1 т цементу, зростання обсягів, при одночасному збільшенні прибутковості на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» значною мірою досягається шляхом зниження такого показника як клінкер-фактор. Технологія роздільного помелу згідно ТУ У 23.5-02071010-173:2017 базується на окремому помелі і змішуванні різних компонентів цементу для того, щоб розвинути взаємне підсилення дії факторів між складовими і виділити максимальну користь з кожного компоненту (додаток А). Роздільним способом кожен компонент розмелюють окремо до необхідної тонини, при якій досягається максимальна активність тих добавок, що дає можливість отримувати цемент з кращими реологічними та міцнісними характеристиками. В якості інтенсифікатора помелу використовується триетаноламін, що додається в кількості 0,02-0,03% за масою в залежності від продуктивності млина. Так як розмелоздатність завантаженого матеріалу варіюється (причому при подрібненні сировинного матеріалу в більшій мірі, ніж при подрібненні цементного клінкеру, хоча з іншого боку вимоги до рівномірності помелу цементу вищі) поряд з регулюванням кількості матеріалу, що завантажується необхідно контролювати і тонкість помелу.

Виробництво композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-400 здійснювалось сумісним помолом портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, природного цеоліту, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2x13,0 м з сепаратором фірми “Cristian Pfeiffer”, що працює за закритим циклом розмелювання. Мінеральні добавки вводились за допомогою дозатора коріолісового типу фірми “Schlenck”. Витрата компонентів для виготовлення 1 т портландцементу ПЦ II/Б-К (Ш-П-В) складала: 625 кг клінкеру, 167 кг ГДШ, 96 кг цеолітовий туф, 56 кг

вапняку, 40 кг гіпсового каменю. Фізико-механічні випробування виготовленого композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Фізико-механічні властивості композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ДСТУ Б В.2.7-46:2010 ПЦ П/Б-К (Ш-П-В)-400Р-Н

Основні показники	Вимоги стандарту	Значення
Вміст мінеральних добавок (ГДШ, цеолітовий туф, вапняк), мас.%	21–35	35
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$, м ² /кг	-	360
Терміни тужавіння, хв:		
- початок	≥ 60	130
- кінець	≤ 600	190
Нормальна густина тіста, НГТ, %	-	29,8
Міцність на стиск, МПа		
- 2 доби	$\geq 15,0$	22,4
- 28 діб	$\geq 40,0$	45,2
Середня активність при пропарюванні, МПа	$\geq 27,0$	27,5
Група ефективності при пропарюванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	-	I
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	$\leq 10,0$	0
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
Вміст трикальцієвого алюмінату (C_3A) в клінкері, %	$\leq 8,0$	5,8-7,8

Випуск промислової партії в кількості 700 тис. т та випробування розробленого портландцементу композиційного, проведені на ПрАТ "Івано-

Франківськцемент” (додаток Б, В). Технологічна схема виробництва портландцементу композиційного представлена на рис. 5.1. Клінкер, доменний гранульований шлак, цеоліт, вапняк та двоводний гіпс з бункерів за допомогою вагових дозаторів та живильників подаються у цементний млин на помел. З млина цемент поступає в сепаратор, де відбувається розділення цементної фракції на дрібну, яка поступає в силоси, і крупну, яка повертається на домелювання.

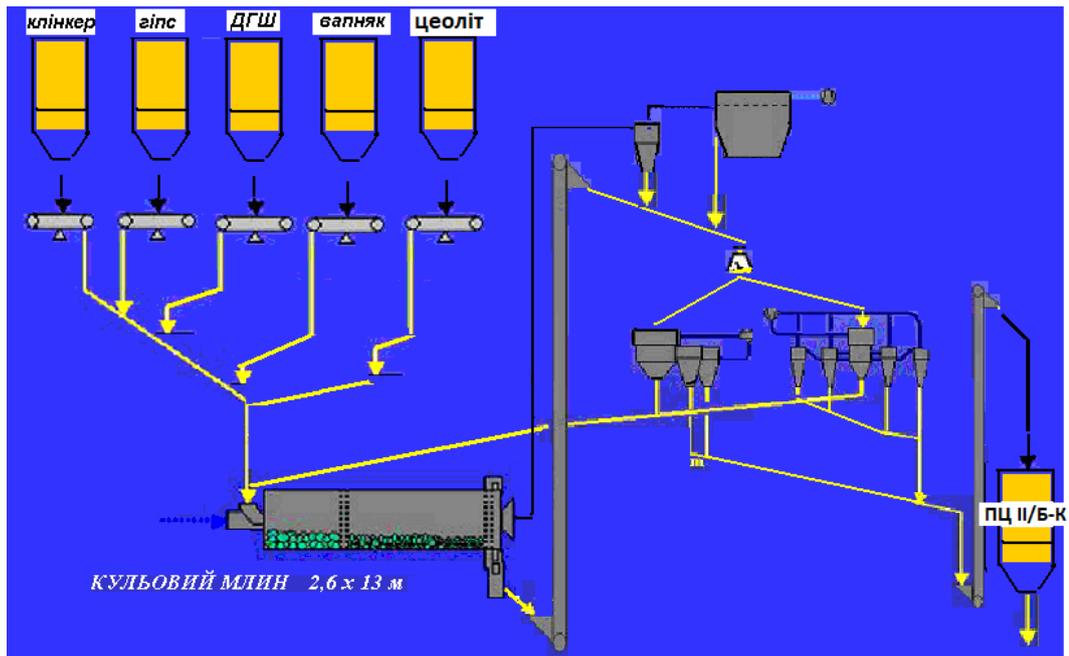
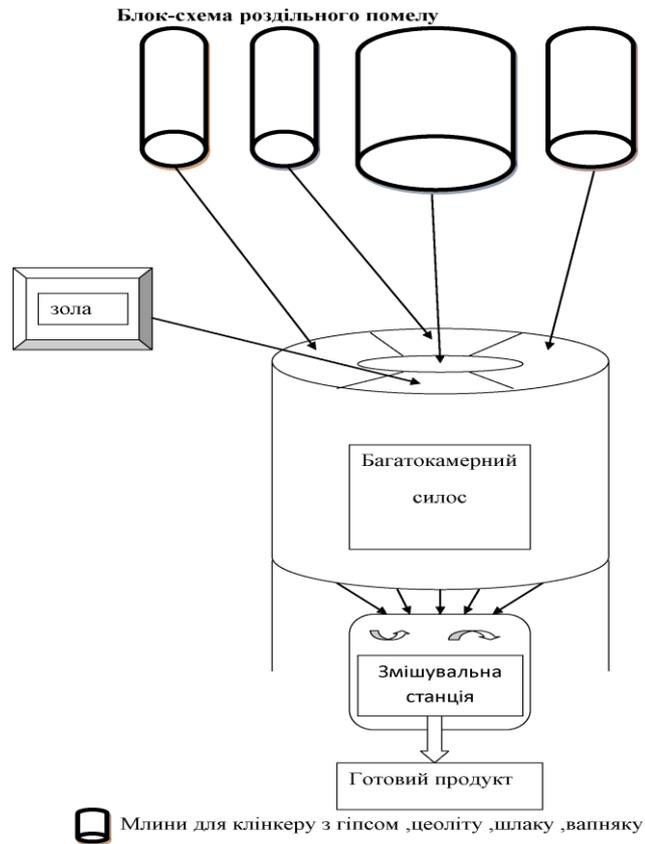


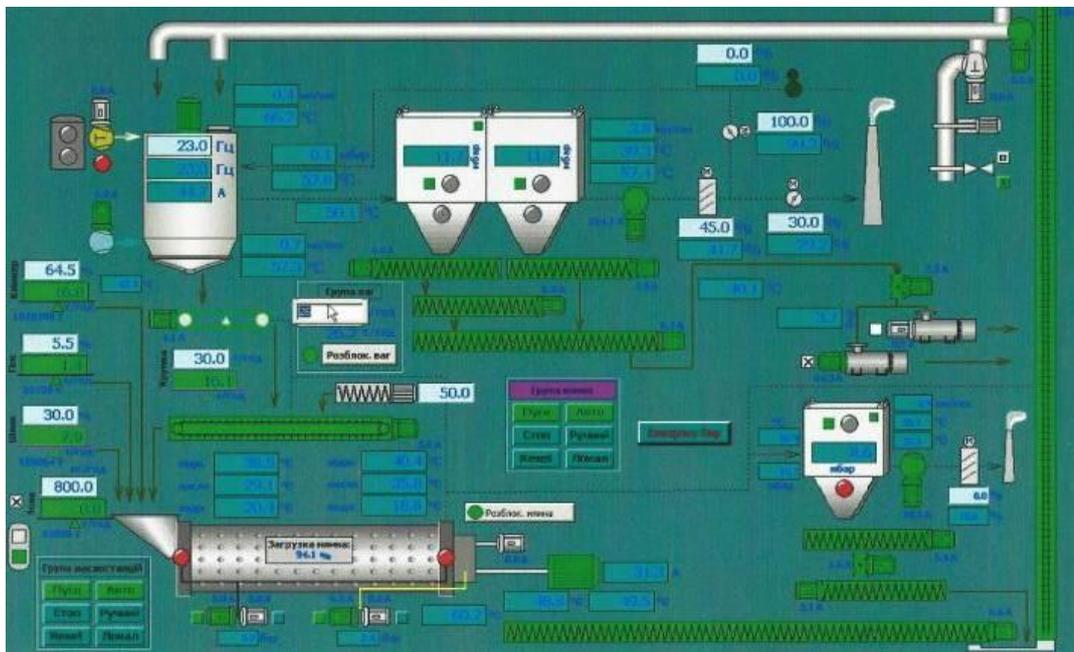
Рис. 5.1. Технологічна схема виготовлення композиційного портландцементу за технологією сумісного помелу

Для помелу портландцементу типу ПЦ II/Б-К(Ш-В-П)-400Р-Н роздільним способом використані цементні млини №5, №7 та №8 та встановлений багатокамерний силос для зберігання матеріалів і подальшого змішування. Млином №5 проведено помел доменного гранульованого шлаку, клінкер з гіпсом - млином №7, а цеоліт чи вапняк - млином №8. Помольна установка оснащена аспіраціями для відділення цементного пилу від повітря. Для подачі матеріалу в сепаратор встановлений ковшовий елеватор. Після сепарації матеріал з необхідною тониною помелу подається на елеватор і з допомогою аерожолобів транспортується в багатокамерний силос. Процес

помелу роздільним способом можна зобразити блок-схемою, яка показана на рис. 5.2, а.



а



б

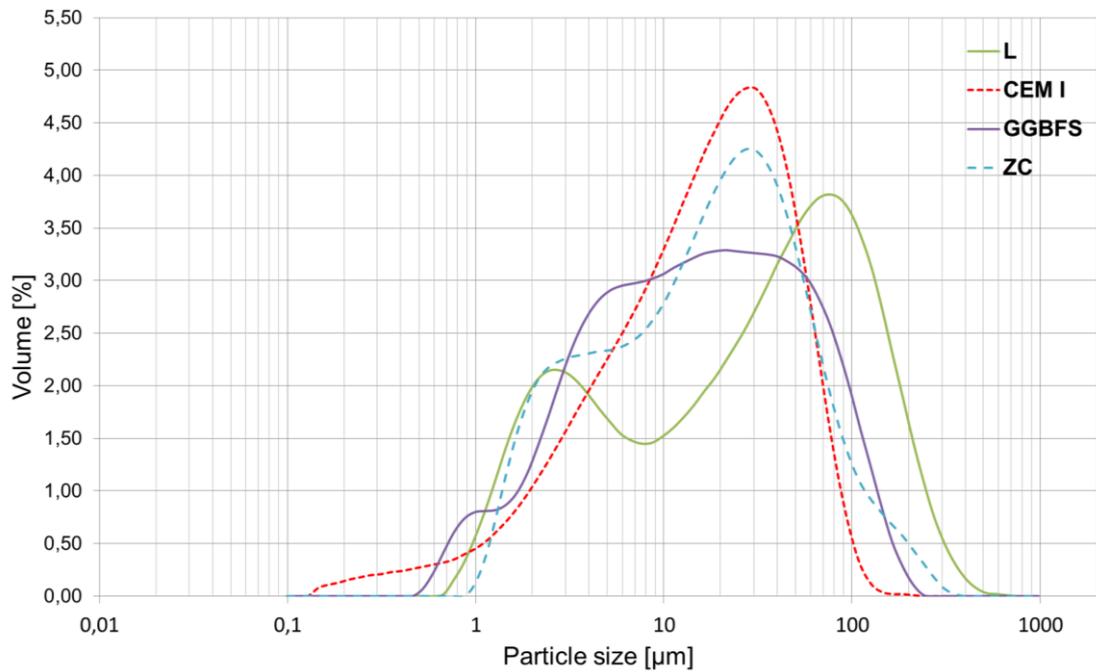
Рис. 5.2. Блок-схема помелу (а) і технологічна схема виготовлення (б) мультимодального композиційного портландцементу роздільним способом

Виготовлення мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н здійснювалось за технологією роздільного помелу з сепараторами фірми “Cristian Pfeiffer” та наступним змішуванням компонентів (рис. 5.2, б). Портландцементний клінкер з добавкою гіпсового каменю розмелювався в кульовому млині 4,2x13,0 м ($S_{\text{пит}} = 350 \dots 380 \text{ м}^2/\text{кг}$), гранульований доменний шлак – у кульовому млині 2,6 x 13,0 м ($S_{\text{пит}} = 400 \dots 420 \text{ м}^2/\text{кг}$), цеолітовий туф та вапняк у млинах 3,2 x 8,5 м ($S_{\text{пит}} = 500 \dots 700 \text{ м}^2/\text{кг}$).

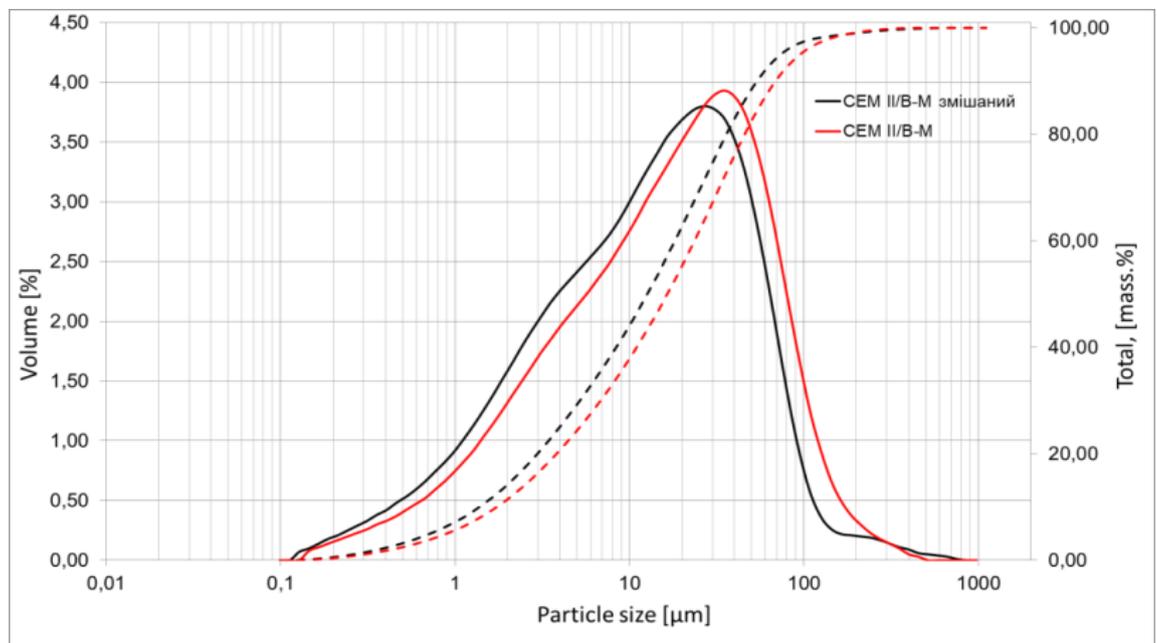
В результаті змішування портландцементного клінкеру та цементозаміщуючих матеріалів із заданим співвідношенням компонентів готовий продукт подавався в цементний силос. Тонина помелу основних складників та готового продукту визначалась за питомою поверхнею на приладі Блейна та залишком на ситі 0045, а зерновий склад аналізувався лазерним гранулометром “Mastersizer 3000”. Мінеральні добавки - цеоліт та вапняк, характеризувались бімодальним розподілом.

На практиці показано, що роздільний помел цементу дозволяє доводити кожен компонент до оптимальної питомої поверхні та гранулометрії для досягнення найбільш ефективних показників стандартної та ранньої міцності (додаток Г-Е). При цьому кожен компонент розмелюють окремо до необхідної тонини, щоб досягнути максимальної активності складників, що дає можливість отримувати композиційний портландцемент з кращими фізико-механічними характеристиками. Роздільним помелом основних складників отримано більш високу питому поверхню і менший залишок на ситі № 0045, при цьому не було перемелювання клінкеру та недомелювання ГДШ, також досягнуто підвищеної дисперсності цеоліту та вапняку, що в свою чергу підняло якість готового продукту. При роздільному помелі основних складників до необхідної тонини створюється можливість налаштувати млини окремо для кожного компоненту і вивести їх на максимальні продуктивності, тобто збільшити відсотковий вміст ЦЗМ у складі композиційного портландцементу та здешевити продукт.

Гранулометричний склад композиційних портландцементів, виготовлених шляхом сумісного та роздільного помелу, наведено на рис. 5.3.



а



б

Рис. 5.3. Гранулометричний склад основних складників (а) та композиційних портландцементів ПЦ II/В-К(Ш-П-В) (б)

Фізико-механічні властивості мультимодального композиційного портландцементу наведені в табл. 5.2. Даний портландцемент композиційний ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ II/В - М (S-P-L)42.5 R з високою ранньою міцністю належить до класу міцності 42,5. Згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення» розроблений цемент відноситься до портландцементів композиційних з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н.

Таблиця 5.2

Основні показники мультимодального портландцементу композиційного з високою ранньою міцністю ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ II/В-М (S-P-L) 42,5 R-ЛН та ДСТУ Б В.2.7-46:2010 ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Основні показники		Вимоги стандарту		Значення	
		ДСТУ Б EN 197-1	ДСТУ Б В.2.7-46	СЕМ II/В-М	ПЦ II/Б-К
Вміст добавок, %		21–35	21–35	35	35
НГТ, %		–	–	30,8	30,8
Терміни тужавлення, хв	початок	≥ 75	≥ 60	180	180
	кінець	–	≤ 600	260	260
Рівномірність зміни об'єму, мм		$\leq 10,0$	–	0	0
Границя міцності на стиск, МПа	2 доби	$\geq 20,0$	$\geq 20,0$	29,8	30,7
	28 діб	$\geq 42,5 \leq 62,5$	$\geq 50,0$	44,9	52,8
	90 діб	–	–	58,7	64,2
	360 діб	–	–	65,2	70,1
Середня активність при пропарюванні, МПа		–	ДСТУ Б В.2.7-112 $\geq 27,0$	30,7	–
Вміст С ₃ А в клінкері, %		$\leq 8,0$	–	6,8–7,2	6,8–7,2

5.2. Дослідно-промислова апробація модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю

Впровадження дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)500Р-Н в кількості 600 т проведено на ДП “Спецзалізобетон” ПрАТ “Івано-Франківськцемент” при виготовленні модифікованих товарних бетонів класів С20/25...С30/35. При цьому було вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання високої ранньої та запроєктованої марочної міцності бетонів. Загальний об’єм модифікованого товарного бетону склав 1500 м³ (додаток Ж).

Технологічна схема виготовлення бетонної суміші з комплексними модифікаторами поліфункціональної дії на ДП “Спецзалізобетон” ПрАТ “Івано-Франківськцемент” представлена на рис. 5.4.

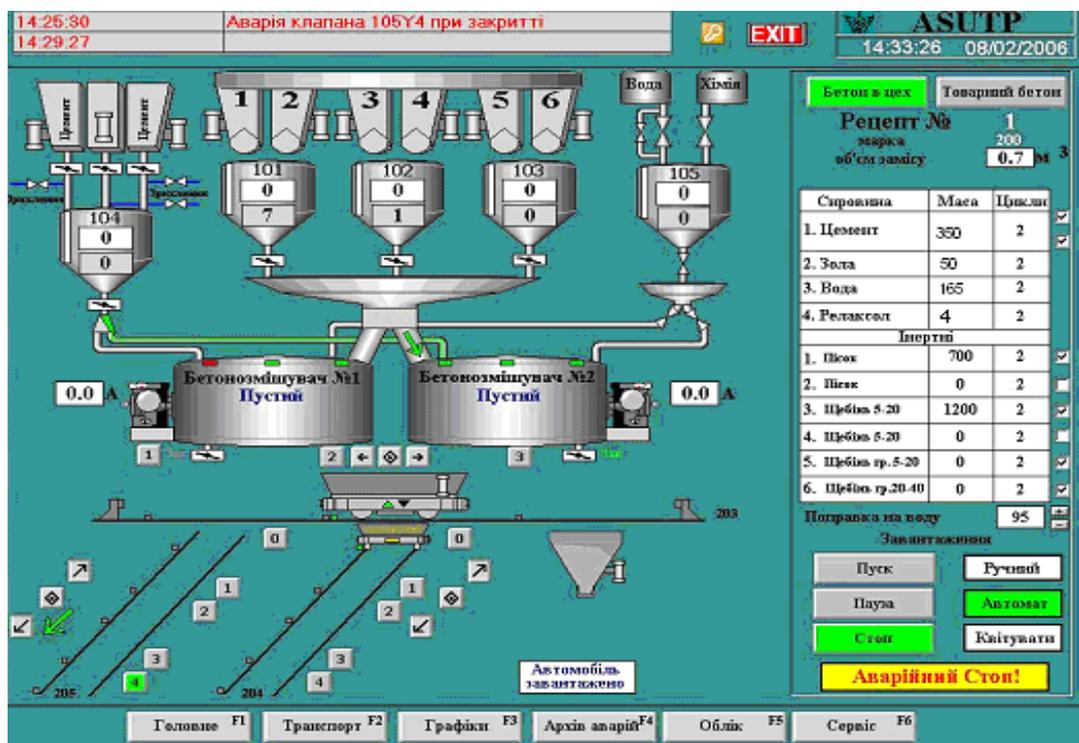


Рис. 5.4. Технологічна схема виготовлення бетонної суміші з комплексними модифікаторами на ДП “Спецзалізобетон”

Технологія виробництва бетонних сумішей з комплексними модифікаторами не відрізнялась від стандартної, прийнятої на ДП «Спецзалізобетон». З метою підвищення технологічних властивостей бетонних сумішей, а також показників якості бетонів на їх основі до складу вводили комплексні модифікатори на основі суперпластифікатора РСЕ. Результати випробувань модифікованого важкого бетону наведені в табл. 5.3. Проведеними випробуваннями встановлено, що введення комплексних модифікаторів дозволяє одержувати бетонні суміші марки за осіданням конуса S4, а також забезпечує одержання бетонів на їх основі класу C25/30.

Таблиця 5.3

Результати випробувань модифікованого бетону

Найменування показника	Значення показника	
В/Ц	0,38	
Осадка конуса, см	16	
Середня густина бетонної суміші, кг/м ³	2400-2420	
Об'єм втягнутого повітря, %	3,5	
Міцність бетону на стиск, f_{cm} , МПа, у віці, діб	3	22,1
	28	42,5

Модифіковані бетонні суміші та бетони на основі композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)-500Р застосовано для монолітного бетонування, виготовлення наливних підлог. Модифікована товарна бетонна суміш доставлялася автобетонозмішувачами для влаштування площадок (рис. 5.5). Модифікована бетонна суміш (витрата цементу - 400 кг/м³) при В/Ц=0,39 характеризується однорідністю та легковкладальністю без водовідділення. Осідання конуса модифікованої бетонної суміші складає 16 см (марка за осадкою конуса – S4), середня густина - 2420 кг/м³. Для модифікованого бетону забезпечується клас міцності C30/35.



а



б



в



г

Рис. 5.5. Завантаження бетонної суміші в автобетонозмішувач (а, б), визначення осадки конуса (в) та влаштування промислової площадки (г)

Мультимодальний швидкотверднучий високоміцний композиційний портландцемент ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н гарантує високу якість виробів і використовується як портландцемент для широкого спектру будівельних робіт, зокрема виготовлення бетонів класів С 20/25...С 35/45, виробництва несучих конструкцій усіх видів будівництва, товарного бетону при зведенні монолітних конструкцій у літній період.

5.3. Техніко-економічне обґрунтування ефективності модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю

Нова технологія базується на раціональному доборі речовинного складу четвертинного композиційного портландцементу за рахунок використання основних складників різної природи активності. При виконанні робіт з виготовлення дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н було встановлено технологічну і економічну доцільність (табл. 5.4) розробленого портландцементу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010, що дозволяє покращити показники якості та експлуатаційні властивості виробів на його основі, а також розширити область застосування (додаток Д, Е).

Розрахунок економічної ефективності від впровадження мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю виконано у відповідності до “Інструкції по визначенню економічної ефективності використання в будівництві нової техніки, винаходів і рацпропозицій” СН 509-78 за формулою:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A$$

де E - економічний ефект від впровадження нової технології, грн;

C_1, C_2 - собівартість виготовлення одиниці продукції по базовій та новій технології;

A – обсяг виробництва.

Собівартість дослідної партії визначали, виходячи з діючих цін на матеріали станом на жовтень 2017 р. Як базовий варіант використано ПЦ П/А-Ш-500Р-Н.

Таблиця 5.4

Порівняльний розрахунок собівартості портландцементу ПЦ II/A-III-500P-Н та мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К-500P-Н

Назва матеріалів	Одиниці вимірювання	Вартість матеріалів, грн	Витрата матеріалів на 1 т	Вартість, грн
ПЦ II/A-III-500P-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020,00	0,850	867
Доменний гран. шлак	т	520,00	0,310	161,2
Гіпсовий камінь	т	140,00	0,040	5,6
Електроенергія	кВт·год	2,20	42,0	92,4
Виробнича собівартість	грн			1126,2
ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500P-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020	0,625	637,50
Доменний гран. шлак	т	520	0,167	95,19
Цеолітовий туф	т	300	0,096	24,00
Вапняк	т	130	0,072	9,36
Гіпсовий камінь	т	140	0,040	5,60
Електроенергія	кВт·год	2,20	44,0	96,8
Виробнича собівартість	грн			868,45

Собівартість 1 т портландцементу ПЦ II/A-III-500P-Н складає $C_1 = 1126,2$ грн. Собівартість 1 т композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500P-Н складає $C_2 = 868,45$ грн. Питомий економічний ефект при випуску композиційного портландцементу за рахунок використання природного цеоліту та вапняку складає 257,75 грн/т.

Фактичний економічний ефект від впровадження промислових партій четвертинного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю складає:

$$E=(1126,2 - 868,45) \cdot 600 = 154,65 \text{ тис. грн.}$$

Таким чином, використання бетонних сумішей з комплексними модифікаторами на основі цеолітвмісних портландцементів забезпечує одержання бетонів з покращеними будівельно-технічними властивостями. При цьому створюється можливість підвищення рухомості бетонних сумішей до литої консистенції та інтенсифікації тверднення бетону при зведенні монолітних конструкцій, що сприяє збільшенню оборотності опалубки.

Висновки до розділу

1. Розроблені склади технологічно оптимізованих четвертинних мульти-модальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/В-М (клінкер-фактор - 65%) та експериментально підтверджено технічні та економічні переваги даних композиційних портландцементів порівняно із змішаними портландцементами.

2. За результатами досліджень розроблено проект технічних умов (ТУ У 23.5-02071010-173:2017) "Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю" і на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» за технологією роздільного помелу проведено випуск дослідної партії мульти-модального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К (Ш-П-В)-500Р-Н в кількості 600 т. Порівняно з портландцементом ПЦ II/А-Ш-500Р-Н економічна ефективність складає 257,75 грн/т, фактичний економічний ефект - 154,65 тис. грн. Укладено ліцензійний договір з ПрАТ

"Івано-Франківськцемент" на передачу патенту України №102599 на корисну модель.

3. За технологією сумісного помелу портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, природного цеоліту, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2x13,0 м з сепаратором фірми "Cristian Pfeiffer" на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» здійснено випуск промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010 в кількості 700,0 тис. т та встановлена відповідність їх фізико-механічних характеристик вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 "Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови".

4. Проведеними дослідженнями при випуску товарного бетону на ДП „Спецзалізобетон” ПрАТ „Івано-Франківськцемент” показано, що при використанні модифікованих високорухливих бетонних сумішей на основі ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва і вкладання складає 75...100 грн на 1 м³ бетону. Розроблені склади модифікованих бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н характеризуються покращеними експлуатаційними характеристиками, а саме з підвищеною сульфатостійкістю ($K_c=1,17$), водонепроникністю W18, морозостійкістю F200.

5. Теоретичні положення дисертаційної роботи та результати експериментальних досліджень і промислового впровадження використовуються в навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка» при викладанні дисциплін "Сучасні будівельні матеріали та методи досліджень", «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів» для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» (Додаток І).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено наукове завдання з розроблення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступне:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання ефективних бетонів з раціональним використанням матеріальних і енергетичних ресурсів та зменшенням негативного впливу на навколишнє середовище за рахунок розроблення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ П/В-М 42,5R з пониженим до 65% клінкер-фактором, що досягається за рахунок синергетичного поєднання основних складників, оптимізації їх гранулометричного складу та модифікування суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу.

2. Досліджено розподіл гранулометричного складу частинок і величини міжфазної поверхні ЦЗМ різного генезису та показано, що тонкомелені цеоліт та вапняк характеризуються бімодальним розподілом частинок за об'ємом, тонкі фракції яких в межах до 10,0 мкм містять 39 та 32 об.% відповідно, а для ПЦ I-500P та ГДШ проявляються ультрадисперсні фракції 0,15...1,0 мкм та 0,3...1,0 мкм із вмістом 5,85 та 2,91 об.%. На основі розрахунку диференційних коефіцієнтів поверхневої активності K_{isa} встановлено, що ПЦ I-500P та ГДШ характеризуються бімодальним розподілом частинок за міжфазною поверхнею. Для ПЦ I-500P максимальне значення $K_{isa} = 4,5 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ відповідає 0,32 мкм; для ГДШ максимум $K_{isa} = 5,1 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ - при 0,9 мкм. Для ультрадисперсних цеоліту та вапняку максимум K_{isa} складає відповідно 5,32 та 5,93 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ для частинок розміром 1,5 та 2,0 мкм. Високий рівень вільної поверхневої енергії ЦЗМ визначає їх реакційно-хімічну активність та синтез ранньої міцності.

3. Дослідженнями ЦЗМ встановлено, що найвищою водопотребою характеризується цеоліт (55%), найнижчим показником - ГДШ (19%) і вапняк (24%). При цьому коефіцієнт водовідділення для цеоліту є найменший і складає 2%, тоді як для ГДШ – 45,5%. Для ультрадисперсного цеоліту з розміром зерен до 50 мкм ($S_{\text{пит}}=1200 \text{ м}^2/\text{кг}$) проявляється найвища пуцоланова активність (187 мг/г), що перевищує показник для високодисперсного цеоліту з розмірами зерен до 115 мкм ($S_{\text{пит}}=600 \text{ м}^2/\text{кг}$) в 1,5 рази, відповідно для ГДШ ($S_{\text{пит}}=400 \text{ м}^2/\text{кг}$) та золи-винесення ($S_{\text{пит}}=330 \text{ м}^2/\text{кг}$) поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується в 2,7 та 7,0 разів. Коефіцієнт пуцоланової активності ($K_{\text{п90}}$) ультрадисперсного цеоліту згідно з EN 450-1:2009 становить 1,05.

4. За результатами експериментально-статистичного моделювання оптимізовано вміст основних складників (17,5 мас.% ГДШ, 10,0 мас.% цеоліту та 7,5 мас.% вапняку), що забезпечує одержання мультимодального композиційного портландцементу ($S_{\text{пит}}=430 \text{ м}^2/\text{кг}$) з підвищеною ранньою ($R_{\text{c2}}=30,7 \text{ МПа}$) та стандартною ($R_{\text{c28}}=52,8 \text{ МПа}$) міцностями типу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н. При випробуванні згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 четвертинний мультимодальний композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю, низькою теплотою гідратації ідентифікується так: ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ П/В-М (S-P-L) 42,5 R– LH.

5. Високі показники ранньої міцності мультимодальних композиційних портландцементів типу СЕМ П/В-М визначаються наявністю нано- та ультрадисперсних частинок розміром 0,1...5,0 мкм, які характеризуються високими значеннями "надлишкової поверхневої енергії", при цьому поєднання бімодального розподілу частинок складників зумовлює оптимізацію упаковки системи, початкову її щільність, ефекти синергетичного підсилення гідралічних властивостей ГДШ в поєднанні з цеолітом, ранню пуцоланову реакцію мінеральних добавок з кальцієм гідроксидом, що призводить до утворення додаткових продуктів гідратації в неклінкерній частині цементної матриці.

6. Вивчено вплив полікарбоксилатного модифікатора РСЕ на властивості бетонних сумішей і важких бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н та встановлена оптимальна область введення добавки РСЕ (0,75...1,25 мас.%) при витратах цементу 300...400 кг/м³. Розроблено склади ефективних модифікованих бетонів класів С20/25...С32/40 і за оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,32...0,35$ показано, що дані бетони характеризуються середнім наростанням міцності. Досліджено основні показники технологічності, конструктивності та призначення модифікованого бетону (Ц=400 кг/м³) і показано, що для бетонної суміші марки за осадкою конуса S4 (ОК=170 мм) середня густина складає 2420 кг/м³, об'єм втягнутого повітря – 2,5%; показники водовідділення (0,6%) та розчиновідділення (1,0 %) відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000 щодо розшаровуваності. Для модифікованого бетону класу С32/40 призмova міцність $f_{c, prism}=48,5$ МПа, модуль пружності $E_{cm}=30,5$ ГПа, коефіцієнт Пуасона $\nu=0,17$; водонепроникність складає W18, морозостійкість - F300, корозійна стійкість в умовах сульфатного середовища ($K_c=1,17$).

7. Показана доцільність введення комплексної добавки 0,6 мас.% ЛСТ та 0,75 мас.% РСЕ для одержання товарних бетонних сумішей (клас розпливу SF3) на основі ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н з подовженим терміном легковкладальності. Встановлена можливість використання мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н в технології самоущільнювальних бетонів. Комплексний модифікатор прискорюючої та протиморозної дії Glenium ACE 430 + Pozzolit 501 забезпечує одержання швидкотверднучих бетонів ($f_{cm2}=31,5$ МПа, $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,58$), які характеризуються також прискореним твердненням в умовах знакозмінних та від'ємних (до -10°C) температур.

8. На ПрАТ "Івано-Франківськцемент" здійснено випуск промислових партій четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В). Виготовлено 700 тис. тонн композиційного

портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н, при цьому питомий та фактичний економічний ефекти складають 68,1 грн/т та 47670 тис. грн. За технологією роздільного помелу проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портланд-цементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н в кількості 600 т; економічна ефективність складає 257,75 грн/т, фактичний економічний ефект - 154,65 тис. грн. При випуску товарного бетону на ДП „Спецзалізобетон” ПрАТ „Івано-Франківськцемент” ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва і вкладання складає 75...100 грн на 1 м³ бетону.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бабіч М. Європейські стандарти на цемент: практика впровадження / М. Бабіч, Р. Рунова, Л. Кріпка; АВЦУ "Укрцемент". – Х.: ПП "Юнісофт", 2016. – 72 с.
2. Баженов Ю. М. Современная технология бетона / Ю. М. Баженов // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка; Науково-технічний збірник. – К.: Товариство "Знання" України, 2010. – Вип. 36. – С. 10-17.
3. Батраков В. Г. Теория и перспективные направления развития работ в области модифицирования цементных систем / В. Г. Батраков // Цемент и его применение. - 1999. - № 5, 6. – С. 14-19.
4. 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.
5. Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд / З. Я. Бліхарський. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2008. - 108 с.
6. Будівельне матеріалознавство: Цементи, бетони і розчини / Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, О.М. Бордюженко, Ю.В. Гарніцький, В.В. Житковський. – Рівне: НУВГП, 2007. - 226 с.
7. Будівельне матеріалознавство / [П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, В.Б. Барановський, М.П. Безсмертний, М.О. Кочевих та ін.]; під ред. П.В. Кривенка. – К.: ТОВ УВПК "Ексоб", 2010. – 704 с.
8. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. - М.: Высш. шк., 1973. - 500 с.
9. Вплив активних мінеральних додатків на властивості композиційних цементів / Х.С. Соболев, Т.Є. Марків, М.А. Саницький, Г.В. Когуч // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Хімія та хімічна технологія". – 2003. – № 755. - С. 274-278.

10. В'язучі речовини: підручник / [Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л.]. – К.: Основа, 2012. – 448 с.
11. Выровой В. Н., Дорофеев В. С., Суханов С. Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства. Одесса: ГЕС, 2010. 169 с.
12. Гевьюк І. Н. Модернизация производства и лаборатории на ПАО «Ивано-Франковскцемент» / И. Н. Гевьюк // Цемент и его применение. – 2012. - №1. – С. 142-145. ISSN
13. 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. – Рівне, 2015. – Вип. 31. – С. 149-156.
14. Гергичны З. Новые цементы и технологии производства альтернативных в'язучих/ З. Гергичны//Цемент и его применение. –2013.– №2.–С. 40-45.
15. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. - М.: Выс. шк., 1981. - 335 с.
16. Гоц В. І. Бетони і будівельні розчини: підручник / В. І. Гоц, В. В. Павлюк, П. С. Шилук. – К. : Основа, 2016. – 568 с.
17. Гоц В. І. Ефективні будівельні матеріали та вироби на основі активованих паливних зол і шлаків : автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.23.05. / В. І. Гоц. Київський національний ун-т будівництва і архітектури – К., 2009. – 36 с.
18. Дворкін Л. Й. Розв'язання будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту / Л. Й. Дворкін, О. Л. Дворкін, В. В. Житковський– Рівне : НУВГП, 2011. – 174 с.
19. Дворкін Л. Й. Випробування бетонів і будівельних розчинів. Проектування їх складів: навчальний посібник / Л. Й. Дворкін, В. І. Гоц, О. Л. Дворкін // К.: Основа, 2014. – 304 с.
20. Деревянко В. Н. Определение эффективности добавок пластификаторов отечественного производства / В.Н. Деревянко, Л.В. Скидан, Али М.Н.

Салах // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2007. - №11. – С. 28-35.

21. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови. - ДСТУ Б В.2.7-128:2006. – [Чинний від 2006-03-07]. - К.: Мінбуд України, 2006. - 25 с.
22. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови. - ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001, NEQ). – [Чинний від 2008-26-12]. - К.: Мінрегіонбуд України, 2008. - 93 с.
23. Добавки для цементів. Класифікація. - ДСТУ Б В.2.7-274:2011 (ГОСТ 24640-91, MOD). – [Чинний від 2011-30-12]. - К.: Мінрегіонбуд України, 2011. - 25 с.
24. Ефективні технології бетонів та розчинів із застосуванням техногенної сировини / Л.Й. Дворкін, В.В. Житковський, В.В. Марчук, Ю.О. Степасюк, М.М. Скрипник // монограф. – Рівне : НУВГП, 2017. – 424 с.
25. Заяц М. Гидратация композиционного портландцемента с повышенным содержанием известняка и шлака / М. Заяц, М. Бен Хаха // Цемент и его применение. – 2014. - №5. – С. 48-52.
26. Здоров А.І. Композиційні цементы, як шлях енергозбереження в будівельному комплексі / А.І. Здоров // Бетон і залізобетон в сучасному будівництві: актуальні питання виробництва та застосування. – К., 2006. – С. 103-106.
27. Злобин И.А. Влияние способа механического воздействия на геометрическую форму и характер поверхности частиц цемента / И.А. Злобин, О.С. Мандрикова, И.Н. Борисов // Цемент и его применение, 2013. - №2. – С.124 – 128.
28. Коваль С.В. Моделирование и оптимизация состава и свойств модифицированных бетонов [Текст]. Одесса : Астропринт, 2012. 424 с.
29. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / [А. Н. Плугин, А. А. Плугин, Л. В. Трикоз та ін.]. – Київ, 2011. – 333 с. – (Наукова думка). – (1).

30. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво / Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, М. А. Саницький [та ін.]. – К. : УВПК „ЕксОб”, 2008. – 360 с.
31. Концепція реалізації державної політики у сфері зміни клімату на період до 2030 року; Розпорядження Каб. Мін. України від 07.12.2016 № 932.
32. Кривенко П.В. Прогнозная оценка надежности и долговечности цементного камня / П.В. Кривенко // Будівельні матеріали та вироби. – 2003. – № 5. – С. 13-15.
33. 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.
34. Кропивницька Т.П. Пластифіковані композиційні цемента з карбонатними наповнювачами / Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, І.М. Гев`юк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Збірник наукових праць. – Рівне, 2013. – Вип. 25. – С. 97-102.
35. Кропивницька Т.П. Технологія та виготовлення малоенерговмісних мультимодальних композиційних цементів // Т.П. Кропивницька, І.М. Гев`юк // III Всеукраїнська науково-технічна конференція "Сучасні тенденції розвитку і виробництва сучасних силікатних матеріалів", 2016. - С. 95-97.
36. Круць Т.М. Портландцемент композиційний з підвищеним вмістом лужних оксидів та волокнистоцементні вироби на його основі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.23.05 / Т.М. Круць. Національний ун-т «Львівська політехніка». – Львів, 2012. – 21 с.
37. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. - М.: Высш.шк., 1989. - 384 с.

38. Марків Т.Є. Золомісні композиційні цементи, модифіковані поліфункціональними додатками: автореф. дис. к-та техн. наук: 05.17.11. / Т. Є. Марків; НУ «Львівська політехніка». – Львів, 2004. – 18 с.
39. Марчук В. В. Ефективні бетони та розчини на основі золівмісних композиційних цементів з добавками поліфункціональних модифікаторів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.05 / В. В. Марчук – Рівне, 2014. – 21 с.
40. Мазурак Т.А Наномодифіковані портландцементні композиції та швидкотверднучі бетони на їх основі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук за спец. 05.23.05 / Т. А. Мазурак. Національний ун-т «Львівська політехніка». – Львів, 2017. – 21с.
41. Механоактивация в технологии бетонов / В. Н. Выровой, И. В. Барабаш, А. В. Дорофеев, И. Н. Бабий [и др.]. – Одесса : ОГАСА, 2014. – 148 с.
42. Мюллер Х. Характеристики композиционных цементов / Х. Мюллер // Cement International. - Киев, 2008. - № 1. – С. 44-56.
43. Мюллер К. Рост прочности и долговечность цементов с повышенным содержанием известняка / К. Мюллер, С. Пальм // Цемент и его применение. - 2013. – №2. - С. 36 – 39.
44. Овчаренко Г.И. Цеолиты в строительных материалах / Г.И. Овчаренко, В.Л. Свиридов // Барнаул, Изд-воАлтГТУ, 1996. – 88 с.
45. Пальм С. Прогнозирование долговечности бетона на основании степени гидратации / С. Пальм, А. Вольтер // Цемент и его применение. - 2017. – №4. - С. 114 – 117.
46. Пат. 102599 Україна, МПК С04В 28/00. Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, Р.М. Котів, М.В. Котів, І.М. Гев'юк, М.М. Гоголь; заявл. 27.04.2015. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'яжучі матеріали. - К.: Вища шк., 1995. - 416 с.
47. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'яжучі матеріали. - К.: Вища шк., 1995. - 416 с.

48. Петрук М.П. Портландцементи, активізовані полімінеральними та хімічними додатками: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.11 / Державний університет „Львівська політехніка”. – Львів, 1997. – 17 с.
49. Плугин А. Н. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций / А. Н. Плугин, А. А. Плугин // Строительные материалы. – 2007. – № 7. – С. 68-71.
50. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості / Т.М. Круць, І.М. Гев`юк М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька // Будівельні матеріали та вироби. - 2015. – № 3-4. – С. 16-19.
51. Пушкарьова К. К. Швидкотверднучі композиційні в'язучі речовини, модифіковані комплексною добавкою сульфатно-карбонатного складу / К. К. Пушкарьова, І. М. Павлюк // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 33. – С. 36–40.
52. Пушкарева Е.К. Гидроизоляционные покрытия проникающего действия на основе шлакосодержащих цементов, модифицированных природными цеолитами / Е.К. Пушкарева, М.В. Суханевич, Е.В. Бондарь // Восточно-Европ. журн. передовых технологий. -2014.-№ 3/6.- С.57-62.
53. Ремарк В. Применение цементов с несколькими основными компонентами при производстве элементов сборных железобетонных конструкций / В. Ремарк, П. Лихс // Цемент и его применение, 2013. – №2. - С. 46-51.
54. Рунова Р.Ф. Основы технологии силикатных материалов контактно-конденсационного твердения: Автореф. дис... докт. техн. наук: 05.17.11 / Киевский политехнический институт. – Киев, 1987. – 33 с.
55. Рунова Р. Ф. Аналіз ефективності використання в'язучих із мінеральними добавками в бетонних масивах / Р. Ф. Рунова, О В. Прянішніков // Будівництво України. – 2008. – №2. – С.18–21.
56. Рунова Р. Ф., Руденко И. И., Троян В. В. Анализ факторов, определяющих свойства товарных бетонных смесей. Товарный бетон.

Новые возможности в строительных технологиях: I Междунар. науч.-практ. конф. Харьков, 2008. С. 16–43.

57. Саницький М. А. Модифіковані композиційні цементы / М. А. Саницький, Х. С. Соболю, Т. Є. Марків–Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2010.–132 с.
58. Смешанные цементы на основе природных цеолитов / А. А. Пащенко, Ю. И. Тарасевич, А. Г. Лысюк, А. И. Пинчук - Цемент. - 1988. - № 3. - С.12-13.
59. Соболю Х. С. Модифіковані композиційні цементы з додатками поліфункціональної дії : автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.17.11. / Х. С. Соболю; НУ «Львівська політехніка». – Львів, 2006. – 31 с.
60. Солодкий С.Й. Тріщиностійкість бетонів на модифікованих цементах / С.Й. Солодкий. - Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2008. – 144 с.
61. Структурутворення та міцність модифікованих мультимодальних композиційних цементів / М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька, І.І. Кіракевич, Б.Г. Русин // Вісник ОДАБА., 2013. – Вип. № 52. - С. 230-237.
62. Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови. – ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ). – [Чинний від 2010-04-01]. – К. : Мінрегіонбуд України, 2010. –109 с. (Національний стандарт України).
63. Суханов В.Г. Структура материала в структуре конструкции / В.Г. Суханов, В.Н. Выровой, О.А. Коробко // Монография – Одесса: «ПОЛИГРАФ», 2016. – 244 с.
64. Тимашев В.В. Свойства цементов с карбонатными добавками / В.В. Тимашев, В.М. Колбасов // Цемент. – 1981. - № 10. – С. 10-12.
65. Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор – М.: Мир, 1996. – 560 с.
66. Теория цемента / [А.А. Пащенко, Е.А. Мясникова, М.А. Саницкий и др.]; под ред. А.А. Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. – 169 с.
67. Токарчук В.В. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного походження / В.В. Токарчук, В.Ю.

- Сокольников, В.А. Свідерський // East European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – 3/11(75). – С. 9-14.
68. Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах. Харьков: ХНАДУ, 2014. 152 с.
69. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів: навчальний посібник.- ТОВ «Видавництво» «Аспект-Поліграф», 2010. – 228с.
70. Ушеров-Маршак А.В. Тенденции технологии бетона / А.В. Ушеров-Маршак // Будівельні конструкції: міжвідомчий наук.-техн збірник. – К.: НДІБК, 2002. – Вип. 56. – С. 9-14.
71. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон / А. Ушеров-Маршак, З. Гергични, Я. Малолепши. – Х.: Колорит, 2004. – 159 с.
72. Фаликман В. Р. Поликарбоксилаты: вчера, сегодня, завтра. IX Междунар. науч.-практ. конф. Запорожье: Будиндустрия ЛТД, 2008. С. 72-76.
73. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / [Шпынова Л.Г., Чих В.И., Саницкий М.А., Соболев Х.С., Мельник С.К.]. – Львов: Вища школа, 1981. - 160 с.
74. Циммер Д. Влияние добавок, вводимых при измельчении шлака, на раннюю прочность и гидратацию шлакопортландцемента / Д. Циммер, К. Дроль, М. Пауль // Цемент и его применение, 2016. – №5. - С. 74-79
75. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. – ДСТУ Б В.2.7-46:2010. – [Чинний від 2011-09-01]. – К. : Мінрегіонбуд України, 2011. – 14 с. (Національний стандарт України).
76. Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів. - ДСТУ Б EN 197-1:2015 (EN 197-1:2011, IDT). - К.: Мінрегіон України, 2016. - 53 с.
77. Шейнич Л.А. Процессы саморганизации структуры строительных композитов/Л.А.Шейнич, Е.К.Пушкарева –К.: Гамма-принт, 2009.–153 с.

78. Шнайдер М. Экономические и технические преимущества композиционных цементов / М. Шнайдер, З. Бецнер // Цемент и его применение, 2016. – С. 36-39.
79. Шнайдер М. Прошлое и будущее европейской стандартизации цемента. / М. Шнайдер, З. Бецнер // Цемент и его применение, 2016. – №5. - С. 32-37.
80. Штарк Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, В. Бернд; пер. с нем. А. Тулаганова под ред. П. Кривенко. – К.: Оранта, 2004. – 301 с.
81. Штарк Й. Цемент и известь / Й. Штарк, В. Бернд; пер. с нем. А. Тулаганова под ред. П. Кривенко. – К.: Оранта, 2008. – 480 с.
82. Щебінь та гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій та робіт. Технічні умови. – ДСТУ Б В.2.7-75-98. - [Чинний від 1999-01-01]. – К. : Державний комітет будівництва, архітектури та житлової політики України, 1999. – 28 с.
83. Щелочные цементы / П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницкий, И.И. Руденко. – Київ: “Основа”, 2015. – 448 с.
84. Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation / П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, І.І. Руденко, В.В. Скорик, В.В. Омельчук // Східно-Європейський журнал передових технологій. –2017. – №4/6(88). – С. 35 – 41.
85. Ahmadi B. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material / B. Ahmadi, M. Shekarchi // Cem. Concr. Comp., 2010. - № 32. - P. 134–141.
86. A study of the effects of partial replacement of clinker by limestone in the cement manufacture / M. Beddar, A. Meddah, M. Boubakria, N. Haddad // Cement, Wapno, Beton, 2014. - №3. – P. 185-193.
87. Binici H. The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP) / H.Binici. Powder Technology, 2007. – 177. - P. 140-147.

88. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski // Gorazdze cement. Opole, 2002. – 191 s.
89. Chludzynski S., Garbacik A. Cementy wieloskladnokowe w budownictwie. SPC, Krakow, 2008. – 125 s.
90. Chaturvedi S. K. Performance of multi blend cement containing fly ash, granulated blast furnace slag and limestone / S. K. Chaturvedi, A. K. Sahu // International Journal of GEOMATE. – 2017. - Vol. 12. - № 29. - P. 38-45.
91. Composite cement, modified by chemical admixtures / M. Sanytsky, T. Markiv, T. Kropyvnytska, U. Novytsky // 10th-scientific Conference Rzeszow-Lviv-Kosice State of art, trends of development and challenges in civil engineering. - Kosice (Slovakia), 2005. – P. 102-107.
92. Composite cements for energy-saving concrete technologies / M. Sanytsky, Kh. Sobol, T. Markiv, W. Bialczak // «Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym»–Czestochowa, 2004.– P. 373–377.
93. Dipayan Jana. A new look to an old pozzolan: clinoptilolite – a promising pozzolan in concrete / Jana Dipayan // Proceedings of the twenty-ninth conference on cement microscopy quebec city, PQ, Canada, 2007.
94. 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, Czech Republic, June 19–22, 2017. - P.42-44.
95. 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.
96. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction / R. Snellings, G. Mertens, Ö. Cizer, J. Elsen // Cement and Concrete Research, 2010. – Vol. 40. – P. 1704-1713.

97. 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.: Tagungsbericht. - Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2014. – P. 203-210.
98. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete / K. Yang, Y. Jung, M. Cho, S. Tae // Journal of Cleaner Production. – 2015. – Vol. 103. – P. 774-783.
99. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PEC compatibility with silica fume / J. Plank, C. Schroeﬂ, M. Gruber, N. Lesti, R. Sieber // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2009. - Vol. 7. - No 1. – P. 5-12.
100. Ferraris C.F. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete / C.F. Ferraris, K.H. Obla, R. Hill // Cement and Concrete Research. – 2001. – Vol. 31, № 5. – P. 633-642.
101. Gardeik H.O. Sustainability and cement manufacture / VDZ CONGRESS 2002. Sustainability and cement production. – 2002. – P. 472-487.
102. Giergiczny Z. Synergic effect of non-clinker constituents in portland composite cements / Z. Giergiczny, et al. // In: XIII ICCI International congress on the chemistry of cement, Madrid. - 2011. - P. 49.
103. Giergiczny Z. Cement z dodatkiem kamienia wapiennego CEM II/A,B-LL – właściwości i możliwości zastosowania w budownictwie / Z. Giergiczny, M. Sokołowski // Budown., Technolog., Architektura, 2008.- № 3.–P.54-57.
104. Grabiec A.M. Study of compatibility of cement – superplasticizer assisted by multicriteria statistical optimization / A.M. Grabiec, Z. Piasta // Materials Processing Technology. – 2004. – Vol. 152. – P. 197-203.
105. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder / A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Zajac // Cement Concrete Composites, 2014. – Vol. 55. – P. 374-382.

106. Hydration of multicomponent composite cement / K. Mukesh, S.K. Singh, N.P. Singh, N.B. Singh // *Construction and Building Materials*. - 2012. – Vol. 36. – P. 681–686.
107. Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin // K. Vance, M. Aguayo, T. Oey, G. Sant, N. Neithalath // *Cement and Concrete Composites*, 2013. – Vol. 39. – P. 93- 103.
108. Israel P. Production of CEM II/B cements with optimized properties / D. Israel, P. Boos, T. Neumann , F. Wanzura // *Cement International*. – 2013. – № 1. – S. 55-60.
109. Ikotun B.D. Strength and durability effect of modified zeolite additive on concrete properties / B.D. Ikotun, S. Ekolu // *Construction and Building Materials*. - 2010. – Vol. 24. – P. 749–757.
110. Jamrozy Ż. *Beton i jego technologie*. – Warszawa : Wydawnictwo naukowe pwn, 2000. - 486 s.
111. Karakurt C., Topcu I.B. Effect of Blended Cements Produced with Natural Zeolite and Industrial By-Products on Alkali-Silica Reaction and Sulfate Resistance of Concrete / C. Karakurt, I.B. Topcu // *Construction and Building Materials*. - 2011. – Vol. 25. – P. 1789-1795.
112. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry* / W. Kurdowski // - Springer. – 2014. – 699 s.
113. Kuterasińska J. New types of low-carbon cements with reduced Portland clinker content as a result of ecological actions of cement industry towards sustainable development / J. Kuterasińska, A. Krol // *Economic and Environmental Studies*. – 2016. – Vol. 16. – No. 3 (39/2016) – P. 403-419.
114. Limbachiya M. Suitability of BS EN 197-1 CEM II and CEM V cement for production of low carbon concrete / M. Limbachiya, S. C. Bostanci, H. Kew // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 71. – P. 397-405.

115. Liu Shuhua. Effect of Limestone Powder on Microstructure of Concrete / Liu Shuhua, Yan Peiyu // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. – 2010, April – 25 (2). – P. 328 - 331.
116. Lothenbach B. Supplementary cementitious materials / B. Lothenbach, K. Scrivener, R. Hooton / Cement and Concrete Research. - 2011. – №. 41. – Vol. 3. – P. 217-229
117. Locher Friedrich W. Cement – Principles of production and use. Verlag Bau+Technic GmbH, 2006. – 536 p.
118. Ludwig H.-M. Influence of process technology on the manufacture of market-oriented cements. VDZ congress, 2002. – P. 2-24.
119. Ludwig H.-M. Future cements and their properties / H.-M. Ludwig / Cement International. Verlag Bau + Technik GmbH, 2012. – N 4. – P. 81-89.
120. Neville A.M. Właściwości betonu / A.M. Neville. – Kraków: Polski Cement Sp.z o.o., 2000. – 874 s.
121. Optimization of multi-component cements containing cement clinker, slag, V-fly ash, limestone / M. Muller, H-M. Ludvig, M. Ben Haha, M. Zajac // 19th Internationale Baustofftagung (IBAUSIL 19), Weimar, 2015, Band 1. – P. 449-456.
122. Owsiak Z. The reduction of expansion of mortars produced from reactive aggregate by the clinoptilolite addition / Z. Owsiak, P. Czapik // Cement, Wapno, Beton, 2014. - № 19(3). – P. 152-157.
123. Palm S. Strength development of multi-composite cements with optimized void filling / S. Palm, A. Wolter // Cement International. – 2012. – № 1. – S. 63-67.
124. Pawluk T. Laserowy analizator uziarnienia / T. Pawluk, Z. Adamczyk, W. Paprotny // Cement, wapno, beton. – 2000. - № 4. – S. 143-145.
125. Piechowka M. Wpływ kamienia wapiennego na właściwości reologiczne zaczynu cementowego / M. Piechowka, Z. Giergiczny // Budownictwo technologie, architektura. Polski Cement, 2011. – № 1(53). – P. 58-63.

126. Pichniarczyk P. Cementy z dodatkiem wapienia / P. Pichniarczyk // Polski cement. Bud. Techn. Archit. – 2010. - № 4(52). – P. 62-75.
127. Plank J. Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future? 19 Internationale Baustofftagung. –Bauhaus-Universitat Weimar, 2015.- Band 2. - P. 11–17.
128. Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, T. Kruts, I. Geviuk // 19. Ibausil. – Weimar, 2015. – Band 2. – P. 423-430.
129. Production and properties of CEM II/B-M portland composite cements / S. Lindner, H.-M. Ludwig, H. Muller, H.-J. Wachtler // VDZ congress, 2002. – P. 37-41.
130. Portland-limestone cement and portland-composite cement (“green cement”) – properties and applicability for concrete production // I. Dorazilová, L. Bodnarová, R. Hela, J. Válek // 18. ibausil. – Weimar, 2015. – P. 117-122.
131. Sanytsky M. Multimodal composite Portlandcements, 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.
132. Smrčková E. Basic characteristics of green cements of CEM V/A and V/B kind // E. Smrčková¹, M. Vačuvčík, I. Janotka // Advanced Materials Research. – 2014. - Vol. 897. – P. 196-199.
133. Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cementitious Materials / M. Sanytsky, T. Kruts, T. Kropyvnytska, B. Rusyn // 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China. – 2015. – №1. – P. 265.
134. Shi C. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement / C. Shi, A. Fernández Jiménez, A. Palomo // Cement and Concrete Research. - 2011. - Vol. 41(7). – P. 750-763.

135. Schneider M. Sustainable cement production – present and future / M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio / *Cement and Concrete Research.*, 2011. – Vol. 41. – Issue: 7. – P. 642-650.
136. Schnejder M. Technology developments in the cement industry / M. Schnejder // *Cement International.* – 2015. – № 1. – P. 2-12.
137. Snellings R. Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials / R. Snellings // *RILEM Technical Letters.* – Vol. 1. – 2016. – P. 50 – 55.
138. Snellings R. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements / R. Snellings, A. Salze, K. L. Scrivener // *Cement and Concrete Research.* - 2014. – Vol. 64. – P. 89–98.
139. Sroda B. Potencjal przemysłu cementowego w redukcji emisji CO₂ / B. Sroda // *Budownictwo, technologie, architektura.* – 2017. – № 3/79. – P. 72-74.
140. Stark J. Nano- and microstructure of Portland cement paste / J. Stark, B. Möser // *International workshop.* – Essen (Germany), 2002. – P. 15-25.
141. Sustainable concretes containing supplementary cementitious materials / B. Rusyn, M. Sanytsky, J. Szymanska, I. Geviuk // *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym R. IX (9): Czstochowa, 2012.* - №1. - S. 95-102 .
142. *Technologia betonu* / J. Małolepszy, J. Deja, W. Brylicki, M. Gawlicki. – Kraków: Uczelniane wydawnictwa naukowo-dydaktyczne, 2000. – 326 s.
143. The role of cement in the 2050 low carbon economy. <http://www.cembureau.eu>.
144. Tkaczewska E. Metody badan aktywnosci pucolanowej dodatków mineralnych / E. Tkaczewska // *Materialy ceramiczne /Ceramic materials/*, 2011. - № 63 (3). – S. 536-541.
145. Wlasciwosci reologiczne cementow portlandzkich wieloskladnikowych z dodatkiem popiolow lotnych wapiennych /J. Golaszewski, A. Kostrzanowska, T. Ponikiewski – *Materialy budowlane*, 2012. – №5. – S.40 – 43.

146. Wolter A. Aktuelle entwicklungen von multikompositzementen und ihren hauptbestandteilen / A. Wolter, S. Palm // 18. ibausil, Weimar, Band 1, 2012. – P. 0001-0011.
147. The effect of limestone powder additions on strength and microstructure of fly ash blended cements / K. De. Weerd, H. Justnes, B. Lothenbach, M. Ben Haha // 13th Intern. Congr. on the Chemistry Cement, 2011. – P. 219.
148. Toutanji H. Effect of supplementary cementitious materials on the compressive strength and durability of short-term cured concrete / H. Toutanji, N. Delatte, S. Aggoun // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34. – p. 314-319.
149. Uzal B. Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure / B. Uzal, L. Turanli // Cement and Concrete Composites. - 2012. - Vol. 34. – P. 101-109.
150. Janotka I. Využitie ekocementov CEM V/ (A, B) druhu podľa EN 197-1 v konštrukčnom betóne / I. Janotka a. o. – 2012. – 154 p.
151. Janotka I. Properties and utilization of zeolite-blended Portland cements / I. Janotka, L. Krajci, M. Dzivak // Clay and Clay Minerals. – 2003. - Vol. 51(6) - P. 616-624.
152. Zach J. Possibilities of utilization of finely ground limestone for cement CEM II as substitution to blast furnace slag / J. Zach, V. Schorik, V. Petranek // 17. ibausil, Weimar, Band 2, 2009. – P. 117-122.

ДОДАТКИ

Додаток А

ДКПП 23.51.12

УКНД 91.100.10

ПОГОДЖЕНО

Голова правління

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



Круць М.Ф.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

Львів, вул. Чухрай



МУЛЬТИМОДАЛЬНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ З ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ

Технічні умови

ТУ У 23.5-02071010-173:2017

(проект)

Введено вперше
Без обмеження терміну дії

РОЗРОБЛЕНО

Завідувач кафедри будівельного виробництва
НУ «Львівська політехніка», керівник ВЛБМВ,
д.т.н., проф.

 Саницький М.А.

Відповідальний виконавець
к.т.н., доц. кафедри будівельного виробництва

 Кривницька Т.П.

Виконавець
Начальник лабораторії і ВТК ВВМ
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

 Гев'юк І.М.

ЗМІСТ

1. Сфера застосування	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Технічні вимоги.....	4
4. Вимоги безпеки та охорони довкілля, утилізація.....	8
5. Правила приймання.....	9
6. Методи контролювання.....	10
7. Пакування, маркування, транспортування та зберігання.....	10
8. Гарантії виробника.....	11

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови поширюються на мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю, що виготовляються на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу та цементозаміщуючих матеріалів (гранульований доменний шлак, цеолітовий туф, вапняк) оптимізованого речовинного та гранулометричного складів, призначені для виробництва товарного бетону при зведенні монолітних конструкцій у літній період, при виготовленні важких бетонів для підземного будівництва, спеціальних фундаментів (для запобігання корозії), наливних підлог та ін.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

ДСТУ Б В.2.7-44-96	Цементи. Відбір і підготовка проб
ДСТУ Б В.2.7-46:2010	Цементи загальнобудівельного призначення.
ДСТУ Б В.2.7-66-98	Цементи. Номенклатура показників якості
ДСТУ Б В.2.7-91-99	В'язучі мінеральні. Класифікація
ДСТУ Б В.2.7-104-2000	Камінь і щебінь гіпсові і гіпсоангідритові для виробництва в'язучих матеріалів. Технічні
ДСТУ Б В.2.7-185:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків
ДСТУ Б В.2.7-186:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Метод
ДСТУ Б В.2.7-187:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи
ДСТУ Б В.2.7-188:2009	Будівельні матеріали. Цементи. Методи
ДСТУ Б В.2.7-189:2009	Будівельні матеріали. Пісок стандартний для
ДСТУ Б В.2.7-274:2011	Добавки для цементів. Класифікація
ДСТУ Б В.2.7-281:2011	Цементи. Класифікація
ДСТУ Б EN 14216:2012	Цемент. Склад, технічні умови та критерії відповідності спеціальних цементів з низьким

ДСТУ Б CEN/TR 196-4:2009	Методи випробування цементу – Частина 4: Кількісне визначання складників
ДСТУ Б EN 196-1:2015	Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності
ДСТУ Б EN 196-3:2015	Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та
ДСТУ Б EN 196-5:2015	Методи випробування цементу. Частина 5. Визначення пуцоланічних властивостей
ДСТУ Б EN 196-7:2015	Методи випробування цементу. Частина 7. Методи відбору та підготовки проб цементу
ДСТУ Б EN 197-1:2015	Цементи. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів
ДСТУ 2296-93	Національний знак відповідності. Форма, розміри, технічні вимоги та правила
ДСТУ 2462-94	Сертифікація. Основні поняття. Терміни та
ДСТУ 2925-94	Якість продукції. Оцінювання якості. Терміни та
ДСТУ 3021-95	Випробування і контроль якості продукції.
ДСТУ 3413-96	Система сертифікації УкрСЕПРО. Порядок проведення сертифікації продукції
ДСТУ ISO 9000-2001	Системи управління якістю. Основні положення
ДБН В. 1.4-1.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних
ДБН В.1.4-2.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Радіаційний
ДБН Г. 1-4-95	Правила перевезення, складування та зберігання матеріалів, виробів, конструкцій і устаткування
EN ISO 7500-1	Металеві матеріали - Випробування статичних одноосьових машин - Частина 1: Машини для
ISO 3310-1	Сита для випробування - Технічні умови та випробування - Частина 1: Сита для
ДБН А.3.2-2-2009	Охорона праці і промислова безпека у

ДБН В.1.4-1.01-97	Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних
ДБН В.2.5-28-2006	Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне та штучне освітлення
ДСТУ Б А.3.2-12:2009	Система стандартизації безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги
ISO 2854:1976	Statistical interpretation of data - Techniques of estimation and tests relating to means and variances

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1. Загальні положення

3.1.1. Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю повинні виготовлятися за технологією роздільного помелу або змішування складників відповідно до вимог цих технічних умов і технологічними регламентами виробництва, затвердженими у встановленому порядку.

3.1.2. Для виробництва мультимодальних композиційних портландцементів використовують портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу, кальцій сульфат, активні цементозаміщуючі матеріали (гранульований доменний шлак, природний цеоліт) та карбонатний мікронаповнювач – вапняк, а також добавки, що застосовують для покращення процесу його помелу і/або транспортування.

3.2. Вимоги до складників

3.2.1. Цементозаміщуючі матеріали, кальцію сульфат та добавки, що використовують при виготовленні мультимодальних композиційних

портландцементів з високою ранньою міцністю, повинні відповідати вимогам діючих стандартів.

3.2.2. Для виготовлення мультимодальних композиційних портландцементів застосовують:

- портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу ДСТУ Б В.2.7-46;
- сульфат кальцію згідно з ДСТУ Б В.2.7-104-2000;
- гранульований доменний шлак згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 (EN 15167-1:2006);
- природний цеоліт згідно з ДСТУ Б 2.7-128:2006;
- вапняк згідно з ДСТУ Б EN 197-1 та ДСТУ Б В.2.7-128:2006
- триетаноламін (інтенсифікатор помелу).

3.2.3. Вапняк повинен відповідати вимогам щодо вмісту загального органічного вуглецю при випробуванні згідно з EN 13639: LL - не більше 0,20 мас.%, L – не більше 0,50 мас.%.

3.2.4. При виготовленні мультимодальних композиційних портландцементів дозування всіх складників ведеться за масою.

3.3. Класифікація і позначення

3.3.1. За речовинним складом мультимодальні композиційні портландцементи відносяться до типу II – портландцементи з цементозаміщуючими матеріалами від 6 до 35 % (СЕМ II/В) та портландцементи з цементозаміщуючими матеріалами від 36 до 50 % (СЕМ II/С), що відповідають вимогам ДСТУ Б EN 197-1:2015 та проекту EN 197-1.

3.2.2. За стандартною міцністю з нормуванням ранньої міцності на стиск через 2 доби мультимодальні композиційні портландцементи поділяють на класи з позначенням високої ранньої міцності 32,5R; 42,5R.

Таблиця 1 – Тип і склади мультимодальних композиційних портландцементів

Тип цементу	Найменування цементу	Умовна позначка	Речовинний склад цементу, у відсотках за масою ¹⁾				
			Основні компоненти				Додаткові компоненти
			Портландцементний клінкер	Гранульований доменний шлак	Пуцоланові матеріали	Вапняк	
К	S	P	L LL				
II	Мультимодальний композиційний портландцемент	МСЕМ II/ В-М	65-79	←————— 21-35 —————→		0-5	
	Мультимодальний композиційний портландцемент	МСЕМ II/ С-М	64-50	←————— 36-50 —————→		0-5	

3.2.3. Умовне позначення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю, які містять для типу СЕМ II/В сумарну масову частку гранульованого доменного шлаку (S), природної пуцолани (P) та вапняку (L) від 21 до 35 % і для типу СЕМ II/С сумарну масову частку гранульованого доменного шлаку (S) та вапняку (LL) від 36 до 50 % належать до класу міцності згідно з п.3.2.2:

МСЕМ II/В-М(S-P-L) 42,5R ТУ У 23.5-02071010-173:2017

МСЕМ II/С-М(S-LL) 32,5R ТУ У 23.5-02071010-173:2017

3.4. Вимоги до мультимодальних композиційних портландцементів

3.4.1. Сумарна масова частка цементозаміщуючих матеріалів в складах мультимодальних композиційних портландцементів не повинна перевищувати 35 мас. % (СЕМ II/В) та 50 мас. % (СЕМ II/С).

3.4.2. Фізико-механічні характеристики мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю повинні відповідати вимогам, наведеним у таблиці 2.

3.4.3. Мультимодальні композиційні портландцементи повинні витримувати випробування на рівномірність зміни об'єму кип'ятінням у воді зразків цементного тіста. При випробуванні згідно ДСТУ Б EN 196-3 розширення портландцементів не повинно перевищувати 10 мм.

Таблиця 2 - Фізико-механічні вимоги

Клас міцності	Початок тужавіння, хв	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб			Рівномірність зміни об'єму, мм
		Рання міцність		Стандартна міцність	
		2	7		
32,5 R	≥ 75	≥ 10	–	$\geq 32,5$ $\leq 52,5$	≤ 10
42,5 R	≥ 60	≥ 20	–	$\geq 42,5$ $\leq 62,5$	

3.4.4. За показниками втрати маси при прожарюванні, нерозчинного залишку, вмісту хлорид-іонів мультимодальні композиційні портландцементи повинні відповідати вимогам ДСТУ Б EN 197-1.

3.4.5. Замовник має право проводити контрольну перевірку вказаних характеристик на відповідність даним.

4. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ І ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗАЦІЯ

4.1. Портландцементний клінкер та цементозаміщуючі матеріали, що застосовують для виробництва мультимодальних композиційних портландцементів, відповідають IV класу згідно з класифікацією за ГОСТ 12.1.007. Цементний пил виявляє фіброгенну і шкіроподразнюючу дію.

4.2. У виробничих приміщеннях вміст цементного пилу не повинен перевищувати 6 мг/м^3 . Середньозмінний вміст пилу не повинен перевищувати величину гранично допустимої концентрації (ГДК).

4.3. Мультимодальні композиційні портландцементи за радіонуклідним складом і радіаційною безпекою повинні відповідати вимогам ДБН В.1.4-1.01. Радіаційний контроль виконують згідно з ДБН В. 1.4-2.01.

4.4. Працюючі, які виконують виробничі операції, що супроводжуються виділенням у повітряне середовище цементного пилу, повинні застосовувати засоби індивідуального захисту згідно з ДСТУ ГОСТ

12.4.041, спецодяг згідно з ГОСТ 27574 та ГОСТ 27575, спецвзуття – ДСТУ 3835, захистні окуляри - ГОСТ 12.4.013, засоби захисту органів дихання - ГОСТ 12.4.028 і ГОСТ 12.4.034.

4.5. Мікроклімат у виробничих приміщеннях повинен відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042.

4.6. Вантажно-розвантажувальні роботи повинні здійснюватись відповідно до вимог ДБН А.3.2-2 і ГОСТ 12.3.009. При проведенні цих робіт повинні виконуватись загальні вимоги захисту працюючих згідно з ГОСТ 12.4.011, а для захисту шкіри рук працюючих слід використовувати засоби індивідуального захисту за ГОСТ 12.4.010 і ГОСТ 12.4.068.

4.7. Для забезпечення охорони довкілля викиди в атмосферу шкідливих речовин (за наявності) не повинні перевищувати гранично-допустимих концентрацій (ГДК), що встановлені ДСП 201.

5. ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

5.1. Приймання мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проводять згідно ДСТУ Б В.2.7-112 виготовлювачем за результатом технічного контролю на виробництві.

5.2. Виготовлювач забезпечує проведення контролю всіх властивостей мультимодального композиційного портландцементу, що гарантуються, у визначені терміни і у встановлених обсягах за стандартними методиками.

5.3. Приймально-здавальні випробування включають випробування кожної партії мультимодального композиційного портландцементу за всіма показниками якості з мінімальною періодичністю згідно з ДСТУ Б В.2.7-46.

5.4. Кожна партія мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю (або частина її, що відвантажується одному споживачу) супроводжується документом про якість.

6. МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

6.1. Визначення фізико-механічних властивостей мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проводять згідно з ДСТУ Б EN 196-1, ДСТУ Б EN 196-3, ДСТУ Б EN 196-6.

6.2. Мінералогічний склад портландцементного клінкеру: вміст у ньому трикальцієвого силікату C_3S , двокальцієвого силікату C_2S , трикальцієвого алюмінату C_3A та чотирикальцієвого алюмофериту C_4AF розраховують за методом В.А. Кінда з попереднім визначенням його коефіцієнта насичення КН.

6.3. Хімічний аналіз портландцементів та цементозаміщуючих матеріалів здійснюють за ДСТУ Б В.2.7-202 та ДСТУ Б EN 196-2.

6.4. Речовинний склад мультимодальних портландцементів визначають згідно з ДСТУ Б SEN/TR 196-4 або за чинною нормативно-технічною документацією.

6.5. Наявність ознак хибного тужавіння перевіряють за галузевою інструкцією.

7. ПАКУВАННЯ, МАРКУВАННЯ, ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.1. Пакування мультимодальних композиційних портландцементів проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-112.

7.2. Маркування мультимодальних композиційних портландцементів в мішках виконують на лицевій стороні відповідно до ДСТУ Б EN 197-1 та ДСТУ Б В.2.7-281.

7.3. Транспортування та зберігання мультимодальних композиційних портландцементів проводять згідно ДСТУ Б В.2.7-112 з урахуванням ДБН Г.1-4. При завантаженні, транспортуванні та розвантаженні повинні бути прийняті заходи захисту від механічних пошкоджень.

7.4. Підприємство-виробник зобов'язане супроводжувати партію готової продукції документом, що засвідчує її якість.

8. ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

8.1. Підприємство-виробник гарантує відповідність цементу всім вимогам даних технічних умов та діючих стандартів при дотриманні правил його транспортування і зберігання: при поставці в тарі – протягом 45 діб після відвантаження; при поставці навалом – на момент одержання цементу споживачем, але не більше 45 діб після відвантаження.

8.2. Замовник за домовленістю з виготовлювачем може одержати додаткову, крім зазначеної в паспорті, інформацію про характеристику партії цементу, що відвантажується на його адресу.

Додаток Б

“ЗАТВЕРДЖУЮ”



А К Т

про випуск промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” директором з виробництва Маковійчуком М.В., начальником управління з якості Горпинком О.Ф., начальником лабораторії і ВТК Гевюк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П. складено даний акт в тому, що в період березень-листопад 2017 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” проведено випуск промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю загальнобудівельного призначення ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010 в кількості 700 тис. тонн.

Для виготовлення композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю використовувався клінкер нормованого мінералогічного складу, хімічний та мінералогічний склад якого наведений в табл. 1. В якості мінеральних добавок використані гранульований доменний шлак (ГДШ) Криворізького гірничо-металургійного комбінату "ArcelorMittal Кривий Ріг", цеолітовий туф Сокирницького родовища та карбонатний мікронаповнювач – вапняк Дубівецького родовища. Для визначення хімічного складу портландцементного клінкеру та цементнозаміщуючих матеріалів використовувався рентгено-флуоресцентний спектрометр типу ARL 9800 XP.

Таблиця 1

Хімічний і мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас.%								Мінералогічний склад, мас.%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66,69	21,34	5,12	3,99	0,78	0,09	0,92	0,87	60,82	14,62	6,76	12,32

Виробництво композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В) здійснювалось сумісним помолом портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку, природного цеоліту, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2x13,0 м з сепаратором фірми “Cristian Pfeiffer”, що працює за закритим циклом розмелювання. Мінеральні добавки вводились за допомогою дозатора коріолісового типу фірми “Schenck”. Витрата компонентів для виготовлення 1 т портландцементу ПЦ П/Б-К (Ш-П-В) складала: 625 кг клінкеру, 167 кг ГДШ, 96 кг цеолітовий туф, 56 кг вапняку, 40 кг гіпсового каменю.

Фізико-механічні випробування виготовленого композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К(Ш-П-В) проведені в центральній заводській лабораторії ПрАТ “Івано-Франківськцемент” на метрологічно повіреному обладнанні, результати яких наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ДСТУ Б В.2.7-46:2010 ПЦ П/Б-К (Ш-П-В)-400Р-Н.

Основні показники	Вимоги стандарту	Значення
Вміст мінеральних добавок (ГДШ, цеолітовий туф, вапняк), мас.%	21–35	35
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$, м ² /кг	-	360
Терміни тужавіння, хв:		
- початок	≥ 60	130
- кінець	≤ 600	190
Нормальна густина тіста, НГТ, %	-	29,8
Міцність на стиск, МПа		
- 2 доби	≥ 15,0	22,4
- 28 діб	≥ 40,0	45,2
Середня активність при пропарюванні, МПа	≥ 27,0	27,5
Група ефективності при пропарюванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	-	I
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	≤ 10,0	0
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
Вміст трикальцієвого алюмінату (C ₃ A) в клінкері, %	≤ 8,0	5,8-7,8

Радіаційна безпека – згідно НРБУ-97 цемент відповідає I класу і може використовуватись для всіх видів будівельних робіт без обмеження

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К (Ш-П-В)-400Р-Н вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 “Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови”.

Композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н використаний як універсальний цемент для широкого спектру будівельних робіт, зокрема виготовлення бетонів класів С 8/10...С 35/45, виробництва несучих конструкцій усіх видів будівництва, товарного бетону при зведенні монолітних конструкцій у літній період, ніздрюватих бетонів та дрібноштучних виробів, а також будівельних розчинів. Нормований мінералогічний склад цементу дає можливість застосовувати його для виготовлення монолітних великооб'ємних бетонних споруд, для будівництва доріг, поребриків, бордюрів, при виготовленні важких бетонів для підземного будівництва, спеціальних фундаментів.

Представники ПрАТ “Івано-Франківськцемент”

Директор з виробництва



Маковійчук М.В.

Начальник управління з якості



Горпинко О.Ф.

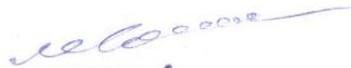
Начальник лабораторії і ВТК



Гев'юк І.М.

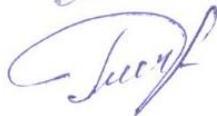
Представники Національного університету “Львівська політехніка”

д.т.н., професор



Саницький М.А.

к.т.н., доцент



Кропивницька Т.П.

Додаток В
“ЗАТВЕРДЖЕНО”



РОЗРАХУНОК

економічної ефективності впровадження промислових партій
композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю
ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010

Нова технологія базується на раціональному доборі речовинного складу четвертинного композиційного портландцементу за рахунок використання основних компонентів різної природи активності. При виконанні робіт по виготовленню промислових партій композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю було встановлено технологічну і економічну доцільність розробленого цементу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010, що дозволяє покращити будівельно-технічні та експлуатаційні властивості виробів на його основі, а також розширити область застосування.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю виконано у відповідності до “Інструкції по визначенню економічної ефективності використання в будівництві нової техніки, винаходів і рацпропозицій” СН 509-78 за формулою:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A$$

де E - економічний ефект від впровадження нової технології, грн;

C_1 , C_2 - собівартість виготовлення одиниці продукції по базовій та новій технології;

A – обсяг виробництва.

Собівартість промислових партій визначали, виходячи з діючих цін на матеріали станом на листопад 2017 р. Як базовий варіант використано ПЦ ІІ/Б-Ш-400.

Розрахунок собівартості композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К у порівнянні з портландцементом ПЦ II/Б-Ш наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Порівняльний розрахунок собівартості портландцементу (ПЦ II/Б-Ш-400) та композиційного портландцементу (ПЦ II/Б-К-400)

Назва матеріалів	Одиниці вимірювання	Вартість матеріалів, грн	Витрата матеріалів на 1 т	Вартість, грн
ПЦ II/Б-Ш-400Р-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020,00	0,650	663
Доменний гран. шлак	т	520,00	0,310	162,2
Гіпсовий камінь	т	140,00	0,040	5,6
Електроенергія	кВт·год	2,20	42,0	92,4
Виробнича собівартість	грн			923,1
ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020	0,625	637,50
Доменний гран. шлак	т	520	0,167	86,84
Цеолітовий туф	т	300	0,096	28,0
Вапняк	т	130	0,072	9,36
Гіпсовий камінь	т	140	0,040	5,60
Електроенергія	кВт·год	2,20	39,5	86,9
Виробнича собівартість	грн			855,0

Собівартість 1 т портландцементу ПЦ II/Б-Ш-400 складає $C_1 = 923,1$ грн.

Собівартість 1 т композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К-400 складає $C_2 = 855,0$ грн.

Питомий економічний ефект при випуску композиційного портландцементу за рахунок зниження вартості природного цеоліту та вапняку складає 68,1 грн/т.

Фактичний економічний ефект від впровадження промислових партій четвертинного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю складає:

$$E = (923,1 - 855,0) \cdot 700000 = 47670 \text{ тис. грн}$$

“УЗГОДЖЕНО”

Начальник відділу економічного аналізу

і прогнозу ПрАТ “Івано-Франківськцемент”

 Кулик О.М.

Начальник лабораторії і ВТК

 Гев'юк І.М.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Професор, д.т.н.

 Саницький М.А.

Доцент, к.т.н.

 Кропивницька Т.П.

Додаток Г

ПрАТ “Івано-Франківськцемент”
Івано-Франківська обл., Тисменицький р-н,
с.Ямниця, 77422
www.ifcem.if.ua labcem@ifcem.if.ua
тел. +380342 583745, факс +380342 583764



ДОВІДКА

При впровадженні науково-технічної розробки на виробничому обладнанні ПрАТ „Івано-Франківськцемент” за технологією роздільного помелу в жовтні 2017 р. випущено партію мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю, розробленого за участю начальника лабораторії і ВТК ПрАТ «Івано-Франківськцемент» Гев'юк Ірини Миколаївни під керівництвом д-ра техн. наук, професора, завідувача кафедри „Будівельне виробництво” Національного університету «Львівська політехніка» Саницького Мирослава Андрійовича.

Питомий економічний ефект при випуску мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю за рахунок використання природного цеоліту та вапняку складає 257,75 грн/т. Фактичний економічний ефект від впровадження промислових партій композиційного четвертинного портландцементу з високою ранньою міцністю складає 154,65 тис. грн з розрахунку на дослідну партію мультимодального композиційного портландцементу в кількості 600 т.

Акт впровадження та розрахунок економічної ефективності додається.

Довідка видана для оформлення документів дисертаційної роботи.

Голова правління

ПАТ „Івано-Франківськцемент”



Круць М.Ф.

Додаток Д



про випуск дослідної партії мультимодального композиційного
портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” директором з виробництва Маковійчуком М.В., начальником управління з якості Горпинком О.Ф., начальником лабораторії і ВТК Гев’юк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П. складено даний акт в тому, що в жовтні 2017 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010 в кількості 600 тонн.

Для виготовлення партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю використовувався клінкер нормованого мінералогічного складу, хімічний та мінералогічний склад якого наведений в табл. 1. В якості цементозаміщуючих матеріалів використані гранульований доменний шлак (ГДШ) Криворізького гірничо-металургійного комбінату "ArcelorMittal Кривий Ріг", цеолітовий туф Сокирницького родовища та карбонатний мікронаповнювач – вапняк Дубівецького родовища. Для визначення хімічного складу основних складників використовувався рентгено-флуоресцентний спектрометр типу ARL 9800 XP. Хімічні склади цементозаміщуючих матеріалів наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Хімічний і мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас.%								Мінералогічний склад, мас.%			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66,69	20,84	5,12	3,99	0,78	0,09	0,92	0,87	60,82	14,62	6,76	12,32

Таблиця 2

Хімічний склад цементозаміщуючих матеріалів

	Цементозаміщуючі матеріали, вміст оксидів, мас.%		
	ГДШ	Цеолітовий туф	Вапняк
CaO	44,14	1,63	54,40
SiO ₂	38,65	70,50	0,29
Al ₂ O ₃	7,53	12,65	0,40
Fe ₂ O ₃	0,60	3,05	0,11
MgO	6,01	0,18	0,40
K ₂ O	0,55	3,28	0,07
Na ₂ O	0,36	0,53	-
SO ₃	1,46	0,16	0,08
LOI	0,70	8,02	44,25
Si/Al	5,1	5,6	0,7

Виготовлення мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н здійснювалось за технологією роздільного помелу з сепараторами фірми “Cristian Pfeiffer” та наступним змішуванням компонентів. Портландцементний клінкер з добавкою гіпсового каменю розмелювався в кульовому млині 4,2x13,0 м ($S_{\text{пит}} = 350 \dots 380 \text{ м}^2/\text{кг}$), гранульований доменний шлак – у кульовому млині 2,6 x 13,0 м ($S_{\text{пит}} = 400 \dots 420 \text{ м}^2/\text{кг}$), цеолітовий туф та вапняк у млинах 3,2 x 8,5 м ($S_{\text{пит}} = 500 \dots 700 \text{ м}^2/\text{кг}$). В результаті змішування портландцементного клінкеру та цементозаміщуючих матеріалів із заданим співвідношенням компонентів готовий продукт подавався в цементний силос. Для інтенсифікації помелу клінкеру використовувався триетаноламін. Тонина помелу основних складників та готового продукту визначалась за питомою поверхнею на приладі Блейна та залишком на ситі 0045, а зерновий склад аналізувався лазерним гранулометром “Mastersizer 3000”. Мінеральні добавки - цеоліт та вапняк, характеризувались бімодальним розподілом. На практиці показано, що роздільний помел цементу дозволяє доводити кожен компонент до оптимальної питомої поверхні та гранулометрії для досягнення найбільш ефективних показників стандартної та ранньої міцності.

Фізико-механічні властивості мультимодального композиційного портландцементу наведені в табл. 3. Даний портландцемент композиційний ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ II/В - М (S-P-L)42,5 R з високою ранньою міцністю належить до класу міцності 42,5. Згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення» розроблений цемент відноситься до портландцементів композиційних з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н.

Таблиця 3

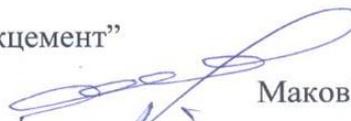
Фізико-механічні властивості мультимодального композиційного
портландцементу з високою ранньою міцністю
ДСТУ Б EN 197-1:2015 (ДСТУ Б В.2.7-46:2010)

Основні показники	Вимоги стандарту	Показники
Композиція і складові, вміст добавок, %	шлак S; пуцолана P; вапняк L 21–35 ↔	шлак S; пуцолана P; вапняк L 21–35 ↔
Міцність на стиск, МПа - початкова 2 доби - стандартна 28 діб	≥ 20,0 (20) ≥ 42,5 ≤ 62,5 (50)	29,8 (30,7) 44,9 (52,8)
Терміни тужавлення, хв: - початок - кінець	≥ 75 (60) -	120 180
Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм	≤ 10,0	0
НГТ, %	-	30,8
Середня активність при пропарюванні, МПа, згідно з ДСТУ Б В.2.7-112	≥ 27,0	30,7
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає
Вміст C ₃ A в клінкері, %	≤ 8,0	6,8-7,2

Радіаційна безпека – згідно НРБУ-97 цемент відповідає I класу і може використовуватись для всіх видів будівельних робіт без обмеження

Представники ПрАТ “Івано-Франківськцемент”

Директор з виробництва



Маковійчук М.В.

Начальник управління з якості



Горпинко О.Ф.

Начальник лабораторії і ВТК



Гев'юк І.М.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Зав. кафедри будівельного виробництва

д.т.н., професор



Саницький М.А.

к.т.н., доцент

Кропивницька Т.П.

Додаток Е



РОЗРАХУНОК

економічної ефективності впровадження дослідної партії
мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою
міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Нова технологія базується на раціональному доборі речовинного складу четвертинного композиційного портландцементу за рахунок використання основних складників різної природи активності. При виконанні робіт з виготовлення дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н було встановлено технологічну і економічну доцільність розробленого портландцементу згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010, що дозволяє покращити показники якості та експлуатаційні властивості виробів на його основі, а також розширити область застосування.

Розрахунок економічної ефективності від впровадження мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю виконано у відповідності до “Інструкції по визначенню економічної ефективності використання в будівництві нової техніки, винаходів і рацпропозицій” СН 509-78 за формулою:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A$$

де E - економічний ефект від впровадження нової технології, грн;

C_1 , C_2 - собівартість виготовлення одиниці продукції по базовій та новій технології;

A – обсяг виробництва.

Собівартість дослідної партії визначали, виходячи з діючих цін на матеріали станом на жовтень 2017 р. Як базовий варіант використано ПЦ П/А-Ш-500Р-Н.

Розрахунок собівартості композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)-500Р-Н у порівнянні з портландцементом ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Порівняльний розрахунок собівартості портландцементу ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н та мультимодального композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К-500Р-Н

Назва матеріалів	Одиниці вимірювання	Вартість матеріалів, грн	Витрата матеріалів на 1 т	Вартість, грн
ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020,00	0,850	867
Доменний гран. шлак	т	520,00	0,310	161,2
Гіпсовий камінь	т	140,00	0,040	5,6
Електроенергія	кВт·год	2,20	42,0	92,4
Виробнича собівартість	грн			1126,2
ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)-500Р-Н				
Клінкер, випалений з використанням вугілля	т	1020	0,625	637,50
Доменний гран. шлак	т	520	0,167	95,19
Цеолітовий туф	т	300	0,096	24,00
Вапняк	т	130	0,072	9,36
Гіпсовий камінь	т	140	0,040	5,60
Електроенергія	кВт·год	2,20	44,0	96,8
Виробнича собівартість	грн			868,45

Собівартість 1 т портландцементу ПЦ ІІ/А-Ш-500Р-Н складає $C_1 = 1126,2$ грн.

Собівартість 1 т композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)-500Р-Н складає $C_2 = 868,45$ грн.

Питомий економічний ефект при випуску композиційного портландцементу за рахунок використання природного цеоліту та вапняку складає 257,75 грн/т.

Фактичний економічний ефект від впровадження промислових партій четвертинного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю складає:

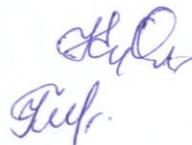
$$E = (1126,2 - 868,45) \cdot 600 = 154,65 \text{ тис. грн}$$

Представники ПрАТ "Івано-Франківськцемент"

Начальник відділу економічного аналізу

і прогнозу

Начальник лабораторії і ВТК



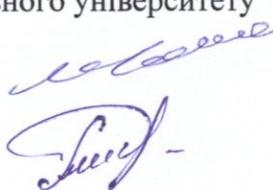
Кулик О.М.

Гев'юк І.М.

Представники Національного університету "Львівська політехніка"

Професор, д.т.н.

Доцент, к.т.н.



Саницький М.А.

Кропивницька Т.П.

Додаток Ж

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ДП «Спецзалізобетон»

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



Кшановський Я.М.

10

2017 р.

АКТ

про впровадження у виробництво модифікованого товарного
мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою
міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Ми, що нижче підписалися, представники ПрАТ «Івано-Франківськцемент» - начальник лабораторії ДП «Спецзалізобетон» Курцеба Л.О., начальник лабораторії і ВТК Гев'юк І.М. та представники Національного університету «Львівська політехніка» д. т. н., проф. Саницький М.А., к. т. н., доц. Кропивницька Т.П. склали даний акт про те, що в жовтні 2017 р. проведено впровадження дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)500Р-Н в кількості 600 т для виготовлення модифікованих товарних бетонів класів С20/25...С30/35. При цьому було вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання запроектованої марочної міцності бетонів. Загальний об'єм модифікованого товарного бетону складав 1500 м³. Технологія виробництва модифікованих бетонних сумішей не відрізнялась від стандартної, прийнятої на ДП «Спецзалізобетон».

Для одержання модифікованого товарного бетону застосовували мультимодальний композиційний портландцемент ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н (Ц=380...420 кг/м³), кварцовий пісок (M_к=1,2) Рогатинського родовища Івано-Франківської області, гравій Побережського кар'єру фракції 5-20 мм. Для забезпечення підвищеної рухливості при виготовленні бетонних сумішей вводили суперпластифікатори полікарбоксилатного типу. Бетонна суміш, яка поступала на будівельний майданчик, мала наступні характеристики:

- марка за легкоукладальністю – Р4 (ОК від 16 до 21 см);
- вміст повітря – 2,8%;
- збереження необхідної рухливості (легковкладальність) протягом 1,5-2,0 год з моменту її приготування на бетонному заводі;
- підвищена зв'язність - нерозшаровуваність, що характеризується водовідділенням згідно ДСТУ Б.В 2-7-114, рівним $\leq 0,2\%$.

Бетонні суміші для модифікованих товарних бетонів класів С20/25...С30/35 використовувались для бетонування промислових площадок на території ПрАТ «Івано-Франківськцемент», при виготовленні несучих монолітних конструкцій, бетонних підлог та при будівництві житлових комплексів (м. Івано-Франківськ).

Супроводжуючий контроль на всіх етапах будівництва показав, що технологія виготовлення бетонних сумішей на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)500Р-Н, модифікованих полікарбоксилатними суперпластифікаторами, дозволяє одержувати залізобетонні конструкції, які характеризуються високими експлуатаційними властивостями. При цьому розширюються можливості використання литих бетонних сумішей у практиці монолітного будівництва, особливо при виготовленні щільноармованих конструкцій складної форми та для транспортування сумішей бетононасосами.

Акт підписали:

Начальник лабораторії
ДП «Спецзалізобетон»

Курцеба Л.О.

Начальник лабораторії і ВТК
ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Гев'юк І. М.

від Національного університету «Львівська політехніка»

д. т. н., професор

Саницький М. А.

к. т. н., доцент

Кропивницька Т. П.

Додаток 3

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. 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. Особистий внесок автора: *дослідження впливу дисперсності вапняку на реологічні та фізико-механічні властивості композиційних портландцементів.*
2. Sanytsky M. 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. Особистий внесок автора: *визначення хімічного та гранулометричного складу ЦЗМ.*
3. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості / Т.М. Круць, І.М. Гев'юк М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька // Будівельні матеріали та вироби. – 2015. – № 3-4. – С. 16-19. – ISSN 2413-9890. Особистий внесок автора: *дослідження фізико-механічних властивостей композиційних портландцементів.*
4. 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. Особистий внесок автора: *дослідження технологічних і міцнісних характеристик модифікованого бетону методом математичного планування експерименту.*
5. Кропивницька Т.П. Пластифіковані композиційні цементы з карбонатними наповнювачами / Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, І.М. Гев'юк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Збірник наукових праць. – Рівне, 2013. – Вип. 25. – С. 97-102. – ISSN 2218-1873. Особистий внесок автора: *дослідження впливу пластифікаторів на*

фізико-механічні властивості композиційних цементів з карбонатними наповнювачами.

6. 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. Збірник наукових праць. – Рівне, 2015. – Вип. 31. – С. 88-93. – ISSN 2218-1873. Особистий внесок автора: *визначення гранулометричного складу та пуцоланової активності тонкомеленого цеоліту.*

7. Пат. 102599 Україна, МПК С04В 28/00. Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, Р.М. Котів, М.В. Котів, І.М. Гев'юк, М.М. Гоголь; заявл. 27.04.2015. заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка” – опубл. 27.07.2015 бюл. № 14/2015 Особистий внесок автора: *патентний пошук, розроблення складів композиційних портландцементів.*

Статті у наукових періодичних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз:

8. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk // Key Engineering Materials. – 2018. – Vol. 761. – P. 193-196. Scopus, ISSN 1662-9779. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.761.193. Особистий внесок автора: *оптимізація ЦЗМ у складі четвертинних композиційних портландцементів.*

9. Sustainable concretes containing supplementary cementitious materials / B. Rusyn, M. Sanytsky, J. Szymanska, I. Geviuk // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym R. IX (9): Czestochowa, – 2012. – №1. – P. 95-102. Index Copernicus, BazTech. ISSN 2299-8535. Особистий внесок автора: *дослідження впливу ЦЗМ на технологічні властивості модифікованих бетонних сумішей.*

10. Гев'юк І.Н. Модернизация производства и лаборатории на ПАО «Ивано-Франковскцемент» / И.Н. Гев'юк // Цемент и его применение. – 2012. – №1. – С. 142-145. РИНЦ. ISSN 1607-8837.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

12. 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.: Tagungsbericht. - Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2014. – P. 203-210. ISBN 978-3-00-045359-5.

12. 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 fur Baustoffkunde, 2015. Bauhaus-Universitat Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Tagungsbericht – Band 2. – P. 423-430. – ISBN 978-3-00-050225-5.

13. Кропивницька Т.П. Технологія та виготовлення малоенерговмісних мультимодальних композиційних цементів / Т.П. Кропивницька, І.М. Гев`юк // III Всеукраїнська науково-технічна конференція "Сучасні тенденції розвитку і виробництва сучасних силікатних матеріалів", Львів, 2016. – С. 95-97.

14. Sanytsky M. Low-energy composite cements and multifunctional purpose concretes on their basis / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, I. Geviuk // Міжнародна науково-практична конференція «ЕкоКомфорт». – Львів, 2016. – С. 61-62.

15. 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, Czech Republic, June 19–22, 2017. – P.42-44. ISBN 978-80-214-5507-8.

16. Kropyvnytska T. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff / T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, I. Geviuk // XVI International Scientific Conference Košice-Lviv-Rzeszów „Current Issues of Civil and Environmental Engineering Košice-Lviv-Rzeszów. Book of abstracts. Rzeszow-Lviv-Kosice, 2017. – P. 23.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні положення дисертаційної роботи та її результати доповідались і обговорювались на конференціях:

2. Weimar Gipstagung Conference (Веймар, Німеччина, 2014), 19. Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (Веймар, Німеччина, 2015), III Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів» (Львів, 2016), 6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete» (Брно, Чеська республіка, 2017), Міжнародний науково-технічний семінар «Моделювання та оптимізація будівельних композитів» (Одеса, 2017), XIII International Scientific Conference „Current issues of civil and environmental engineering” (Кошице, Словаччина, 2017), науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу Національного університету „Львівська політехніка” 2014-2017 рр.

Додаток І

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор

науково-педагогічної роботи

НУ «Львівська політехніка»

Давидчак О. Р.



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Гев'юк І. М.
на тему «Мультимодальні композиційні портландцементи
з високою ранньою міцністю та модифіковані бетони на їх основі»

Нами, головою науково-методичної комісії спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія», к.т.н., доцентом Холодом П. Ф., завідувачем кафедри будівельного виробництва, д.т.н., професором Саницьким М. А. складено даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Гев'юк І. М. впроваджені в навчальний процес на кафедрі будівельного виробництва, зокрема в курсі «Сучасні будівельні матеріали та методи досліджень» (розділ «Нові типи цементів та методи їх аналізу») «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів» (розділ «Загальні принципи побудови сучасних композиційних матеріалів»), що викладається для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія», використовуються результати дисертаційної роботи щодо особливостей складів та технології виготовлення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Голова науково-методичної комісії
спеціальності 192 «Будівництво та
цивільна інженерія», к.т.н., доцент

Холод П. Ф.

Завідувач кафедри будівельного
виробництва д.т.н., професор

Саницький М. А.