

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАЗУРАК ТАРАС АНДРІЙОВИЧ

УДК 666.942.32:666.9.035


ДИСЕРТАЦІЯ
НАНОМОДИФІКОВАНІ ПОРТЛАНЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИЦІЇ ТА
ШВИДКОТВЕРДНУЧІ 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)

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

 Т.А. Мазурак

Науковий керівник Саницький Мирослав Андрійович, доктор технічних наук, професор

Львів 2017

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	4
ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	23
1.1. Швидкотверднучі бетони у практиці сучасного будівельного виробництва.....	23
1.2. Способи прискорення тверднення сучасних бетонів.....	28
1.3. Принципи наномодифікування портландцементних систем та бетонів на їх основі.....	37
1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза.....	46
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	48
2.1. Характеристика вихідних матеріалів.....	48
2.2. Фізико-механічні випробування.....	58
2.3. Фізико-хімічні дослідження.....	62
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТВЕРДНЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ	64
3.1. Вплив комплексу хімічних модифікаторів та ультра- та нанодисперсних мінеральних добавок на структуроутворення портландцементних паст та їх кінетику тверднення.....	64
3.2. Фізико-механічні властивості портландцементних композицій з комплексними органо-мінеральними наномодифікаторами....	76
3.3. Оптимізація складів наномодифікованих портландцементних композицій.....	86
3.4. Фізико-хімічні особливості процесів гідратації наномодифікованих портландцементних композицій	97
Висновки до розділу.....	107
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ	110

4.1. Проектування складів швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій.....	110
4.2. Тверднення швидкотверднучих дрібнозернистих бетонів у різних температурних умовах.....	124
4.3.Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій..	133
Висновки до розділу.....	147
РОЗДІЛ 5. ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ШВИДКОТВЕРД-НУЧИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ.....	149
5.1. Промислова апробація швидкотверднучих бетонів наномодифікованих портландцементних композицій... ..	149
5.2. Техніко-економічні показники швидкотверднучих наномодифікованих бетонів.....	155
Висновки до розділу.....	157
ВИСНОВКИ.....	158
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	162
ДОДАТКИ.....	179

АНОТАЦІЯ

Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції та швидкотверднучі 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 виробу (19 - Архітектура та будівництво). - Інститут будівництва та інженерії докільля Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2017.

Основний зміст дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота присвячена питанням розроблення теоретичних основ технології наноспроектованих цементів для отримання наномодифікованих портландцементних композицій, що забезпечують створення високо-технологічних швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури за рахунок системного поєднання нано- та ультрадисперсних мінеральних компонентів та суперпластифікуючих добавок на основі ефіру полікарбоксилату з наноспроектованими ланцюгами. Встановлено вплив гранулометричного складу мінеральних компонентів на їх поверхневу активність та фізико-хімічні особливості процесів гідратації і тверднення наномодифікованих портландцементних композицій, які завдяки направленому формуванню мікроструктури цементуючої матриці в ранній період гідратації дозволяють вирішувати проблему одержання високотехнологічних та швидкотверднучих бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями. Запроектовано склади швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури за технологіями наносистем "знизу-вверх" і "зверху-вниз", досліджено будівельно-технічні властивості, здійснено промислову апробацію та розраховано техніко-економічну ефективність.

У результаті проведення комплексу теоретичних і експериментальних досліджень отримані наступні наукові результати:

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання швидкотверднучих бетонів на основі

наноспроектованих портландцементних композицій за технологіями “знизу-вверх” і “зверху-вниз” шляхом системного поєднання органо-мінеральних добавок, що містять суперпластифікатор полікарбоксилатного типу, нано- та ультрадисперсні мінеральні компоненти, з врахуванням гранулометричного розподілення, енергетичного стану, механізму структуроутворювальної дії кожного компонента для забезпечення оптимізації структури будівельного композиту на макро-, мікро- та нанорівнях;

- вперше на основі комплексного аналізу гранулометричного розподілення та поверхневої активності кожного компонента розроблена модель багаторівневого модифікування портландцементних композицій, що ґрунтується на направленому керуванні процесами раннього структуроутворення за рахунок ультра- та нанодисперсних модифікаторів, що забезпечує зростання кількості контактів при реалізації високого водоредукуючого ефекту полікарбоксилатних суперпластифікаторів у присутності енергетично активних нанорозмірних елементів з утворенням додаткової кількості гідратних фаз, їх рівномірним просторовим розподіленням для формування міцної, щільної і мінімально напруженої мікроструктури цементуючої матриці;

- подальшого розвитку набули фізико-хімічні основи композиційної побудови швидкотверднучих бетонів з регламентованими будівельно-технічними властивостями на основі наномодифікованих портландцементних композицій за критеріями функціональності бетонної суміші, ранньої та марочної міцностей, що полягають в багаторівневій оптимізації структури ультра- та нанодисперсними компонентами, забезпеченні максимальної структурної щільності та однорідності, досягненні технологічних та технічних ефектів;

- отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та будівельно-технічних показників наномодифікованих портландцементних композицій та бетонів на їх основі, що кількісно характеризують синергетичну дію полікарбоксилатних суперпластифікаторів

з наноспроекованими молекулярними ланцюгами та нанодисперсних мінеральних складових у механізмі суттєвого зростання їх ранньої та марочної міцності.

Розроблено ефективні склади швидкотверднучих та високоміцних бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій, впровадження яких при безвібраційній технології бетонування та вирішенні завдань підвищення показників ранньої міцності забезпечить скорочення виробничого циклу, збільшення оборотності опалубки, прискорення зведення монолітних будівельних конструкцій.

За результатами досліджень розроблено проект технічних умов ТУ У 23.5-02071010-172:2017 "Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю", на основі яких у виробничих умовах ТзОВ „Ферозіт” випущено швидкотверднучу суміш для закріплення матеріалів (група ЗК-4). Здійснено апробацію на ПП „Промтехімпекс” швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій для монолітного бетонування безбалкового перекриття та вертикальних конструкцій складу для зберігання готової продукції ПАТ „Галка” (м. Львів) з вирішенням завдання одержання необхідних технологічних властивостей бетонної суміші та міцнісних характеристик бетону.

Отримані в роботі теоретичні і практичні результати щодо особливостей проектування складів швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій впроваджено в навчальний процес при викладанні дисципліни “Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів” для студентів спеціальності 8.006010104 “Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів”.

Ключові слова: наномодифікування, нано- та ультрадисперсні мінеральні добавки, портландцементні композиції з високою ранньою міцністю, швидкотверднучі бетони багаторівневої структури, будівельно-технічні властивості.

Список публікацій здобувача:

1. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6/6 (84). – P. 50–57, ISSN 1729-3774, Scopus.
2. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa. – 2016, № 2(18). – S. 61–66. – ISSN 2299-8535, Index Copernicus, Baz Tech.
3. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, Т. А. Мазурак // Вісник НУ “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. – 2013. – № 755. – С. 385–390. (ISSN 0321-0499).
4. Marushchak U. D. Rapid hardening modified concretes / U. D. Marushchak, B. G. Rusyn, T. A. Mazurak // Вісник НУ “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”. – 2014. – № 781. – С. 121–124. (ISSN 0321-0499).
5. Мазурак Т. А. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів / Т. А. Мазурак, У. Д. Марущак, І. С. Івасів // Науковий вісник НЛТУ України. – 2014. – Вип. 24.7. – С. 202–206. (ISSN 1994-7836).
6. Мазурак Т. А. Гідрофобні бетони з покращеними показниками міцності, водонепроникності та морозостійкості / Т. А. Мазурак // Вісник Львівського національного аграрного університету : Архітектура і сільськогосподарське будівництво. – 2014. – №15. – С. 94-100.
7. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У. Д. Марущак, Б. Г. Русин, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Будівельні матеріали і вироби. – 2015. – № 3. – С. 36–39. (ISSN 2413-9890).
8. Саницький М. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / М. А. Саницький, У. Д. Марущак,

Т. А. Мазурак // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – Наук.-техн. зб. – 2016. – Вип. 57. – С. 147–154. (ISSN 2413-7693).

9. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / [Мазурак Т.А. та ін.] // Вісник НУ "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. – 2015. – № 823. – С. 216–222. (ISSN 0321-0499).

10. Mazurak T. Modern concretes based on the Rapid-Hardening Portland cement compositions / T. Mazurak, I. Kirakevych // Proceedings of the 5th International Academic Conference of Young Scientists "Geodesy, Architecture and Construction" (GAC-2013). – Lviv, 2013. – P. 88–89. (ISBN 978-617-607-516-5).

11. Русин Б. Г. Швидкотверднучі бетони із комплексними модифікаторами пластифікуюче-прискорюючої дії / Б. Г. Русин, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Матеріали Всеукраїнської конференції молодих учених і студентів „Проблеми сучасного будівництва”. – Полтава, 2014. – С. 99–100.

12. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / M. Sanytsky, U. Marushchak, B. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference «Current issues of civil and environmental engineering and architecture, Rzeszów – Lviv – Kosice». – Rzeszów, 2015. – P. 74–75.

13. Ефективні швидкотверднучі бетони для монолітного та дорожнього будівництва / У. Д. Марущак, М. А. Саницький, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Международная научно-практическая конференция „Эффективные технологические решения в строительстве с использованием бетонов нового поколения”. – Харків, 2015. – С. 78–81. (ISBN 978-966-2166-98-9).

14. Наномодифіковані швидкотверднучі портландцементи та бетони на їх основі / У. Д. Марущак, Ю. В. Олевич, Т. А. Мазурак, В. Ф. Поп // III всеукраїнська науково-технічна конференція „Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів”. – Львів, 2016. – С. 100–102.

ABSTRACT

Mazurak T. A. Nanomodified Portland cement compositions and Rapid hardening concretes based on them. Qualification scientific work on the manuscript.

The thesis for candidate degree of engineering science (PhD) in the specialty 05.23.05 "Building materials and products" (19 – Architecture and construction). - Institute of civil and environment engineering Lviv Politechnic National University, Lviv, 2017.

The main content of the thesis.

The thesis is devoted to the development of theoretical bases of nano-engineered cements technology for obtaining of Portland cement compositions that provide the creation of technological Rapid hardening concretes of a multi-level structure due to the system combination of nano- and ultrafine mineral components and superplasticizer based on the polycarboxylate ether with nano-engineered chains. The influence of granulometric composition of mineral components on their surface activity and physical and chemical peculiarities of hydration and hardening processes of nanomodified Portland cement compositions was established. The problem of development of high-tech and Rapid hardening concretes with improved performance can be solved due to the directed formation of the microstructure of the cement matrix in the early period of hydration. The compositions of the Rapid hardening concretes of multi-level structure using nanosystem technologies "bottom-up" and "top-down" were designed, their building and technical properties were investigated, industrial testing was carried out and technical and economic efficiency of their use was calculated.

As a result of the complex theoretical and experimental studies obtained the following scientific results:

- theoretically substantiated and experimentally confirmed the possibility of obtaining of Rapid hardening concrete based on nano-designed

Portland cement compositions on technology “bottom-up” and “top-down” by system combination of organo-mineral additives, which containing polycarboxylate type superplasticizer, nano - and ultrafine mineral components, taking into account the granulometric distribution, energy state, a mechanism of structure formation of each component to ensure the optimization of the structure of construction composites at macro-, micro- and nano-levels;

- for the first time, the model of multi-level modifying of Portland cement compositions based on the complex analysis of particle size distribution and surface activity of each component is developed. This model bases on directional control of early structure formation at the present of the ultra- and nanofine modifiers, that provides an increasing of contact number when implementing a high water reduction effect of a polycarboxylate superplasticizer with the formation of additional hydrated phases and their uniform space distribution for the formation of strong, dense and minimally tense microstructure of cement matrix;

- the physical and chemical principles of composite construction of Rapid hardening concretes with specified technical properties on the basis of nanomodified Portland cement compositions according to criteria of functionality of the concrete mixture, early and standard strength are acquired further development. The principles lay in the multilevel optimization of the structure of ultra - and nanofine components, ensuring maximum structural density and uniformity, achieving technological and technical effects;

- the complex experimental and statistical models of technological properties and performance of nanomodified Portland cement compositions and concretes on their basis are obtained. Such models characterized the influence of the synergetic effect of polycarboxylate superplasticizer with nano engineered molecular chains and nano-dispersed mineral components on the mechanism of significant increasing in their early and standard strength.

Scientific provisions, conclusions and recommendations expressed in this dissertation are logical, theoretically grounded and based on the considerable volume of experimental studies using the method of mathematical modeling of the

experiment of modern methods nanomeditsina and design of building composites, and also confirmed by the results of industrial testing and approbation at the international exhibition, international and national conferences. The reliability of the results is confirmed using standard methods of physical and mechanical tests, physico-chemical analysis methods (X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, determination of granulometric composition), proven methodologies, use of calibrated measuring instruments and equipment and the reproducibility of experimental results.

Conducted industrial testing of nanomodified Portland cement compositions in a production environment LLC "Ferozit" is released Rapid hardening dry mixture for fixing (ZK-4). Performed testing on PP "Promtehimpeks" Rapid hardening concretes based on nanomodified Portland cement compositions for monolithic concrete vertical structures of warehouse for storage of finished products, PJSC "Galka" (Lviv) with the solving of the problem of obtaining the required technological properties of concrete mixtures and strength characteristics of concrete.

Keywords: nanomodification, nano- and ultrafine mineral additives, Portland cement composition with high early strength, Rapid hardening concretes of multi-level structure, building and technical properties.

List of publications:

1. Marushchak U. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016, № 6/6 (84). – P. 50–57. – ISSN 1729-3774, Scopus.
2. Marushchak U. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa. – 2016, № 2(18) – S. 61-66. (ISSN 2299-8535, Index Copernicus, Baz Tech).

3. Sanytsky M.A. Ultra rapid hardening composition for high performance concretes // M.A. Sanytsky, U.D. Marushchak, I.I. Kirakevych, T.A. Mazurak / Bulletin NU "Lviv Politechnic": Theory and practice of building. – 2013. – № 755. – P. 385–390. – ISSN 0321-0499
4. Marushchak U. D. Rapid hardening modified concretes / Marushchak U.D., Rusyn B.G., Mazurak T.A. // Bulletin NU "Lviv Politechnic": Theory and practice of building. – 2014. – № 781. – P. 121–124. – ISSN 0321-0499.
5. Mazurak T. A. Rapid hardening concretes based on modified Portland cements / T.A. Mazurak, U.D. Marushchak, I.S. Ivasiv // Scientific Bulletin NLTU Ukraine. – 2014. – Issue 24.7– p. 202–206. – ISSN 1994-7836
6. Mazurak T. A. Hydrophobic concretes with improved strength, water resistance and frost resistance / T. A. Mazurak // Architecture and farm building : Bulletin of Lviv national agrarian University. – № 15. – 2014. – p. 138-148.
7. Marushchak U. D. Rapid-hardening concrete based on Portland cement, modified ultrafine additives / U.D. Marushchak, Rusyn B.G., T.A. Mazurak, Yu. Olevych. – Building materials and products, 2015. – № 3. – P. 36–39. – ISSN 2413-9890.
8. Mazurak T. A. Influence of additives plastival-accelerator effects on structure and strength of the concrete / T.A. Mazurak, U.D. Marushchak, Yu. Olevych and oth.. – Bulletin NU "Lviv Politechnic": Theory and practice of building. – № 823. – 2015. – P. 216–222. – ISSN 0321-0499.
9. Sanytsky M. A. Nanomodified Portland cement composition with high early strength / M.A. Sanytsky, U.D. Marushchak, T.A. Mazurak / Building materials, sanitary ware and appliances : scientific and technical digest. – Issue 57. – 2016. – P. 147–154. – ISSN 2413-7693.
10. Mazurak T. Modern concretes based on the Rapid-Hardening Portland cement compositions / T. Mazurak, I. Kirakevych // Geodesy, Architecture & Construction: Proceedings of the 5th International Conference of Young Scientists GAC-2013. – Lviv, 2013. – P. 84-85. ISBN 978-617-607-516-5.

11. Rusyn B. G. Rapid-hardening concretes with complex modifiers plasticizing-accelerating actions / B.G.Rusyn, T.A. Mazurak, Yu. Olevych // Materials of the Ukrainian conference of young scientists and students "Problems of modern building". – Poltava, 2014. – P. 99–100.
12. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / M. Sanytsky, U. Marushchak, B. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference «Current issues of civil and environmental engineering and architecture, Rzeszów – Lviv – Kosice». – Rzeszów, 2015. – P. 74–75.
13. Marushchak U. D. Effective rapid hardening concretes for monolithic and road construction / U. D. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // International scientific-practical conference "Effective technological solutions in construction using concrete of new generation". – Kharkiv, 2015. – P. 78–81.
14. Marushchak U. D. Nanomodified rapid-hardening Portland cement and concretes on their basis / U. D. Marushchak, Yu. Olevych, T. A. Mazurak, V. F. Pop // III Ukrainian scientific-technical conference "Modern trends in production and silicate materials". – Lviv, 2016. – P. 100-102.

ВСТУП

Актуальність теми. Одним з найважливіших напрямків у будівельному матеріалознавстві є розробка високотехнологічних та швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури з покращеними експлуатаційними властивостями. Характерною ознакою таких бетонів є багатокомпонентність, що передбачає використання різноманітних за гранулометричним складом та генезисом мінеральних добавок. Тому на сучасному етапі технологія будівельного виробництва все більше розвивається в рамках нанотехнологічної платформи, яка передбачає вирішення наукових та інженерних задач управління процесами структуроутворення бетонів на мікро- і наноструктурних рівнях цементуючої матриці, що дозволяє забезпечити підвищення функціональних характеристик та одержати нові за складом та якісно відмінні за структурою та властивостями конструкційні матеріали. Стратегії наномодифікування портландцементних систем включають як введення первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів (вуглецеві наночастинки фулероїдного типу, нано-SiO_2 та ін.), так і безпосередній синтез наномасштабних об'єктів у об'ємі матеріалу чи на границі розділу фаз. На даний час більш активно розвивається перша стратегія нанотехнологічного модифікування цементів та бетонів. Проте, існує ряд стримуючих факторів застосування вуглецевих нанотрубок на промисловому рівні, пов'язаних з складністю їх введення та забезпечення рівномірності розподілу в бетонній суміші.

Узагальнення результатів досліджень в області хімії та технології бетонів свідчить, що вирішення задачі одержання швидкотверднучих бетонів з необхідними технологічними і будівельно-технічними властивостями в значній мірі вирішуються за рахунок створення багаторівневої (макро-, мікро-, нано-) структури, що досягається розробленням портландцементних

композицій, модифікованих суперпластифікаторами нової генерації та ультра- і нанодисперсними мінеральними добавками, оптимізацією міжзернового простору, направленим керуванням процесів раннього структуроутворення полідисперсних цементуючих матеріалів.

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. У зазначених роботах автор був виконавцем.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення наномодифікованих портландцементних композицій та швидкотверднучих бетонів багаторівневої будови, оптимізація їх складів, дослідження процесів структуроутворення та будівельно-технічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

провести оцінку гранулометричного складу ультра- та нанодисперсних цементуючих матеріалів, встановити показники поверхневої енергії та ефективність їх використання в якості добавок для формування наноструктури будівельних конгломератів багаторівневої будови;

дослідити вплив ультрадисперсних мінеральних, комплексних хімічних добавок та наномодифікаторів на реологічні та фізико-механічні властивості портландцементів з високою ранньою міцністю;

оптимізувати склади наномодифікованих портландцементних композицій з високою ранньою міцністю, а також встановити закономірності їх структуроутворення та фізико-хімічні особливості гідратації;

виконати експериментальні дослідження впливу технологічних факторів та наномодифікаторів на кінетику набору ранньої міцності бетонів багаторівневої структури;

запроектувати ефективні склади швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій та дослідити їх будівельно-технічні властивості;

провести практичну апробацію швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій та обґрунтувати їх техніко-економічну ефективність.

Об'єкт дослідження: процеси направлено регулювання раннього структуроутворення наномодифікованих портландцементних композицій з оптимізованим гранулометричним розподіленням частинок та керування властивостями швидкотверднучого бетону на макро-, мікро- та нанорівнях.

Предмет дослідження: наномодифіковані портландцементні композиції та швидкотверднучі бетони багаторівневої структури на їх основі з покращеними будівельно-технічними та експлуатаційними властивостями.

Методи досліджень. Виконання експериментальних результатів проведено із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної гранулометрії, рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії, низькотемпературної дилатометрії та ін. Визначення фізичних, фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей наномодифікованих портландцементних композицій та швидкотверднучих бетонів на їх основі проведено згідно з діючими нормативними документами і загальноприйнятими методиками. Оптимізацію наномодифікованих портландцементних композицій проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів:

теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання швидкотверднучих бетонів на основі

наноспроектованих портландцементних композицій за технологіями “знизу-вверх” і “зверху-вниз” шляхом системного поєднання органо-мінеральних добавок, що містять суперпластифікатор полікарбоксилатного типу, нано- та ультрадисперсні мінеральні компоненти, з врахуванням гранулометричного розподілення, енергетичного стану, механізму структуроутворювальної дії кожного компонента для забезпечення оптимізації структури будівельного композиту на макро-, мікро- та нанорівнях;

вперше на основі комплексного аналізу гранулометричного розподілення та поверхневої активності кожного компоненту розроблена модель багаторівневого модифікування портландцементних композицій, що ґрунтується на направленому керуванні процесами раннього структуроутворення за рахунок ультра- та нанодисперсних модифікаторів, що забезпечує зростання кількості контактів при реалізації високого водоредукуючого ефекту полікарбоксилатних суперпластифікаторів у присутності енергетично активних нанорозмірних елементів з утворенням додаткової кількості гідратних фаз, їх рівномірним просторовим розподіленням для формування міцної, щільної і мінімально напруженої мікроструктури цементуючої матриці;

подальшого розвитку набули фізико-хімічні основи композиційної побудови швидкотверднучих бетонів з регламентованими будівельно-технічними властивостями на основі наномодифікованих портландцементних композицій за критеріями функціональності бетонної суміші, ранньої та марочної міцностей, що полягають в багаторівневій оптимізації структури ультра- та нанодисперсними компонентами, забезпеченні максимальної структурної щільності та однорідності, досягненні технологічних та технічних ефектів;

отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та будівельно-технічних показників наномодифікованих портландцементних композицій та бетонів на їх основі, що кількісно характеризують синергетичну дію полікарбоксилатних суперпластифікаторів

з наноспроекованими молекулярними ланцюгами та нанодисперсних мінеральних складових у механізмі суттєвого зростання їх ранньої та марочної міцності.

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено ефективні склади швидкотверднучих та високоміцних бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій, впровадження яких при безвібраційній технології бетонування та вирішенні завдань підвищення показників ранньої міцності забезпечить скорочення виробничого циклу, збільшення оборотності опалубки, прискорення зведення монолітних будівельних конструкцій;

- за результатами досліджень розроблено проект технічних умов ТУ У 23.5-02071010-172:2017 "Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю", на основі яких у виробничих умовах ТзОВ „Ферозіт” випущено швидкотверднучу суміш для закріплення матеріалів (група ЗК 1-5). Здійснено апробацію на ПП „Промтехімпекс” швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій для монолітного бетонування безбалкового перекриття та вертикальних конструкцій складу для зберігання готової продукції ПАТ „Галка” (м. Львів) з вирішенням завдання одержання необхідних технологічних властивостей бетонної суміші та міцнісних характеристик бетону;

результати досліджень використані при розробленні інноваційного проекту „Цементуючі системи, модифіковані нанодисперсними додатковими цементуючими матеріалами та хімічними добавками поліфункціональної дії, для конструкційних матеріалів нового покоління”, який було представлено на VI Міжнародній спеціалізованій виставці „Високі технології – 2013” (Київ, 2013 р.);

- отримані в дисертаційній роботі теоретичні і практичні результати щодо особливостей проектування складів швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій впроваджено в

навчальний процес при викладанні дисципліни “Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів” для студентів спеціальності 8.006010104 “Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів”.

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. Марущак У.Д.

Особистий внесок здобувача відображено в наукових роботах:

1. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016, № 6/6 (84). – P. 50–57, Scopus. (Проведено оцінку гранулометричного розподілення частинок за розмірами ультрадисперсних компонентів, досліджено кінетику набору міцності наномодифікованих портландцементних композицій).

2. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa. – 2016, № 2(18) – S. 61–66. – ISSN 2299-8535, Index Copernicus, Baz Tech. (Досліджено особливості раннього структуроутворення наномодифікованих лужноактивованих портландцементних композицій).

3. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / М.А. Саницький, У.Д. Марущак, І.І. Кіракевич, Т.А. Мазурак // Вісник НУ “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”. – 2013. – № 755. – С. 385–390. (ISSN 0321-0499) (Визначено фізико-механічні властивості наномодифікованих особливошвидкотверднучих портландцементних композицій).

4. Marushchak U.D. Rapid hardening modified concretes / U.D. Marushchak, B.G. Rusyn, T.A. Mazurak // Вісник НУ “Львівська політехніка”.

“Теорія і практика будівництва”. – 2014. – № 781. – С. 121–124. (ISSN 0321-0499) (Встановлено вплив технологічних факторів на властивості модифікованих швидкотверднучих бетонів).

5. Мазурак Т.А. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів / Т.А. Мазурак, У.Д. Марущак, І.С. Івасів // Науковий вісник НЛТУ України. – 2014. – Вип. 24.7 – С. 202–206. (ISSN 1994-7836) (Досліджено будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементів).

6. Мазурак Т.А. Гідрофобні бетони з покращеними показниками міцності, водонепроникності та морозостійкості / Т.А. Мазурак // Архітектура і сільськогосподарське будівництво: Вісник Львівського національного аграрного університету. – №15. – 2014. – С. 94-100. (Випробувано модифіковані бетони на водонепроникність та морозостійкість).

7. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У.Д. Марущак, Б.Г. Русин, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич // Будівельні матеріали і виробы. – 2015. – № 3. – С. 36–39. (ISSN 2413-9890). (Визначено кінетику набору міцності та деформативні властивості швидкотверднучих високоміцних бетонів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками).

8. Саницький М. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / М. А. Саницький, У.Д. Марущак, Т.А. Мазурак // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – Наук.-техн. зб. Вип. 57. – 2016. – С. 147–154. (ISSN 2413-7693). (Проведено оцінку фізико-механічних характеристик наномодифікованих портландцементних композицій у ранній період тверднення).

9. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / [Мазурак Т.А. та ін.]; Вісник НУ "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. – 2015. – № 823.– С. 216–222. (ISSN 0321-0499). (Встановлено вплив добавок

пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність дрібнозернистих бетонів).

10. Mazurak T. Modern concretes based on the Rapid-Hardening Portland cement compositions / T. Mazurak, I. Kirakevych // Proceedings of the 5th International Academic Conference of Young Scientists "Geodesy, Architecture and Construction" (GAC-2013). – Lviv, 2013. – P. 88–89. (ISBN 978-617-607-516-5). (Визначено фізико-механічні властивості бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій).

11. Русин Б.Г. Швидкотверднучі бетони із комплексними модифікаторами пластифікуюче-прискорюючої дії / Б.Г. Русин, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич // Матеріали Всеукраїнської конференції молодих учених і студентів „Проблеми сучасного будівництва”. – Полтава, 2014. – С. 99–100. (Проведено визначення міцнісних характеристик швидкотверднучих бетонів з комплексними модифікаторами пластифікуюче-прискорюючої дії).

12. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / M. Sanytsky, U. Marushchak, V. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference „Current issues of civil and environmental engineering and architecture, Rzeszow – Lviv – Kosice”, 2015. – P. 74–75. (Випробувано міцнісних характеристик швидкотверднучі бетони, модифіковані комплексними органо-мінеральними модифікаторами).

13. Ефективні швидкотверднучі бетони для монолітного та дорожнього будівництва / У.Д. Марущак, М.А. Саницький, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич // Международная научно-практическая конф. „Эффективные технологические решения в строительстве с использованием бетонов нового поколения”. – Харків, 2015. – С. 78–81. (Запроектовано ефективні склади наномодифікованих швидкотверднучих бетонів).

14. Наномодифіковані швидкотверднучі портландцементи та бетони на їх основі / У.Д. Марущак, Ю.В. Олевич, Т.А. Мазурак, В.Ф. Поп // III всеукраїнська наук.-техн. конф. „Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів”. – Львів, 2016. – С. 100–102. (Досліджено реологічні

властивості бетонних сумішей та експлуатаційні характеристики бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій).

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на конференціях: V Міжнародній конференції молодих вчених GAC “Геодезія, архітектура та будівництво” (Львів, 2013); Міжнародній науковій конференції “Сучасні технології використання цеолітових туфів у промисловості” (Львів, 2014); Всеукраїнській конференції молодих учених і студентів “Проблеми сучасного будівництва” (Полтава, 2014); XV Міжнародній науковій конференції “Current issues of civil and environmental engineering and architecture. Rzeszow – Lviv – Kosice” (Rzeszow, 2015); Міжнародній науково-практичній конференції “Ефективні технологічні рішення у будівництві з використанням бетонів нового покоління” (Харків, 2015); I Міжнародній науково-практичній конференції “Наноматеріали і нанотехнології у виробництві будівельних матеріалів” (Київ, 2016); III всеукраїнській науково-технічній конференції “Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів” (Львів, 2016), XIII Міжнародній науково-практичній конференції “Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym” (Ченстохова, 2016) та на конференціях професорсько-викладацького складу Національного університету “Львівська політехніка” 2011-2016 рр.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 14 наукових праць, з них 7 статей у фахових науково-технічних виданнях України, 2 – у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus, Index Copernicus, Vaz Tech), 5 публікацій у матеріалах вітчизняних та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 128 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, п’яти розділів та загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 168 сторінок і включає 37 таблиць, 61 рисунок, список використаних джерел із 157 найменувань на 17 сторінках та 7 додатків на 31 сторінці.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Швидкотверднучі бетони у практиці сучасного будівельного виробництва

Аналіз тенденцій світового розвитку будівельної галузі свідчить про необхідність збільшення рівня використання портландцементу та бетонів на його основі відповідно до розвитку економіки, промислового, житлового та дорожнього будівництва [3, 21, 106]. Широке впровадження бетонів у будівництві зумовлено його універсальними конструкційними та фізичними властивостями, які забезпечують високу міцність, вогнестійкість, здатність протистояти зовнішнім впливам та довговічність зведених будівель і споруд різних типів. Інтенсивність та багатоплановість у розвитку новітніх технологій виробництва бетонів, як композиційних матеріалів із заданими параметрами, спричинені необхідністю скорочення енерго- та капіталоемності сучасного будівництва згідно концепції сталого розвитку, а також створення нових портландцементних композицій та бетонів з покращеними властивостями [2, 69].

У сучасному будівництві також виникає гостра необхідність підвищення якості бетонів та розширення їх функціонального призначення, що досягається у разі проектування їх складу як композиційних матеріалів, які відрізняються складністю структури, кількістю та характером компонентів, особливостями міжфазової поверхні, формування якої

визначається проявленням адитивних або синергетичних ефектів і має безпосередній вплив на експлуатаційні властивості матеріалу [23, 30, 84].

Необхідність у передових будівельних матеріалах у практиці сучасного будівельного виробництва як для зведення нових високоякісних будівель та споруд, так і для ремонту та підвищення ефективності існуючої інфраструктури постійно зростає [7, 53]. Такі матеріали повинні характеризуватись високою функціональністю та енергоефективністю, екологічною чистотою, доступністю, довговічністю, бути економічно ефективними в структурі життєвого циклу будівельних об'єктів [140, 157].

Для будь-якого типу будівництва важливим критерієм є швидкість виконання процесу. Економічний ефект розроблення швидкотверднучих бетонів визначається зниженням матеріаломісткості, зменшенням енерго- і трудовитрат і застосуванням техногенних відходів, значним збільшенням довговічності, і, як наслідок, збільшенням терміну міжремонтної експлуатації і зниженням експлуатаційних витрат, пов'язаних із функціонуванням будівель та споруд та з проведенням ремонтних робіт, що стало можливим завдяки забезпеченню високих показників експлуатаційної надійності бетону [2, 61, 76].

Забезпечення експлуатаційних вимог до бетонів різного цільового призначення здійснюється завдяки чітким рекомендаціям і встановленим технологічним методам (проекування складу бетонної суміші, технологія приготування, оптимізований вибір матеріалів, умов тверднення та структуроутворення). Загальними до всіх бетонів та бетонних сумішей є вимоги щодо забезпечення рухливості або жорсткості бетонної суміші відповідно до методу укладання і ущільнення, необхідної її однорідності та стабільності властивостей в часі при транспортуванні та вкладанні. У процесі тверднення повинна забезпечуватись певна швидкість набору міцності у відповідності із заданими термінами розпалублення і введення конструкції або споруди в експлуатацію. При цьому витрата цементу і вартість бетону повинні бути мінімальними [5, 106].

Інтенсивні способи спорудження будівель вимагають сучасних технологій, які б забезпечили швидке розпалублення монолітних конструкцій, зниження енергетичних ресурсів, підвищення ефективності будівельних робіт в різних температурних умовах, скорочення виробничого циклу та збільшення оборотності опалубки. Враховуючи, що в умовах монолітного будівництва тверднення бетону здійснюється без застосування або з обмеженням теплової обробки, обов'язковою умовою швидкісної технології є використання швидкотверднучих в'язучих з отриманням високої міцності бетонної суміші через одну – дві доби, при цьому підвищується клас бетону, що призводить до зменшення маси виробів та конструкцій, економії бетону на 8-30%, сталі – до 15% і зниження вартості на 3-15% [95]. При збереженні високої марки бетону досягається зменшення питомої витрати цементу, що призводить до зменшення явищ зсідання в конструкціях і відносного зменшення тепловиділення. Завдяки використанню швидкотверднучих бетонів загальна швидкість зведення об'єктів значно зростає та скорочуються трудові затрати [2].

Сучасне будівництво потребує вирішення ряду інженерних завдань підтримання працездатності та функціональних можливостей існуючих будинків, споруд, дорожньої інфраструктури, що пов'язано з наростанням темпів фізичного зносу основних фондів. У зв'язку з цим виникає потреба у розробленні високоефективних швидкотверднучих будівельних композитів для забезпечення швидкого введення об'єктів в експлуатацію та їх надійної роботи протягом усього життєвого циклу. Реставрація, реконструкція та ремонт існуючих будівельних об'єктів, відновлення експлуатаційних функцій яких можливе тільки у визначені короткі часові періоди (підземні переходи, дорожні покриття, об'єкти в аеропортах та залізницях, гідротехнічні споруди) вимагає використання ефективних швидкотверднучих матеріалів [64, 92].

Перспективним напрямом впровадження швидкотверднучих високоміцних бетонів є розвиток та ремонт дорожньої інфраструктури, що

забезпечить швидкість, безпеку та комфорт руху при зростаючих транспортних навантаженнях [64, 76]. Розвиток дорожньої інфраструктури, що передбачає будівництво сучасних автомагістралей з високими транспортно-експлуатаційними характеристиками та швидкий ремонт транспортної мережі, вимагає використання швидкотверднучих дорожніх бетонів, які відповідають вимогам, що пов'язані зі складними умовами експлуатації [12]. Такі бетони для дорожніх та монолітних технологій повинні характеризуватися високою рухливістю бетонної суміші для якісного її вкладання та швидким набором міцності для забезпечення необхідних темпів будівництва в різних температурних умовах. Високий рівень експлуатаційних характеристик дорожніх бетонів, що піддаються багатоповторюванню силовим, вологісно-температурним та корозійним впливам, забезпечується за рахунок оптимізації структури конструктивного матеріалу з метою усунення дефектів та неоднорідностей в результаті недосконалості технологічного процесу і досягається застосуванням комплексних модифікаторів [76, 80].

Швидкотверднучі та високоміцні бетони широко застосовуються при будівництві монолітних і збірно-монолітних спеціальних споруд, покриттів аеродромів, злітно-посадкових смуг, монолітних конструкцій стартових комплексів для космічних систем та інших спеціальних об'єктів [140, 144]. Такі бетони забезпечують можливість раннього навантаження конструкцій, скорочення виробничого циклу. Розроблена технологія дозволяє швидко здійснити диверсифікацію виробництва і перейти на випуск соціально значущої продукції, що спричинить безпеку будівель і споруд, підвищить їх архітектурну виразність [13, 28].

Розвиток транспортного будівництва, освоєння нових родовищ нафти і газу, в тому числі на морських шельфах в умовах впливу солоних вод, хвильових і вітрових навантажень, збільшення обсягів використання підземних просторів і будівництво підземних "міні-міст", архітектурний залізобетон - є раціональними областями застосування швидкотверднучих

високоміцних бетонів [6, 118]. Використання швидкотверднучого бетону оптимально там, де потрібно дуже швидко звести легку і міцну конструкцію, де є необхідність у швидкому твердненні, застосування як будівельних ремонтних матеріалів, при певних погодних умовах, у зв'язку з особливостями споруджуваної конструкції.

Швидкотверднучі бетони при нормальних температурних умовах тверднення через 1-2 доби повинні забезпечити формування міцності, що досягає 60-70% нормативної і повністю виключити енергетичні затрати на теплову обробку [3, 21]. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ) бетони з швидким наростанням міцності характеризуються питомою міцністю (відношення міцності на стиск через 2 доби до міцності бетону через 28 діб f_{cm2}/f_{cm28}) більше 0,5. Крім високої швидкості набору ранньої міцності, такі бетони повинні характеризуватись високими показниками міцності у подальші терміни (швидкотверднучі високоміцні бетони), високими експлуатаційними характеристиками (швидкотверднучі водонепроникні бетони), високими показниками рухливості та експлуатаційними характеристиками (високофункціональні бетони – НРС) [2, 101].

Найбільш повно сучасні можливості технології бетону розкрилися у створенні і виробництві високофункціональних бетонів (High Performance Concrete, НРС), що об'єднують багатокомпонентні бетони з високими експлуатаційними властивостями: міцністю, довговічністю, низьким коефіцієнтом дифузії і стиранистю, надійними захисними властивостями відносно сталевій арматури, високою хімічною стійкістю і стабільністю об'єму [118]. Високофункціональні бетони, одержані з високорухливих і литих бетонних сумішей з обмеженим водовмістом, характеризуються міцністю на стиск 30–50 МПа (через 2 доби тверднення) та 60–150 МПа у віці 28 діб [130, 133].

У сучасних технологіях будівництва розширюється необхідність використання швидкотверднучих високоміцних бетонів з міцністю

50-100 МПа і особливо високоміцних з міцністю понад 100 МПа [154, 155]. Разом з тим, на практиці більш широке застосування отримують високоміцні бетони з міцністю 50-80 МПа [15, 148]. Для отримання високої міцності необхідно створити особливо щільну, міцну і монолітну структуру бетону [118, 120]. Цього можна досягти при виконанні низки умов, що впливають з фізичних основ структуроутворення бетону: застосування жорсткої бетонної суміші з низькими значеннями водоцементного відношення завдяки застосуванню суперпластифікаторів; висока гранично допустима витратою цементу; застосування суперпластифікаторів і комплексних добавок, які сприяють отриманню щільної структури бетону; використання добавок-прискорювачів тверднення, глиноземистого цементу; застосування комплексних спеціальних добавок; активація цементного розчину застосуванням високоміцних цементів і заповнювачів [65, 82].

Експлуатаційна надійність бетонів пов'язана з довговічністю, збереженістю працездатності в процесі експлуатації, що забезпечується високою міцністю, низькою проникністю, підвищеною корозійною стійкістю, компенсованою усадкою чи розширенням. Вирішення задачі одержання високофункціональних швидкотверднучих бетонів з необхідними властивостями значною мірою реалізується завдяки впровадженню нанотехнологічних прийомів, що базуються на цілеспрямованому формуванні структури матеріалу як гетерогенної, багатофазної системи складної ієрархії від нано- до макроструктурного рівня [43, 99, 100].

1.2. Способи прискорення тверднення сучасних бетонів

Отримання швидкотверднучих бетонів, що характеризується високою міцністю в ранньому віці (1-3 діб) при твердненні в нормальних умовах, досягається застосуванням швидкотверднучого цементу, а також різними

способами прискорення тверднення цементу. До цих методів належать: застосування жорсткої бетонної суміші з низькими значеннями водоцементного відношення завдяки застосуванню суперпластифікаторів; використання добавок – прискорювачів тверднення, глиноземистого цементу та ін .; активація портландцементу із застосуванням комплексних спеціальних добавок [3].

Швидкотверднучі цементы (ШТЦ або Rapid Hardening Cements, Regulated Set Cements) характеризуються швидким наростанням міцності у ранні терміни. Згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 при випробуванні стандартних зразків у віці двох діб тверднення портландцемент з високою міцністю в ранньому віці марок 400 і 500 повинен мати границю міцності при стиску відповідно не менше 15 і 20 МПа [26]. Згідно з європейськими нормами EN 197-1 швидкотверднучий портландцемент характеризується ранньою міцністю (через 2 доби) більше 10, 20 чи 30 МПа відповідно для класів за міцністю 32,5R, 42,5R, 52,5R.

Базуючись на теоретичних уявленнях про синтез міцності цементного каменю узагальнені основні напрямки отримання ШТЦ, зокрема забезпечення необхідних хіміко-мінералогічного складу клінкеру і дисперсності цементу; модифікування складу клінкерних мінералів, їх легування шляхом введення у сировинну суміш спеціальних добавок; введення в цемент спеціальних кристалізаційних затравок; синтез спеціальних цементів; механохімічна активація цементу з введенням в процесі помелу суперпластифікаторів і активних мінеральних добавок [20].

Клінкер швидкотверднучих цементів містить у своєму складі 60-65 % C_3S і C_2A , а вміст гіпсу для регулювання термінів тужавіння знаходився в межах 1,5-3,5 % залежно від вмісту C_2A . Тонина помелу ШТЦ є в межах 3500-4000 г/см² [95]. Швидкотверднучі цементы можна класифікувати за типом основних або базисних компонентів. При цьому швидкотверднучий цемент може містити один основний компонент (однокомпонентна система) або ж кілька основних компонентів (багатокомпонентна система). Які

основні компоненти, що відрізняються високою швидкістю гідратації, у складі цементів використовують силікати кальцію портландцементу (з високим вмістом аліту); алюмінати кальцію, тобто глиноземисті цементи, алюмосульфат кальцію (C_4A_3) в C_2S - C_4A_3 , алюмофторид кальцію ($C_{11}A_7F$) в C_3S - $C_{11}A_7F$ -цемент [41, 62, 95].

Особливо швидкотверднучі високоміцні лужні цементи одержують при замішуванні меленого шлаку з питомою поверхнею понад $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ водними розчинами солей лужних металів [96, 121]. Бетони на основі шлаколужних в'язучих характеризуються високою водо- та сульфатостійкістю, водонепроникністю та довговічністю [123, 150]. Проте такі лужні в'язучі ще не одержали достатньо широкого застосування при монолітному будівництві.

Технології отримання високоміцних швидкотверднучих цементів спрямовані, в основному, на підвищення їх реакційної здатності і ступеня гідратації. Резерви підвищення ефективності використання портландцементу та збільшення його міцності полягають у зменшенні міжзернової та капілярної пористості, поглибленні процесів гідратації [2, 42, 82]. Для полегшення протікання реакцій, збільшення їх швидкості необхідно зменшувати розміри частинок до мінімально можливих. При цьому із збільшенням ступеня дисперсності портландцементу константа швидкості реакції зростає обернено пропорційно квадрату радіуса частинок [52].

У цьому плані розроблено тонкомелені портландцементи з питомою поверхнею $500\text{-}600 \text{ м}^2/\text{кг}$ [89]. При механічному подрібненні твердих матеріалів відбуваються різні фізико-хімічні процеси, завдяки яким збільшується потенціальна енергія речовини і підвищується її хімічна активність внаслідок збільшення поверхневої енергії і енергії внутрішньої будови, при цьому одержані активовані речовини характеризуються термодинамічною нестійкістю, що сприяє підвищенню їх реакційної здатності [70, 79].

У США відомі цементи на основі глиноземистого і портландцементів, що дають можливість отримувати бетони зі значною міцністю через 2-3 год.

тверднення. Проте технологічний процес їх одержання є складним та дорогим, що полягає у виділенні з цементу частинок розміром більше 20 мкм, їх домелюванні та змішуванні з відсепарованою дрібнодисперсною фракцією [98].

На сучасному етапі найбільш перспективним можна вважати напрям виробництва високоміцних швидкотверднучих цементів за технологіями, що передбачають поряд із забезпеченням їх високої гідратаційної активності і максимально низьку водопотребу. Важливими особливостями таких технологій є їх зменшена енергоємність за рахунок заміни значної частки клінкеру мінеральними добавками [75]. Для розвитку такого напрямку з врахуванням широкого застосування ефективних суперпластифікаторів можливе здійснення механо-хімічної активації цементу в процесі його помелу, що передбачає інтенсифікацію хімічних процесів під впливом механічної енергії, яку речовина отримує при помелі [4, 73].

У результаті використання механо-хімічної активації отримано цементи, які характеризуються низькою водопотребою і високою міцністю при порівняно низькому масовому співвідношенні клінкерної складової і мінеральних добавок, високою дисперсністю і регламентованим зерновим складом, що стали відомими як в'язучі низької водопотреби (ВНВ). При сумісному тонкому помелі клінкеру або готового портландцементу і активних мінеральних добавок у присутності поверхнево-активної речовини (ПАР) стає можливим утворення органо-мінеральних комплексів між тонкодисперсними мінералами і молекулами ПАР. У результаті збільшується пластифікуючий ефект добавок та міцність в'язучого зростає. ВНВ характеризуються високою дисперсністю $S_{\text{пит}}=4000-5000 \text{ см}^2/\text{г}$, низькою водопотребою, високою активністю до 100 МПа [5, 20].

Одним із найбільш універсальних і доступних способів регулювання властивостей цементних систем є застосування добавок-модифікаторів, що забезпечує ефективність укладання бетону, розпалубку монолітних споруд у якнайкоротші терміни при достатній якості останніх, виготовлення

тонкостінних густоармованих конструкцій підвищеної міцності, можливість проведення будівельних робіт при понижених температурах [81, 90]. Широкий спектр добавок дозволяє припустити, що крім одиначної вартості та сумісності добавок, повинні враховуватися також: простота дозування; величина одержаного ефекту (пластифікуючий ефект; скорочення або відтягування термінів тужавіння, підвищення щільності бетону тощо); додаткові позитивні та побічні негативні ефекти [17, 85].

Зниження витрати води досягається при введенні добавок пластифікуючої групи на основі ПАР. Молекули ПАР мають полярну частину, представлену функціональними групами $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ та ін., і неполярну, представлену аліфатичними або ароматичними вуглеводневими радикалами [104, 141]. Внаслідок адсорбції ПАР суттєво знижують поверхневий натяг води на межі розділу фаз, забезпечує краще змочування поверхні. При введенні ПАР в дисперсну систему спостерігається нейтралізація різнойменних зарядів на її поверхні, пептизація флокул цементу і зниження в'язкості цементного тіста, в результаті чого досягається ефект розрідження бетонної суміші [18, 63, 114].

Сучасні суперпластифікатори представлені спеціально синтезованими ПАР на основі полікарбоксилатних ефірів (PCE). Молекула PCE має головний ланцюг з карбоксилатних груп, що мають негативний електричний заряд, і бічних ланцюгів, що відповідають за просторове відштовхування [31, 85]. За рахунок збільшення довжин бічних ланцюгів і скорочення основного можна цілеспрямовано управляти властивостями полімеру. При взаємодії полікарбоксилату із цементною складовою відбувається зменшення щільності адсорбції ПАР на поверхні цементного зерна і зберігається частина активних центрів від перекриття, що забезпечує доступ води до клінкерних мінералів, на відміну від пластифікаторів на основі сульфованих меламін- і нафталінформальдегідних смол [105, 117]. Останні утворюють на поверхні розділу рідкої і твердої фаз плівку, що створює структурно-механічний бар'єр з молекул, які мають лінійну форму, що викликає іммобілізацію

адсорбційно-зв'язаної води і ускладнює її доступ до поверхні клінкерних мінералів. Це призводить до сповільнення гідратації на ранніх стадіях тверднення цементної системи [104]. До проблем упровадження пластифікаторів у технологію бетонів та розчинів зараховують значну адсорбцію пластифікатора порами заповнювача, нестабільність пластифікуючої дії пластифікатора від часу його введення [33, 103].

З метою активізації процесів тверднення в'язучих використовують добавки-електроліти [3, 78]. В основі їх дії лежить збільшення розчинності вихідного в'язучого та кінцевих продуктів його гідратації внаслідок зміни іонної сили розчину. За впливом на раннє структуроутворення портландцементу додатки-електроліти можна поділити на дві групи [70, 96]. До першої зараховують солі натрію: хлорид, нітрат, нітрит, які суттєво не змінюють терміни тужавіння. До другої групи належать карбонат і силікат натрію, а також солі калію. В початковий період гідратації, завдяки здатності катіона K^+ до комплексоутворення з Ca^{2+} з одного боку, та карбонатів і силікатів лужних металів вступати в обмінні реакції з іншого боку, гіпс вилучається з процесів раннього структуроутворення і не виконує своєї основної функції - сповільнювача тужавіння трикальцієвого алюмінату.

Добавки-електроліти є в розчині у вигляді іонів, діючи на в'язучі речовини на молекулярному рівні і впливаючи на процес виникнення зародків або ж на швидкість росту кристалів [81, 90]. Серед добавок-прискорювачів багато таких, які реагують з в'язучими утворюючи малорозчинні сполуки [70, 113]. Прискорення процесу гідратації викликається прискоренням утворенням гелю з одночасним прискоренням коагуляції колоїдного розчину, при якій зерна цементу і гідратних новоутворень зближуються [141].

Однак, практично всі відомі прискорювачі тверднення характеризуються обмеженим використанням, що пов'язано з корозією арматури чи зниженням довговічності бетону [3, 90]. Серед відомих прискорювачів, які широко використовують, є натрію сульфат Na_2SO_4 . Він не

викликає корозію арматури, проте характеризується відносно низькою розчинністю. Перспективним є використання добавок, які характеризуються підвищеною розчинністю як прискорювачі тверднення [49].

Прискорення тверднення бетонів відбувається при введенні готових центрів кристалізації – неорганічних мікродисперсних продуктів гідратації портландцементу або споріднених речовин: гідросилікатів кальцію, мікрокремнезему, метакаоліну [107, 122, 125, 127]. Енергетичний бар'єр, необхідний для утворення нової фази зменшується в міру зростання міжфазної поверхні твердої фази та наближення кристалохімічних характеристик матеріалів, що створюють границю розділу фаз та нової фази. Збільшення кількості таких добавок понад 5% не впливає на процес тверднення, але може знизити міцність отриманого каменю за рахунок зменшення кількості гідратної фази.

Зола-винесення ТЕС характеризується високими пуцолановими властивостями, за рахунок вмісту реакційноздатних оксидів кремнію та алюмінію, що вступають у реакцію з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію [22, 115]. Високоякісна зола-винесення зменшує водопотребу портландцементів, що пояснюється вмістом, сферичних частинок, які збільшують рухливість суміші (“ефект роликотидшипника”) [70]. Як показує практика, золи-винесення широко використовуються при виробництві портландцементів, проте такі в'язучі зазвичай характеризуються нижчими показниками ранньої міцності порівняно із бездобавочними, а бетони на їх основі – вищими усадочними деформаціями, тому питання усунення цих недоліків є надзвичайно актуальним [120, 134].

Перспективним напрямом створення високоміцних матеріалів на основі цементу є використання ультрадисперсних добавок, при цьому при розробці нових матеріалів рекомендують застосовувати принципи формування високоміцної структури на основі надщільної упаковки [66, 71]. Широко використовують як модифікатори бетонів добавки метакаоліну та мікрокремнезему. При їх уведенні до складу бетону на мікрорівні

відбувається самоущільнення і значне поліпшення характеристик бетону [45, 51, 107].

Використання мікрокремнезему, а також оптимальне поєднання з органічними і мінеральними компонентами дало змогу забезпечити нові технологічні і конструктивні властивості бетону [109, 115]. Разом з тим, до недоліків ультрадисперсних добавок відносять високу водопотребу, в результаті чого цементні розчини втрачають рухливість, використання мікрокремнезему пов'язане із застосуванням підвищеної кількості суперпластифікаторів, для одержання диспергаційного ефекту схильних до агрегації частинок добавки [58, 102, 109]

Метакаолін як активна мінеральна добавка використовується при виробництві бетонів та розчинів замість частини цементу [51]. Його висока пуцоланова активність та дисперсність дозволяють забезпечити ущільнення цементної матриці [120]. Проте виробництво метакаоліну вимагає спеціальної сировини та обладнання, що обмежує можливість його виробництва. Як недолік метакаоліну відзначають високий вміст недегідратованого каоліну та частинок розміром понад 10 мкм. Метакаолін збільшує водопотребу цементних систем, що не дозволяє застосовувати його у великій кількості [51].

Використання однокомпонентних добавок не завжди технологічно і економічно виправдано. Основним недоліком монодобавок вважають прояв негативних їх властивостей, окрім позитивного впливу на характеристики бетону і розчину. Зокрема, одні добавки підвищуючи рухливість, одночасно призводять до зниження міцності, інші сприяють зниженню температури замерзання води і підвищенню водонепроникності, проте, спричиняють викликають корозію сталі і прискорене тверднення цементного тіста. Можливим способом зниження негативного впливу монодобавок є введення додаткового компонента, який може знизити або усунути негативний ефект монодобавки. Дія комплексних добавок є адитивною, а іноді синергетичною,

що може не тільки підсилювати основний ефект добавки, але й нейтралізувати його негативний побічний ефект [141, 154].

Особливі властивості комплексних добавок дозволяють регулювати швидкість тверднення цементного тіста і одночасно змінювати рухливість системи, структуру цементного каменю та його експлуатаційні характеристики. Значний практичний інтерес представляє використання добавок, що містять пластифікатор та неорганічний електроліт [37, 90]. Одержаний ефект обумовлений формуванням у цих умовах однорідної субмікропористої структури з максимально рівномірним розподілом у її об'ємі твердої фази.

Варіантом комплексних добавок є поєднання речовин, які є центрами кристалізації, поверхнево активних речовин і електролітів, при цьому виявляється комплексна дія: центри кристалізації полегшують процес утворення нової фази з розчину і сприяють формуванню впорядкованої структури зародків кристалів, поверхнево-активний компонент змінює рухливість і впливає на швидкість росту кристалічних новоутворень в цементному камені [111, 119, 122].

Одним із ефективних способів модифікування бетону є комплексна дія пластифікатора і кремнеземистого компонента, в результаті якого відбувається підвищення міцності бетону за рахунок збільшення кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію. Комплексну і підсилюючу дію добавки забезпечує водоредукуюча основа, що сприяє скороченню тривалості пластичного стану цементного тіста, відповідно, інтенсифікації гідратації, вмісту CSH (I) і міцності цементного каменю [16, 60].

Теоретичні основи одержання ефективних високоякісних бетонів різного призначення і підвищення експлуатаційної надійності полягають у керованому структуроутворенні на всіх етапах виробництва за рахунок використання композиційних в'язучих речовин, застосування комплексних хімічних модифікаторів і активних мінеральних компонентів.

1.3. Принципи наномодифікування портландцементних систем та бетонів на їх основі

Нанотехнології розглядають як сферу фундаментальної і прикладної науки, що містить сукупність теоретичного обґрунтування, практичних методів дослідження, аналізу, синтезу, а також методів виробництва і застосування матеріалів із заданою атомарною структурою шляхом цілеспрямованого керування окремими частинками з розмірами в діапазоні від 1 до 100 нм та організації речовини на атомно-молекулярному рівні, що дозволяє керувати макровластивостями речовини [1, 139].

Нанонаука та нанотехнології є новим інноваційним підходом у будівельному виробництві для створення бетонів з регламентованими властивостями. Сьогодні використовують науковий підхід, що базується на застосуванні потенціалу частинок нанометричного масштабу $(1-100) \cdot 10^{-9}$ м, який визначається розмірним ефектом, який поширюється в інтервалі 1-100 атомно-молекулярних діаметрів і полягає у виникненні якісних змін фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності, пов'язаних із зростанням кількості поверхневих атомів та їх внеску в загальний енергетичний стан системи [74]. При переході від макро- до нанорозміру відбуваються значні зміни хімічної реакційної здатності, механічних властивостей, поверхневої енергії і морфології поверхні композитів. При переході до наноструктурного рівня суттєво зростає роль міжфазної поверхні, що зумовлено відмінністю енергетичного стану поверхневих атомів та атомів всередині частинок. При цьому властивості поверхні визначають виникнення якісних змін фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності матеріалів, що пов'язано із зростанням кількості поверхневих атомів та їх внеску в загальний енергетичний стан системи [9].

Розглядають такі типи наноматеріалів, як нанопористі структури, наночастинки, нанотрубки та нановолокна, нанодисперсії, нанокристали та

нанокластери, які належать до колоїдних частинок з різним рівнем дисперсності і підпорядковуються законам колоїдної хімії [34, 139]. Відповідно до класифікації за геометричним принципом дисперсні системи можуть містити тривимірні наночастинки (3D-нанооб'єкти), в яких три розміри входять в наноінтервал, двовимірні наночастини, поперечні розміри яких відповідають нанорівню, а довжина може бути довільної величини, та одновимірні, в яких один розмір є в наноінтервалі, а два інших можуть бути як завгодно великі [80]. При цьому дисперсні системи, що містять понад 10% (за об'ємом) наноелементів належать до наноматеріалів, а при вмісті наночастинок менше, ніж 10 % – до наномодифікованих матеріалів [36].

Бетон характеризується складною гетеромасштабною структурою з гідратованих цементних фаз, мінеральних добавок, заповнювачів, властивості якого визначаються видом, розміром і характером взаємодії компонентів кожного структурного рівня, що створює можливість нанотехнологічного регулювання і контролю експлуатаційних характеристик такого композиту [33, 134]. Цементуючі дисперсні системи є об'єктами досліджень колоїдної хімії, особливістю яких є висока концентрація частинок в одиниці об'єму, і властивості яких описуються молекулярно-кінетичною теорією [61]. Гідратований портландцементний камінь утворює водно-дисперсну систему, представлену міжпоровою рідиною (дисперсійне середовище) та продуктами гідратації (дисперсна фаза). При цьому кристалогідрати розміром 200-600 нм є структурними елементами субмікрорівня, а гідросилікатний гель (до 100 нм) – колоїдного рівня, які визначають нанорівень структури цементного каменю та властивості композиційних матеріалів на його основі [99, 153]. Міцність цементного каменю забезпечується кристалами і їх зростками, розміри яких є в межах 10^{-7} – 10^{-9} м. У проміжках між кристалами розміщуються продукти гідратації, розміри яких менші, ніж 10^{-9} м [78]. Вони ущільнюють вільний простір, омонолічуючи всі новоутворення.

З погляду поромеханіки глобули гелю C-S-H, в яких міститься до 18% внутрішніх нанопор, заповнених структурною водою, відповідають за поропружні властивості, зумовлюючи поведінку матеріалів на основі портландцементів при висушуванні, під навантаженням і при старінні [1, 84]. У зв'язку з цим, управління наноструктурою зрівнює бетон з високотехнологічними матеріалами, структура яких може бути запроєктована за специфічними функціональними критеріями міцності, довговічності, зниженого рівня впливу на навколишнє середовище.

Модифікування однорідних на мікрорівні матеріалів наночастинками є результативнішим порівняно з модифікуванням мікронеоднорідних композиційних матеріалів, до яких належить бетон. Принцип рецептурно-технологічної досконалості таких матеріалів полягає в багаторівневому керуванні структуроутворенням полідисперсних систем з поетапним переходом до нижчого структурного рівня і виявляє доцільність проведення наномасштабного модифікування після досягнення максимальної якості на мікроструктурному рівні [136]. Ці принципи покладені в основу розроблення так званих нанобетонів, що об'єднують групу методів та спектр наноматеріалів, використання яких дозволяє керувати набором властивостей будівельних композицій завдяки створенню особливої структури на нанорівні [42, 139].

Наномодифікування бетону може здійснюватися двома способами [106]. Першим із них є проста модифікація, яка полягає в одностадійному введенні наномодифікаторів, другим – комплексна модифікація, яка є складним, багатоступеневим процесом з отриманням синергічних ефектів (пуцоланізація, мікроармування, покращення зчеплення). Нанотехнології передбачають наномодифікування за напрямком "зверху вниз" ("top-down"), коли матеріали диспергуються до об'єкта розміром у кілька нанометрів. Інший метод отримання нанооб'єктів, пов'язаний із використанням атомів, молекул, наночастинок, називається

"знизу вгору" («bottom up») і полягає у введенні наночастинок для формування макроструктури матеріалу [136].

Наноцемент з підвищеною кількістю мінеральних кремнеземистих добавок, одержаний завдяки механо-хімічній активації портландцементної системи до питомої поверхні 300-900 м²/кг за наявності полімерного модифікатора нафталінсульфонатного типу з формуванням на зернах портландцементу суцільних наноболонок (капсул товщиною 20-100 нм), структурованих катіонами кальцію, характеризується підвищеними темпами тверднення та будівельно-технічними властивостями порівняно з портландцементом [8, 73]. Інша технологія наноцементів полягає у використанні дрібнодисперсного цементу (Fine Cement) з вмістом наночастинок 24,0% і ультрадисперсного портландцементу (Ultra Fine Cement) з вмістом частинок менших 1 мкм – 39,0%, одержаних за допомогою високоенергетичних млинів, і дозволяє в 1,5-2 рази підвищити ранню та марочну міцність бетонів на їх основі [103].

Друга стратегія наномодифікування будівельних матеріалів активно реалізується при введенні ультрадисперсних мінеральних добавок із забезпеченням ефекту наповнювача в початковий період та ранньої пуцоланової реакції з утворенням С-S-H фаз нанорозмірного масштабу. З метою наномодифікування будівельних матеріалів на основі портландцементів використовують нанокремнезем, таурит, шунгіт і вуглецеві наноматеріали (вуглецеві нанотрубки і нановолокна) [80, 99]. Модифікаційні ефекти та механізми впливу введених наноматеріалів на особливості гідратації та властивості цементних матеріалів полягають у реалізації ефектів посіву центрів кристалізації (seeding effect) [125], ущільнення (packing effect) [108], зростання хімічної активності, у зв'язку із чим прискорюється гідратація і набір ранньої міцності портландцементів [12, 137], дисперсні наночастинок збільшують в'язкість рідкої фази, підвищуючи стійкість бетонної суміші до розшарування і покращуючи легковкладальність системи [143]; сприятливо впливають на формування дрібних алюмоферитних

кристалітів і підвищують однорідність гідросилікатів [126]; беруть участь в пуцоланових реакціях, що призводить до зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формування додаткової кількості C-S-H [156]; покращують структуру контактної зони цементна матриця–заповнювач [122]; забезпечення наночастинками зменшення утворення тріщин, підвищення твердості, міцності на згин матеріалів на основі цементу [136]. Наявність в композиті частинок з високою поверхневою вільною енергією, носієм якої може бути дисперсна добавка (причому величина поверхневої енергії збільшується з пониженням ступеня дисперсності добавки), забезпечує створення умов для прояву явища самоорганізації структури [94].

На сьогодні нанотехнології в бетонознавстві реалізуються шляхом управління структуроутворенням за двома напрямками – введення первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів (первинних наноматеріалів) або безпосередній синтез наномасштабних об'єктів як в об'ємі матеріалу, так і на границі розділу фаз [34, 44]. До синтезованих нанорозмірних модифікаторів належать вуглецеві наномодифікатори: фулерени, одно- та багатостінні нанотрубки та ін., які поєднують властивості молекул і твердого тіла, обумовлюючи, високі фізико-механічні характеристики, зокрема такі, як міцність і модуль пружності [29]. Вуглецеві нанотрубки є протяжні, замкнуті, порожні всередині, каркасні структури, що складаються з згорнутих у вигляді циліндра стрічок з упаковкою атомів за типом графіту, можуть бути одношаровими і багатшаровими [80, 152].

Доведено, що введення вуглецевих наноструктур у в'язучі композиції призводить до покращення фізико-механічних властивостей цементних розчинів і бетонів на їх основі [38, 100]. Значний потенціал від використання вуглецевих нанотрубок в матеріалах на основі цементу полягає у підвищенні міцності на згин цементної матриці. При цьому вуглецеві нанотрубки працюють як «наноарматура», внаслідок їх високої міцності на розтяг [57, 155]. При введенні нанотрубок з діаметром близьким до товщини шарів C-S-H спостерігається суттєва зміна властивостей цементної матриці,

зокрема міцності при стиску та згині та зниження тріщиноутворення, особливо в поверхневих шарах високофункціональних цементних композитів [80, 139]. Уведення багатошарових вуглецевих нанотрубок в цементний розчин призводить до збільшення міцності на згин і до зниження пористості. Причому розподіл пор стає більш рівномірним, як і їх розміри [57]. Мікроструктура модифікованих зразків показує, що багатошарові вуглецеві нанотрубки сприяють рівномірному розподілу навантаження [137].

Результатом наномодифікування цементів вуглецевими наноматеріалами є впорядкування порового простору, причому ефект від наночастинок посилюється при їх сумісному введенні з добавками пластифікуючої групи [80]. Досліджено також властивості матриць на основі портландцементу, шлакомісткого та золошлакомісткого цементів, модифікованих добавкою природного цеоліту та комплексною добавкою, що складається з вуглецевих нанотрубок в розчині пластифікатора С-3 [77]. Доведено, що додавання комплексної добавки на основі нанотрубок у розчині пластифікатора призводить до збільшення об'єму мікропор, а розподіл пор свідчить про зростання відносного об'єму пор з середнім радіусом близько 6 нм [142]. Встановлено, що комплексні добавки на основі пластифікаторів та нанотрубок краще працюють у в'язучих системах, у складі продуктів гідратації яких переважає гелевидна фаза, що є основою для кристалізації низькоосновних гідросилікатів кальцію [63].

Показано, що при введенні вуглецевих нанотрубок спостерігається інтенсифікація кристалізації новоутворень та має місце формування більш щільного водонепроникного гідросилікатного та гідроалюмосилікатного шару для отримання гідроізоляційних будівельних розчинів з покращеними експлуатаційними властивостями завдяки оптимізації матеріалу на всіх рівнях структури, зокрема на мезо-, мікро- та нанорівнях [50, 142]. Разом із тим, при цьому не вирішені проблеми однорідного розподілу вуглецевих наномодифікаторів в середовищі цементної матриці через їх підвищену схильність до агломерації, недостатньо високе зчеплення нанотрубок з

матрицею, що не дозволяє повністю використовувати їх високий модуль пружності, а методи синтезу наноматеріалів потребують дороговартісного спеціального обладнання та висококваліфікованого персоналу, що суттєво впливає на зростання їх собівартості [80, 97].

Використання мікро- і нанокремнезему дозволяє значно підвищити характеристики традиційного бетону на портландцементі за рахунок щільної упаковки частинок і зниження водоцементного відношення, що призводить до зниження капілярної пористості. Такий ефект зумовлений пуцоланічними властивостями, причому нанокремнезем значно активніший, ніж мікрокремнезем [102, 107]. Введення нанокремнезему призводить до скорочення термінів тужавіння, прискорення часу досягнення максимальної температури гідратації, зниження кількості гідроксиду кальцію в ранньому віці, що прискорює гідратацію аліту [126].

Нанокремнезем дозволяє покращити експлуатаційні властивості бетону завдяки реалізації ефекту заповнення пор продуктами реакції [129], прискоренню реакції гідратації [136], підвищенню міцності на стиск [91], поліпшенню морозостійкості матеріалу [143], зниженню проникності [34]. При використанні нанокремнезему відбувається зміна мікроструктури затверділого цементного каменю. При введенні 5% нано-SiO₂ формуються крупні кристали C-S-H, розміри яких можуть бути в межах до 1,2 мкм, при введенні 1% нано-SiO₂ частинки C-S-H зменшуються до 600 нм [138].

Унікальна технологія нового прискорювача тверднення X-SEED (Crystal Speed Hardening concept) базується на введенні синтетично отриманих наночастинок CSH-кристалів, які є готовими центрами кристалізації гідросилікатів і забезпечують їх ріст без енергетичного бар'єру в поровому просторі між цементними зернами [116, 119]. Одним із широко застосовуваних прийомів нанотехнології у виробництві високоякісних бетонів є використання ефективних добавок ПАР [56, 104]. Дія нанодисперсних модифікаторів пластифікуючої групи проявляється у зміні хімічних процесів на поверхні розділу фаз через створення адсорбційних

шарів, які стримують ріст кристалів, впливають на їх габітус, ступінь змочування дисперсних частинок [95]. В останні роки розроблено добавки нового покоління – високоефективні суперпластифікатори групи «Glenium» з нанопроєкованими молекулярними ланцюгами, що дозволяють максимізувати відштовхуючий ефект при адсорбції на поверхні зерен цементу для високого водоредукування і тривалого збереження рухливості бетонної суміші [25, 105].

Нанотехнологічним підходом створення високотехнологічних бетонів з високою ранньою міцністю є технології високоякісних в'язучих наноматеріалів та органо-мінеральних нанокомпозитів – матеріалів з мінеральної і полімерної складових, об'єднаних на нанорівні [48, 109]. Для одержання високоміцного цементного каменю ефективним є використання комплексної органо-мінеральної добавки на основі кремнеземистих добавок різного походження та полікарбоксилатних суперпластифікаторів [68, 147].

При реалізації комплексної модифікації суперпластифікатора і активного діоксиду кремнію досягається забезпечення водоредукуючих властивостей і відбувається зв'язування гідроксиду кальцію в гідросилікати, причому процес відбувається без збільшення твердої фази, тобто без формування внутрішніх напружень. У дослідженні [102] показано, що з підвищенням вмісту аморфного мікрокремнезему, міцність бетону збільшується практично в 1,5 рази при заміні цементу до 20%, при цьому загальна пористість структури знижується завдяки заміні механічно слабкої фази гідроксиду кальцію міцнішою гідросилікатною фазою.

При підвищенні дисперсності мікрокремнезему до нанорозмірів, суттєво прискорюються процеси гідратації у зв'язку з тим, що частинки відіграють роль центрів зародкоутворення для формування більш щільних частинок C-S-H. При цьому формування фази C-S-H нічим не обмежується, і новоутворення заповнюють поровий простір. Велика кількість центрів кристалізації є причиною прискорення процесу гідратації цементу [99].

Основною особливістю дисперсних добавок мікро- та нанокремнезему є полегшення процесу зародкоутворення, оскільки їх частинки є практично ізоморфними з продуктами новоутворень. Енергетично вигідним стає ріст кристалів новоутворень на ділянці з дислокаціями, що зумовлено появою додаткової поверхні для осадження продуктів гідратації [122].

Прискорення реакції гідратації цементу при введенні нанокремнезему спричинене високою питомою поверхнею частинок і їх реакційною здатністю [36]. Однак величина питомої поверхні частинок повинна бути оптимальною, бо її збільшення призводить до зростання водопотреби та прискорення термінів тужавіння. Дослідниками встановлено, що міцність цементного розчину при введенні нанокремнезему в кількості 5% призводить до збільшення міцності на 64% через 1 добу тверднення і на 35% через 28 діб порівняно з контрольними складами [108].

Концепція розроблення високофункціональних композитів різного функціонального призначення з регламентованими властивостями потребує системного дослідження цементної матриці в широкому діапазоні рецептурних рішень на всіх стадіях кристалізації та структуроутворення. Використання ультрадисперсних добавок, наночастинки яких характеризуються високою некомпенсованою поверхневою енергією і здатні істотно змінювати фізико-хімічні взаємодії в бетоні, відіграючи роль катализаторів або центрів кристалізації залежно від хімічного складу поверхні і концентрації, дозволяє реалізувати нанотехнологічні підходи організації структури і формування властивостей шляхом безпосереднього синтезу нанооб'єктів в об'ємі тверднучої системи [99, 100].

Основне завдання наномодифікування є управління процесом формування структури матеріалу «від низу до верху» (від нанорівня до макроструктури бетонної суміші) і кінетикою всього спектру хімічних реакцій, які супроводжують процес тверднення. Так, використовуючи нанодисперсні модифікатори, можна управляти кінетикою взаємодії між цементом і водою замішування і досягати максимальних позитивних ефектів

на стадіях: розчинення цементних зерен, отримуючи задану реологію; колоїдації, забезпечуючи необхідну збереженість рухливості в часі; кристалізації, посилюючи гетерофазні межі контактних зон і, таким чином, підвищуючи міцність, водо- і морозостійкість бетону. Комплекс фізико-хімічних взаємодій в структурі цементного каменю на нанорівні створює можливість зміни реакцій гідратації, розкриваючи нові закономірності для розуміння природи гідратних фаз (нанонаука), а також розроблення високофункціональних бетонів (нанотехнології), що забезпечує контрольоване і екологічно чисте виробництво портландцементів і бетонів.

1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза

Одним із найважливіших напрямів у будівельному матеріалознавстві є розроблення високотехнологічних та швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури з покращеними експлуатаційними властивостями на основі наномодифікованих портландцементних композицій, які забезпечують керування процесом формування структури матеріалу знизу вгору (від нанорівня до макроструктури бетону), а також кінетикою і механізмом всього спектру хімічних взаємодій на ранніх стадіях процесу тверднення цементної матриці. Узагальнення результатів досліджень у галузі технології монолітного бетонування свідчить, що прискорення тверднення бетону вимагає нового підходу до створення цементної матриці, основою якого є регулювання процесу структуроутворення на мікро- і наноструктурних рівнях, що дозволяє забезпечити підвищення функціональних характеристик та одержати нові за складом та якісно відмінні за структурою та властивостями конструкційні матеріали.

На підставі детального і всебічного аналізу наукових літературних джерел і патентних матеріалів вітчизняних та зарубіжних вчених

(Ю. М. Баженов, В. Г. Батраков, І. В. Барабаш, В. М. Вировой, В. І. Гоц, Л. Й. Дворкін, В. М. Дерев'янка, В. І. Калашніков, В. П. Кузьміна, О. А. Кучеренко, Н. В. Кондратьєва, П. В. Кривенко, Я. Малолепши, А. А. Плугін, К. К. Пушкарьова, Р. Ф. Рунова, М. А. Саницький, К. Скрівенер, М. В. Суханевич, С. М. Толмачев, О. В. Ушеров-Маршак, Л. Чарнецки, М. В. Шпирько, Л. О. Шейніч, Й. Штарк та ін.), що присвячені розробленню модифікованих багатокомпонентних в'язучих та швидкотверднучих будівельних композитів на їх основі, а також наномодифікуванню структури цементуючої матриці, можна зробити висновок щодо необхідності проектування наномодифікованих портландцементних композицій з високою ранньою та марочною міцністю, щільністю, деформативними властивостями, морозостійкістю. Це дозволить цілеспрямовано керувати технологічністю і кінетикою структуроутворення, інтенсифікувати початкові стадії тверднення та створити міцну і монолітну структуру бетону із високими реологічними та фізико-механічними властивостями, що визначають їх довговічність та широкий спектр галузей використання.

Аналіз відомих закономірностей формування структури будівельних матеріалів дозволяє висунути гіпотезу про можливість розроблення швидкотверднучих бетонів для конструкційних матеріалів з регламентованими будівельно-технічними властивостями завдяки цілеспрямованому керуванню та контролю процесами раннього структуроутворення і формування структури цементуючої матриці шляхом комплексного багаторівневого модифікування на мікро-, субмікро- та наноструктурному рівнях органо-мінеральними добавками, які містять полікарбоксилатні суперпластифікатори, ультрадисперсні мінеральні добавки та невеликі дози нанодисперсних матеріалів, що забезпечує внаслідок їх синергетичної дії досягнення промислово значущих макроефектів.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

У формуванні ранньої міцності та необхідних будівельно-технічних властивостей швидкотверднучих бетонів основну роль відіграє цементуюча матриця. Як в'язучу речовину використовували портландцементи загальнобудівельного призначення ПЦ І-500 ПАТ «Івано-Франківськцемент» і ПЦ ІІ/А-Ш-500 ПАТ «Волинь-цемент». Хімічний склад портландцементного клінкеру ПАТ «Івано-Франківськцемент» представлений в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Хімічний склад портландцементних клінкерів

Вміст оксидів, мас.%						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
ПАТ «Івано-Франківськцемент»						
21,44	5,22	4,84	66,18	0,85	0,65	0,59
ПАТ «Волинь-цемент»						
23,46	5,34	4,74	64,18	0,91	0,73	0,61

Основними фізичними та механічними властивостями портландцементів згідно з ДСТУ Б В 2.7-46:2010 є тонина розмелювання, терміни тужавіння та міцність. Як показали результати випробувань (табл. 2.2), досліджені портландцементи задовольняють вимоги чинних стандартів щодо тонини розмелювання, термінів тужавіння, ранньої та стандартної міцності.

Фізико-механічні властивості портландцементів

Цемент	$S_{\text{пит.}}$, м ² /кг	A_{008} , %	НГТ, %	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб		
				початок	кінець	2	7	28
ПАТ «Волинь-цемент»								
ПЦ II/A-III-500	395	1,8	26,5	2-30	4-00	25,0	38,7	52,5
ПАТ «Івано-Франківськцемент»								
ПЦ I-500-P	340	1,6	25,0	2-20	4-20	28,5	38,5	51,4

За даними лазерної гранулометрії, портландцементи ПЦ I-500-Н та ПЦ II/A-III-500 характеризуються близьким гранулометричним складом (рис. 2.1). Вміст зерен із розмірами менше, ніж 10, 20 та 60 мкм для ПЦ II/A-III-500 становить 21,45; 50,80 і 91,45 % відповідно, тоді як для ПЦ I-500-Н – 25,32; 50,80 та 94,60 %. Ефективні діаметри D_{10} та D_{50} портландцементу ПЦ I-500-Н становлять відповідно 5,75 та 19,42 мкм, а максимум на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами знаходиться в межах 10-40 мкм. Ефективні діаметри частинок портландцементу ПЦ II/A-III-500

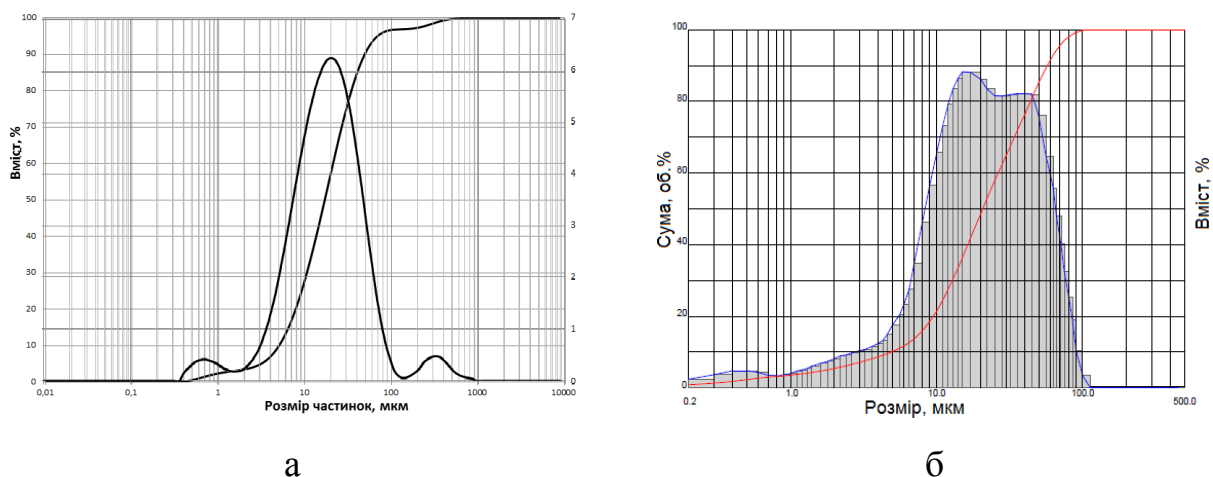


Рис. 2.1. Гранулометричний склад портландцементів: ПЦ I-500-Н (а) та ПЦ II/A-III-500 (б)

D_{10} та D_{50} становлять 4,87 та 20,63 мкм відповідно, при середньому діаметрі частинок проби 26,68 мкм.

Як активні мінеральні добавки в роботі використовували – зола-винесення Бурштинської ТЕС, мікрокремнезем (Elkem Microsilica Grade 940-U) та метакаолін ТзОВ «Мета Д». Хімічний склад додаткових цементуючих матеріалів наведений в табл. 2.3 і відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-128-2006.

Таблиця 2.3

Хімічний склад мінеральних добавок

Мінеральна добавка	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
Зола-винесення	52,80	24,10	14,10	4,00	3,40	1,00	3,00
Мікрокремнезем	94,70	0,68	5,3	0,85	1,01	-	1,23
Метакаолін	53,42	43,80	0,75	0,45	-	-	-
Аеросил	99,8	-	0,2	-	-	-	-

Зола-винесення – тонкодисперсний продукт високотемпературної обробки мінеральної частини вугілля. Основним компонентом золи-винесення є скловидна алюмосилікатна фаза. За дисперсністю ця зола-винесення належить до класу А ($S_{\text{пит}} > 300 \text{ м}^2/\text{кг}$, вміст зерен фракції D_{50} і D_{90} становить відповідно 23,87 і 81,59 мкм) (табл. 2.4). Розподіл частинок за фракціями золи-винесення зображено на рис. 2.2, а.

Таблиця 2.4

Характеристика фракційного складу мінеральних добавок

Добавка	<10 мкм, %	<20 мкм, %	<50 мкм, %	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм
Метакаолін	30,73	55,22	81,15	3,65	17,13	73,67
Зола-винесення	25,47	44,86	87,66	3,66	23,87	81,59
Мікрокремнезем	100,0	100,0	100,0	0,07	0,15	0,30
Аеросил	-	-	-	0,006	0,008	0,015

Високоактивний метакаолін (ВМК) – це пуцоланова добавка, одержана термічною обробкою каоліну та характеризується високою пуцолановою активністю [45, 151]. ВМК виробляється у контрольованих умовах з отриманням однорідного продукту за гранулометричним розподілом частинок за фракціями, питомою поверхнею, кольором та хімічним складом [51]. Внаслідок термообробки каолініту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проходить реакція дегідратації, утворюється аморфний силікат алюмінію. За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2.3, а), метакаолін містить недегідратованого каолініту близько 30%.

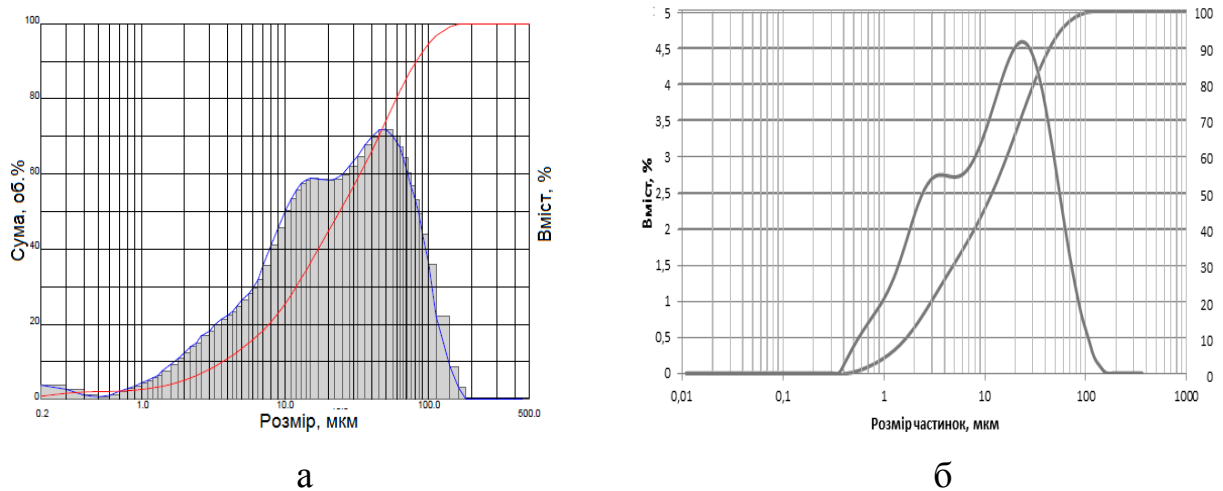


Рис. 2.2. Гранулометричний склад золи-винесення (а) та метакаоліну (б)

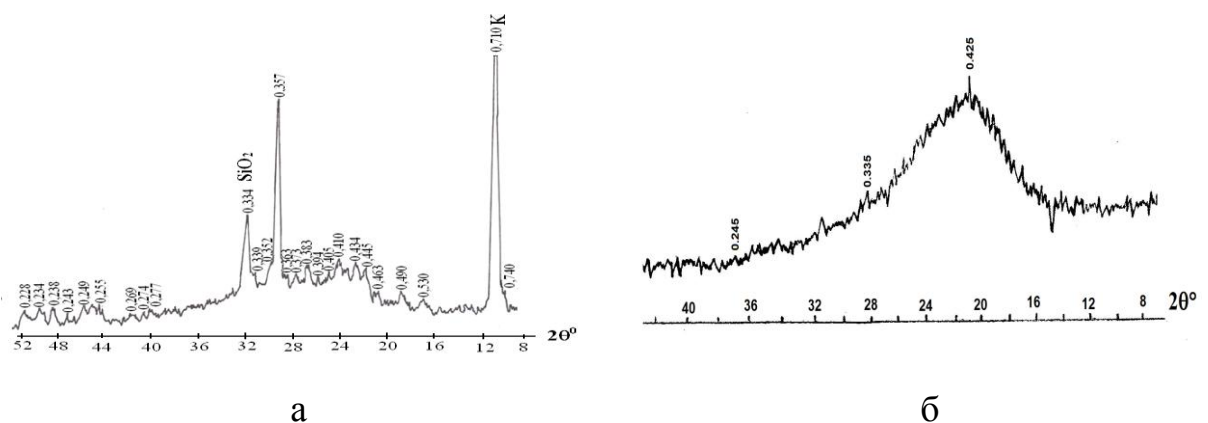


Рис. 2.3. Дифрактограми метакаоліну (а) та мікрокремнезему (б)

Згідно з даними гранулометричного аналізу (рис. 2.2, б), розподіл зерен за фракціями метакаоліну виражається широким діапазоном розмірів від 0,1 до 200 мкм, а максимум на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами знаходиться в межах 10-20 мкм. Ефективні діаметри D_{10} , D_{50} та D_{90} становлять відповідно 3,65; 17,13 та 73,67 мкм, при середньому діаметрі частинок 30,01 мкм (табл. 2.4).

Мікрокремнезем – активна тонкодисперсна мінеральна добавка для бетонів торгової марки Elkem Microsilica Grade 940-U. Мікрокремнезем (МК) характеризується наявністю скловидної фази SiO_2 85-95%. Дифрактограма мікрокремнезему (рис. 2.3, б) представлена дифракційним галом, на фоні якого спостерігаються незначні дифракційні максимуми, що відповідають β -кварцу ($d/n = 0,425; 3,35; 2,45$ нм). Насипна густина мікрокремнезему в ущільненому стані становить 660 кг/м^3 .

Ефективні діаметри частинок мікрокремнезему D_{10} ; D_{50} і D_{90} становлять 0,07; 0,15 та 0,4 мкм відповідно (рис. 2.4, а). Крива розподілу зерен за фракціями мікрокремнезему характеризується двома максимумами в межах 1,1 та 40 мкм. Активні мінеральні добавки зола-винесення та мікрокремнезем відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-128-2006 та ДСТУ Б В.2.7-176:2008 щодо їх використання у цементах та бетонах.

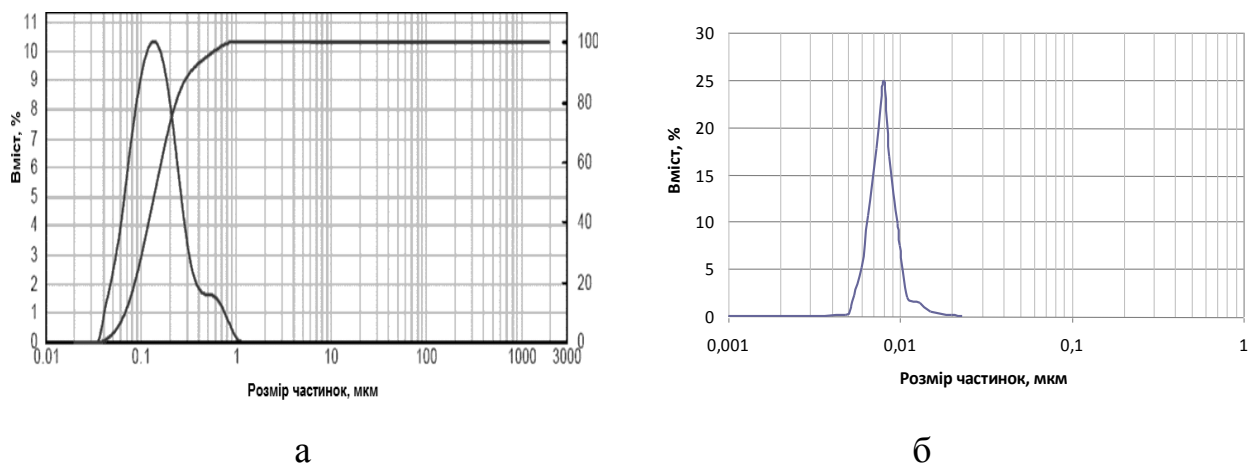


Рис. 2.4. Гранулометричний склад мікрокремнезему (а) та нанокремнезему аеросилу А-380 (б)

Аеросил – білий порошок колоїдного (аморфного) діоксиду кремнію безводного, належить до групи синтетичних активних високодисперсних мінеральних наповнювачів. У роботі застосовано добавку Aerosil-380 (А-380), що характеризується питомою поверхнею 300 ± 30 м²/г з середнім розміром частинок 4-7 нм (рис. 2.4, б). Аеросил містить 99,8 мас. % SiO₂. Насипна густина приблизно 50 г/л, істинна густина – 2,36 г/см³; рН водної суспензії – 4,0.

Для випробування портландцементів використано моно- та поліфракційні стандартні піски згідно з ДСТУ Б В.2.7-189:2009 та ДСТУ EN 196-1:2007. Як дрібні заповнювачі для проектування складу та приготування бетонних сумішей швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій використано кварцові піски Ясинецького, Жовківського родовищ Львівської області та Рогатинського родовища Івано-Франківської області. На основі даних ситового аналізу (рис. 2.5) одержано криві розсіювання (рис. 2.6, а). Аналіз отриманих ситових кривих заповнювачів свідчить про те, що піски Ясинецького та Рогатинського родовищ характеризуються високим вмістом дрібних фракцій менше, ніж 0,63 мм. У той же час, за гранулометричним складом пісок Жовківського родовища відповідає складу піску для важких бетонів згідно з ДСТУ Б В.2.7-32-95.

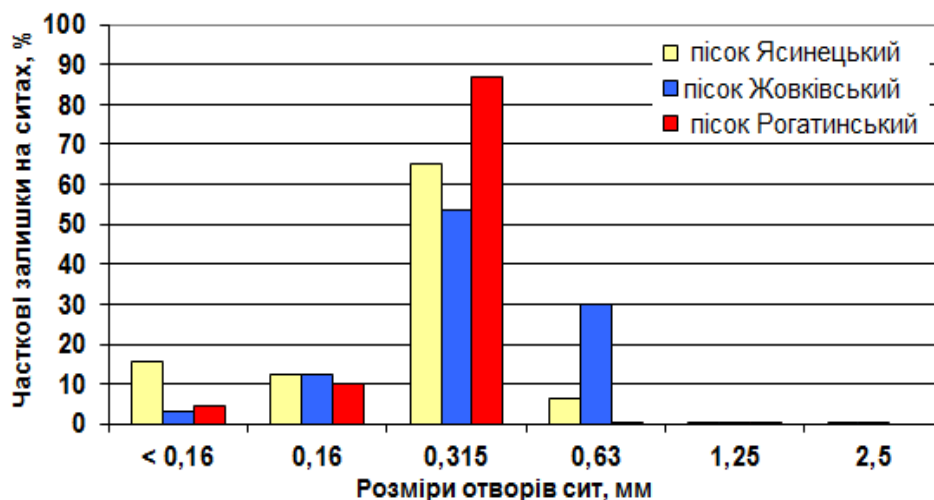


Рис. 2.5. Залишки на ситах для використовуваних пісків

Піски Ясинецького та Жовківського родовищ Львівської області характеризуються модулем крупності 1,3 та 1,8 відповідно. Показники якості заповнювачів наведені у табл. 2.5. Пісок Жовківського родовища характеризується дуже низьким вмістом органічних домішок, а пісок Ясинецького родовища – низьким вмістом органічних домішок, за цим показником вони задовольняють вимоги стандарту щодо пісків для бетонів. Показники якості кварцових пісків відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-32-95 для важких бетонів.

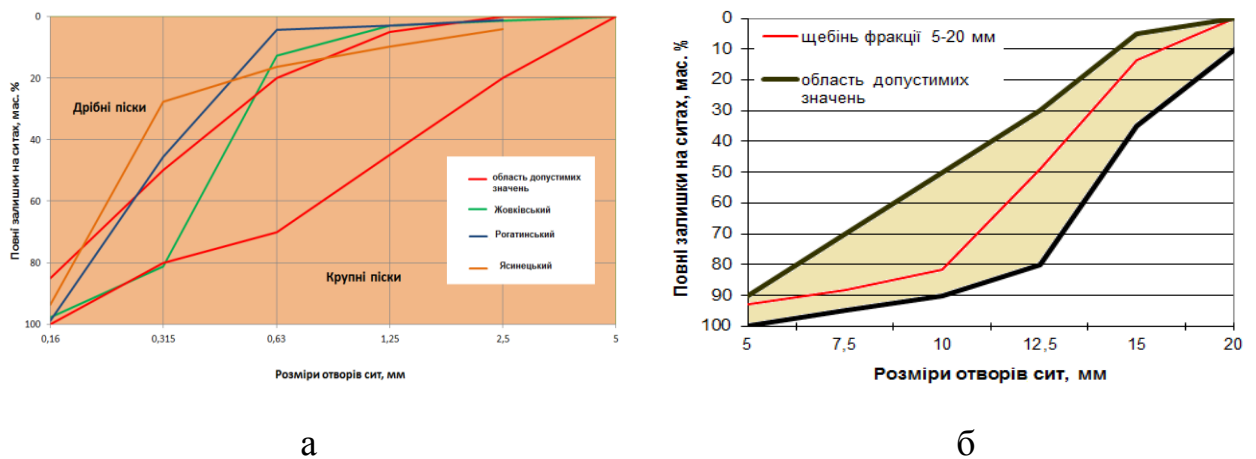


Рис. 2.6. Криві розсіювання дрібних заповнювачів (а) та щебеню Віровського родовища фракції 5-20 мм (б)

Таблиця 2.5

Показники якості дрібних заповнювачів
(ДСТУ Б В.2.7-232:2010, ДСТУ Б В.2.7-71-98)

Заповнювач	Модуль крупності, M_k	Насипна густина, ρ_n , кг/м ³	Істинна густина, $\rho_{іст}$, г/см ³	Порожність, $V_{мп}$, %	Вміст пиловидних і глинистих частинок, %
Жовківський пісок	1,8	1470	2,62	43,8	0,6
Ясинецький пісок	1,3	1465	2,62	43,5	1,4
Рогатинський пісок	1,6	1410	2,62	46,2	2,7

Як крупний заповнювач в роботі використано гранітний щебінь Віровського родовища фракції 5 - 20 мм з насипною густиною 1470 кг/м^3 , істинною густиною – $2,64 \text{ г/см}^3$, без глинистих та пиловатих домішок, вміст зерен пластинчатої (лещадної) та голчатої форми становить 10 %, а марка за дробимістю 1400 (табл. 2.6), що задовольняє вимоги ДСТУ Б В.2.7-74-98 для виготовлення важких бетонів. Крива розсіву щебеню є в межах допустимих значень для бетонів (рис. 2.6, б).

Таблиця 2.6

Показники якості щебеню

Назва показника якості	Одиниці вимірювання	Значення показника	
		нормативне	фактичне
Зерновий склад			
Повні залишки на ситах:			
d – 5 мм	%	90-100	93,3
$0,5(d+D) - 12,5 \text{ мм}$	%	30-80	55,1
D – 20 мм	%	до 10 вкл.	3,0
$1,25D - 25 \text{ мм}$	%	до 0,5 вкл.	0,0
Вміст пиловидних і глинистих частинок	%	не більше 1	0,6
Вміст глини в грудках	%	не більше 0,25	відсутня
Насипна густина	кг/м^3	більше 1100 до 1550 вкл.	1450
Вміст зерен пластинчатої (лещадної) та голчатої форми	%	Не більше 35	10,0

Для регулювання реологічних характеристик наномодифікованих портландцементних композицій використовували добавки пластифікуючої групи на основі поверхнево-активних речовин. Для визначення оптимального пластифікатора за критерієм покращення реологічних властивостей та сумісності (синергії) з іншими компонентами системи було досліджено

модифікатори на основі полікарбоксилату (BASF Glenium Ace 430, BASF Glenium 115, Cryso PLAST 460), меланіну (Alplast FM 20), сульфат нафталіну (Alplast SM-11, Alplast SM-21), лігосульфату (Alplast SL-4).

Суперпластифікатор полікарбоксилатного типу BASF Glenium ACE 430 (PCE) – це добавка нового покоління з нанопроєктованими бічними ланцюгами (табл. 2.7). Добавки нового покоління на основі полікарбоксилатів – це синтетичні, розчинні в воді поверхнево активні ланцюгові або сітчасті полімери та кополімери [105]. Виходячи з структурної будови, суперпластифікатори нової генерації відрізняються від традиційних типом і значно меншою кількістю іонних груп (досить слабкі поліелектроліти), а також зв'язаною просторовою структурою наявних бічних ланцюгів. Суперпластифікатори нового покоління містять активні групи OH; -COO; CHO; -C=O. Середня молярна маса суперпластифікаторів становить від декількох тисяч до 10 000 г/моль та більше.

Таблиця 2.7

Технічна характеристика суперпластифікатора Glenium ACE 430

Вміст сухої речовини, %	Густина при 20 °С, г/см ³	pH при 20°С	Вміст хлоридів, мас.%	Вміст лугів (Na ₂ O екв.), мас.%
25 ±1,25	1,060±0,02	5,5±1,5	≤ 0,1	Менше 0,6

Як лужний активатор тверднення портландцементних систем з ультрадисперсними мінеральними добавками застосовували сульфат натрію ТУ 2141-028-00204854-95 чистий для аналізу (ЧДА). Масова частка натрію сульфату (Na₂SO₄) в добавці не менше 99,4–98,0 %, масова частка хлоридів у перерахунку на NaCl не більше 0,2–0,7 %, масова частка води не більше 0,3–1,0%. Сульфат натрію – білі гігроскопічні кристали, густиною 2,68 г/см³. Розчинність у воді Na₂SO₄ при 20 °С становить 19,2; при 100 °С – 42,3 г/100г.

Для модифікування властивостей портландцементних систем на нанорівні як прискорювач тверднення використано інноваційний

наномодифікатор Master X-SEED згідно з концепцією Crystal Speed Hardening, що представляє суспензію колоїдних частинок гідросилікатів кальцію – С-S-H [25]. Добавка X-SEED 100 - суспензія активних частинок нанорівня, призначена для прискорення процесу гідратації цементу в перші години після змішування (3-6 год). Згідно з дослідженнями інфрачервоної спектроскопії (рис. 2.7, а), основні смуги поглинання 1058; 452 см^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язків Si-O-Si. На спектрах спостерігаються також смуги 3445 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням води. Дифракційні максимуми на дифрактограмі добавки X-SEED 100 (рис. 2.7, б) відповідають нітрату натрію ($d/n = 0,307; 0,278; 0,229; 1,89$ та ін.), що використовується як стабілізатор цієї наномодифікованої композиції. В табл. 2.8 наведено технічну характеристику добавки.

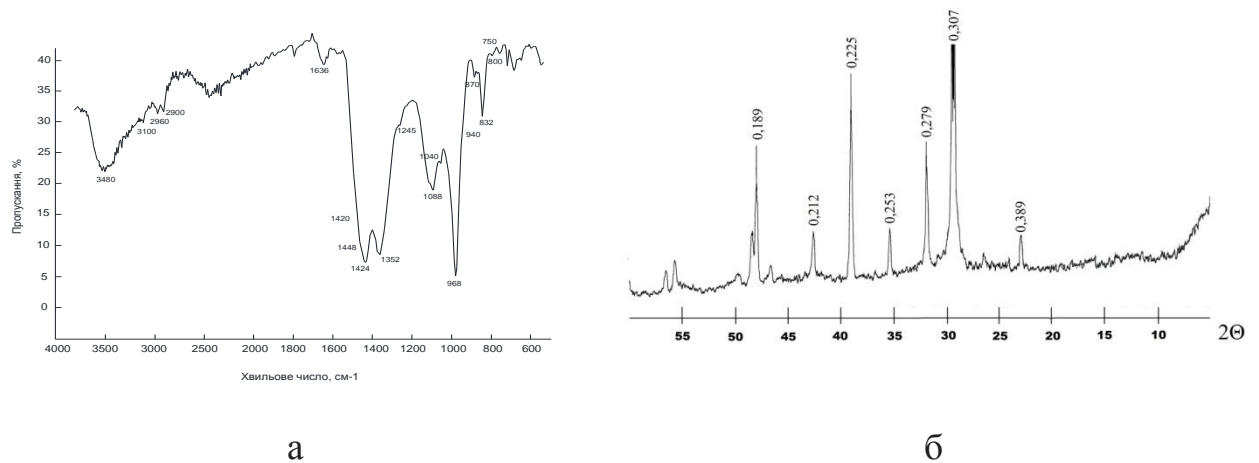


Рис. 2.7. ІЧ-спектр (а) та дифрактограма (б) добавки X-SEED 100

Таблиця 2.8

Характеристика добавки X-SEED 100

Показник	Значення показника
Зовнішній вигляд	Суспензія білого кольору
Густина при (20 °С), г/см^3	1,135±0,02
Водневий показник, рН	11
Вміст Cl^- -іону, мас. %, не більше	0,1

2.2. Фізико-механічні випробування

Фізико-механічні випробування портландцементів та наномодифікованих портландцементних композицій проводили згідно з ДСТУ Б.В. 2.7-185:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-187:2009, ДСТУ EN 196-1:2007 та ДСТУ Б.В. 2.7-188:2009 і охоплювали визначення нормальної густоти та термінів тужавіння цементного тіста, границі міцності при стиску та згині, тонини помелу портландцементу та модифікованих портландцементних композицій. Випробування портландцементних систем проводили на зразках 2x2x8 см та 4x4x16 см. Дослідження фракційного складу і тонини розмелювання в'язучих композицій проводили шляхом визначення залишку на ситі № 008 і питомої поверхні матеріалів методом повітропроникності на поверхнемірі ПМЦ-500.

Введення комплексних хімічних добавок до портландцементних композицій та бетонних сумішей на їх основі, а також визначення ефективності їх дії здійснювали згідно з ДБН В.2.7-64-97, ДСТУ Б В.2.7-69-98 та ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001) [27]. Для підвищення якісних показників цементуючих систем проводили їх механічну активацію у лабораторному вібраційному млині МВ-25 (рис. 2.8). Технічні характеристики лабораторного вібраційного млина МВ-25 представлені у табл. 2.9.



Рис. 2.8. Лабораторний вібраційний млин МВ-25

Технічні характеристики МВ-25

Робочий об'єм, дм ³	25
Діаметр контейнера, мм	219
Кількість контейнерів	1
Потужність приводу, кВт	1,5
Частота коливань контейнера, Гц	33,3
Підвіска контейнера	Пружини
Робочий тиск, МПа	0,2-0,3
Маса, кг	250

При визначенні ефективності добавок приріст міцності ΔR обчислюють за формулою:

$$\Delta R = \frac{R_d - R_k}{R_k} \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

де R_d - міцність бетону основних складів, МПа;

R_k - міцність бетону контрольного складу, МПа.

Критерієм ефективності водоредукуючих добавок є зменшення витрати води ΔB у відсотках, яке обчислюють за формулою:

$$\Delta B = \frac{B_k - B_d}{B_k} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де B_k - витрата води на заміс контрольного складу, мл; B_d - витрата води на заміси основного складу з водоредукуючою добавкою, мл.

Для визначення деформацій розширення і температури замерзання рідкої фази свіжозамороженої дрібнозернистої суміші на основі наномодифікованих портландцементних композицій використано метод низькотемпературної дилатометрії. Досліджувану дрібнозернисту суміш поміщали в циліндричну форму, яка складається з окремих кілець. Форму встановлювали в холодильну камеру «Мікротом» (рис. 2.9) і закріплювали в штатив з індикатором годинникового типу з ціною поділки 0,001 мм. Температуру в камері понижували до -30°C і фіксували з допомогою

термопари, швидкість охолодження становила $20^{\circ}\text{C}/\text{год}$. Лінійне розширення зразків (ϵ , %) розраховували за відношенням зміни довжини зразка (Δl) до його початкової довжини (1).



Рис. 2.9. Камера для визначення низькотемпературної дилатометрії

В'язкість цементно-водних систем із добавками-модифікаторами визначали за допомогою віскозиметра ВЗ-1 за часом витікання рідини через калібрований отвір внизу приладу. Для визначення умовної в'язкості в градусах Енглера визначали водне число віскозиметра, після чого резервуар заповнювали суспензією та визначали час її витікання.

Проектування складів швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій проводили за ДСТУ Б В.2.7-215:2009 та ДСТУ-Н Б В.2.7-299:2013. Зразки бетону виготовляли за ДСТУ Б В.2.7-214:2009 у металевих формах-кубах розміром $100 \times 100 \times 100$ мм. Зразки тверднули в нормальних умовах (температура $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$, відносна вологість $95 \pm 5\%$), а також в природних умовах при понижених додатних температурах. Випробування бетонів на міцність при стиску проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-214:2009.

Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій (середня густина, водопоглинання, пористість, водонепроникність) визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-217:2009. Характер пористої структури

швидкотверднучих бетонів визначали за показником динаміки водопоглинання зразків дрібнозернистого бетону через 28 діб тверднення в нормальних умовах, використовуючи метод дискретного зважування згідно з ДСТУ Б В.2.7-170:2008. Дослідження висолостійкості серії наномодифікованих швидкотверднучих бетонів проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-65-97 на зразках 40x130x160 мм через 28 діб тверднення в нормальних умовах.

Призмову міцність, модуль пружності та коефіцієнт Пуассона швидкотверднучих бетонів визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-217:2009 на зразках-призмах розміром 10x10x40 см (рис. 2.10).

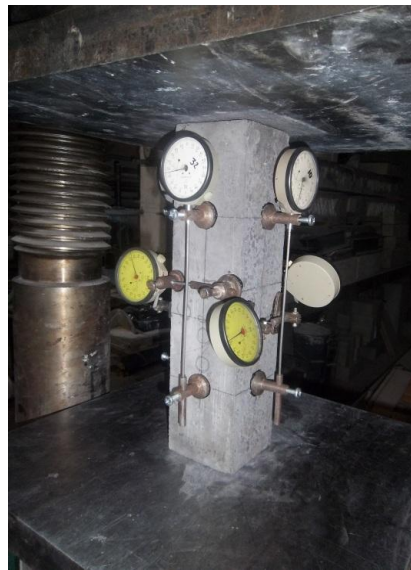


Рис. 2.10. Визначення модуля пружності та коефіцієнта Пуассона швидкотверднучих бетонів

Випробування корозійної стійкості (клас ХА – корозія бетону, спричинена впливом хімічних речовин) модифікованих бетонів проводили згідно з ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 шляхом порівняння міцності на стиск та згин зразків балочок 2x2x8 см, поміщених в агресивне середовище, з аналогічними показниками зразків, які зберігались в неагресивному середовищі (питна вода). Досліджували корозійну стійкість бетонів щодо сульфатної (концентрація $[SO_4^{2-}] = 10$ г/л) та магнезіальної корозії (концентрація $[Mg^{2+}] = 10$ г/л). Для приготування агресивних розчинів використовували чисті для аналізу (ЧДА) солі Na_2SO_4 та $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Корозійну стійкість модифікованого бетону визначали також згідно з прискореною методикою KVP за зміною міцності зразків в сульфатному середовищі (концентрація $[\text{SO}_4^{2-}] = 30$ г/л) [140]. Частину зразків дрібнозернистого бетону через одну добу тверднення поміщали у воду, а другу частину – в розчин Na_2SO_4 . Корозійну стійкість оцінювали за коефіцієнтом корозійної стійкості при згині ($K_{зг}$), що рівний відношенню міцності на згин після витримування 8 тижнів в агресивному середовищі ($R_{ар8}$) до міцності на згин зразків, що тверднули 8 тижнів у воді ($R_{в8}$).

Дослідження морозостійкості наномодифікованих швидкотверднучих бетонів проводили за прискореною методикою в термокамері HS280/75 при температурі -50°C згідно з ДСТУ Б В.2.7-49-96. Оцінку морозостійкості за необхідною кількістю циклів заморожування-відтавання визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-47-96. Деформації усадки швидкотверднучих бетонів визначали на зразках $40 \times 40 \times 160$ мм за допомогою компаратора з індикатором годинникового типу, в торцях яких були закладені металеві анкери [88]. Атмосферостійкість дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій визначали за зміною міцності на згин та стиск зразків $40 \times 40 \times 160$ мм через 50 та 100 циклів поперемінного зволоження і висушування згідно з методикою [88].

2.3. Фізико-хімічні дослідження

Розподілення частинок за розмірами визначали за допомогою лазерних аналізаторів зернистості Mastersizer 3000 та Cilas 990 Liquid з програмним комплексом Size Expert Software. Вимірювання полягало в проходженні проби порошкоподібного матеріалу перпендикулярно до лазерного пучка та визначення розподілу дисперсності за розмірами в дифракційному спектрі.

Хімічні склади досліджуваних цементів та активних мінеральних добавок визначали рентгеноспектрометром ARL 9800 XP, в основі роботи якого лежить рентгено-флюоросцентний метод. Результати визначення інтенсивності хвиль кожного елемента обробляються спеціальною комп'ютерною програмою, яка видає кількісні дані вмісту кожного з них.

Фазовий склад продуктів гідратації портландцементів, наномодифікованих портландцементних композицій та модельних систем визначали за допомогою методу рентгено-фазового аналізу методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2.0 при CuK_α -випромінюванні. Дифрактометр ДРОН-2.0 – це установка, в якій для реєстрації інтенсивності рентгенівських променів використовують сцинтиляційний лічильник квантів. Показники лічильника фіксуються на діаграмній стрічці, яка рухається синхронно з обертанням лічильника. На стрічці фіксується крива залежності інтенсивності дифракційної картини від кута відбиття.

Для вивчення будови органічних та неорганічних добавок використали метод ІЧ-спектрального аналізу за коливальними спектрами згідно з ДСТУ Б В.2.7-174:2008. Вимірювання ІЧ-спектрів здійснювали на спектрометрі FT-IR-Nicolet 8700A.

Дослідження мікроструктури каменю та основи наномодифікованих портландцементних композицій проводили за допомогою растрових електронних мікроскопів РЕМ-106И та JEOL JSM-T220A. Для збільшення контрасту рельєфу на поверхню свіжих сколів зразків наносили тонку електропровідну плівку міді методом вакуумного термічного випаровування на вакуумному універсальному пості ВУП-5.

Для оцінки впливу мінеральних та хімічних добавок та ефектів їх взаємодії на властивості наномодифікованих портландцементних композицій проведено математичне планування експерименту. При цьому застосовували один з методів статистичної обробки результатів – метод ортогонального центрально-композиційного планування (ОЦКП) [10, 35].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТВЕРДНЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

3.1. Вплив комплексу хімічних модифікаторів, ультра- та нанодисперсних мінеральних добавок на структуроутворення портландцементних паст та їх кінетику тверднення

Узагальнення результатів досліджень в галузі будівельного матеріалознавства свідчить, що цілеспрямоване формування необхідних будівельно-технічних властивостей швидкотверднучих бетонів досягається при оптимізації гранулометричного складу в'язучих речовин завдяки ретельно контрольованому розподілу окремих складових у різному діапазоні розміру частинок портландцементних композицій, які отримують шляхом модифікування портландцементів типу ПЦ І-500 ультрадисперсними мінеральними добавками різних типів з підвищеними значеннями поверхневої енергії та пуцоланової активності [120, 129].

Дисперсність як кількісна характеристика мікрогетерогенних систем визначається наявністю міжфазної поверхні (фактор місткості) та характеризується геометричними параметрами. Для оцінки поверхні розділу фаз мінеральних компонентів розраховували коефіцієнт поверхневої активності $K_{\text{па}}$ як відношення площі поверхні частинок до їх об'єму [72, 146]. Так, для частинок портландцементу середнього розміру 19,42 мкм $K_{\text{па}}$ становить $0,31 \text{ мкм}^{-1}$, для золи-винесення з середнім розміром частинок 8,71 мкм $K_{\text{па}} = 0,69 \text{ мкм}^{-1}$. Показник $K_{\text{па}}$ високоактивного метакаоліну для $D_{50}=10,3 \text{ мкм}$ становить $0,58 \text{ мкм}^{-1}$, а мікрокремнезему з частинками середнього розміру 0,15 мкм – 40,0 мкм⁻¹ (табл. 3.1).

Характеристика дисперсних систем

Матеріал	$S_{\text{пит}}$, м ² /кг	$K_{\text{па}}$, мкм ⁻¹	$K_{\text{д max}}$, мкм ⁻¹ ·об.%	$\delta_{\text{эф}}$, мкм	$\delta_{\text{в}}^*$, мкм	d^* , мкм
ПЦ І-500 Р	340	0,31	3,81	0,95	0,88	1,06
Зола-винесення	450	0,69	10,1	0,74	0,67	0,80
Високоактивний метакаолін	1300	0,58	15,82	0,31	0,23	0,27
Мікрокремнезем	19000	40,00	531,8	0,03	0,02	0,02
Аеросил	380000	821,9	18518	0,001	-	-

* при $V/T = 0,3$

Із зменшенням розміру частинок суттєво зростає їх питома поверхня. Тому для оцінки внеску окремих фракцій полідисперсних систем у загальну питому поверхню запропоновано диференційний коефіцієнт поверхневої активності ($K_{\text{д}}$), що визначається добутком коефіцієнта поверхневої активності на вміст кожної фракції матеріалу [72]. Максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності ($K_{\text{д}}$) для золи-винесення, високоактивного метакаоліну та мікрокремнезему становить 10,1; 15,82 і 531,8 мкм⁻¹·об. % відповідно, тоді як для ПЦ І-500 – 3,81 мкм⁻¹·об. % (рис. 3.1). За даними кривих диференційного коефіцієнта встановлено, що міжфазна поверхня визначається в основному частинками розміром менше 1 мкм.

При зростанні дисперсності мікрогетерогенних систем зменшується величина товщини ефективного шару твердої фази ($\delta_{\text{эф}}$), яка розрахована для одиниці маси дисперсії (1 г) і характеризує її поведінку при замішуванні з водою. Так, для ПЦ І-500 з питомою поверхнею 340 м²/кг $\delta_{\text{эф}}=0,95$ мкм, а для мікрокремнезему – 0,03 мкм ($S_{\text{пит}} = 19000$ м²/кг). При цьому товщина шару води ($\delta_{\text{в}}$) на частинках суспензії з $V/T = 0,3$ для портландцементу рівна 0,88 мкм, що співвідноситься з товщиною ефективного шару як 1:0,9 (табл. 3.1). Із збільшенням дисперсності товщина шару води зменшується до

0,67 мкм для золи-винесення та 0,23 мкм для високоактивного метакаоліну, а співвідношення товщини твердої фази та води становить 1:0,9 та 1:0,74 для золи-винесення та метакаоліну відповідно.

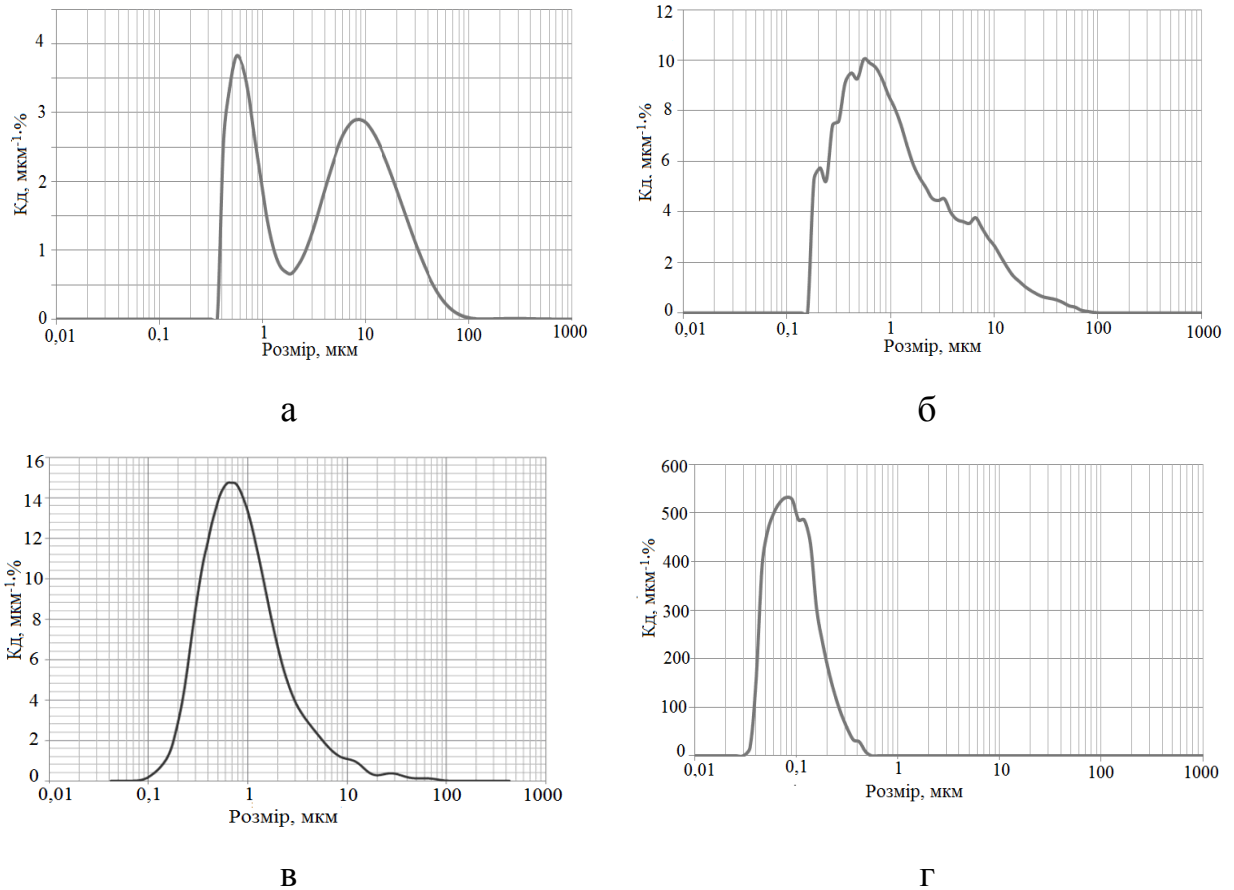


Рис. 3.1. Диференційний коефіцієнт поверхневої активності для портландцементу (а); золи-винесення (б); високоактивного метакаоліну (в); мікрокремнезему (г)

Надлишковий запас енергії систем із ультрадисперсними добавками зумовлює активну адсорбцію молекул води замішування на міжфазній поверхні з самовільним перерозподілом компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою. При рівномірному розподілі води замішування на поверхні твердої фази дисперсних систем товщина водної оболонки суттєво зменшується із збільшенням питомої поверхні. При цьому відстань між частинками в тісті (d) зменшується, що призводить до зростання сил взаємодії в таких системах, утворення міцної просторової структури,

спричиняє значне зростання в'язкості та прискорення процесів раннього структуроутворення.

Слід відзначити, що при гідратації портландцементу відбувається диспергація продуктів гідратації з переходом в ультрамікродисперсну область. Так, ефективні діаметри D_{50} та D_{90} для швидкотверднучого портландцементу становлять 12,68 та 45,90 мкм відповідно, тоді як для продуктів його гідратації – 3,27 та 9,3 мкм (рис. 3.2). При цьому вміст частинок менших 10 мкм для портландцементу та продуктів його гідратації становлять 41,93 та 97,27 % відповідно, а геометрична поверхня зростає в 4,1 рази і система стає зв'язанодисперсною.

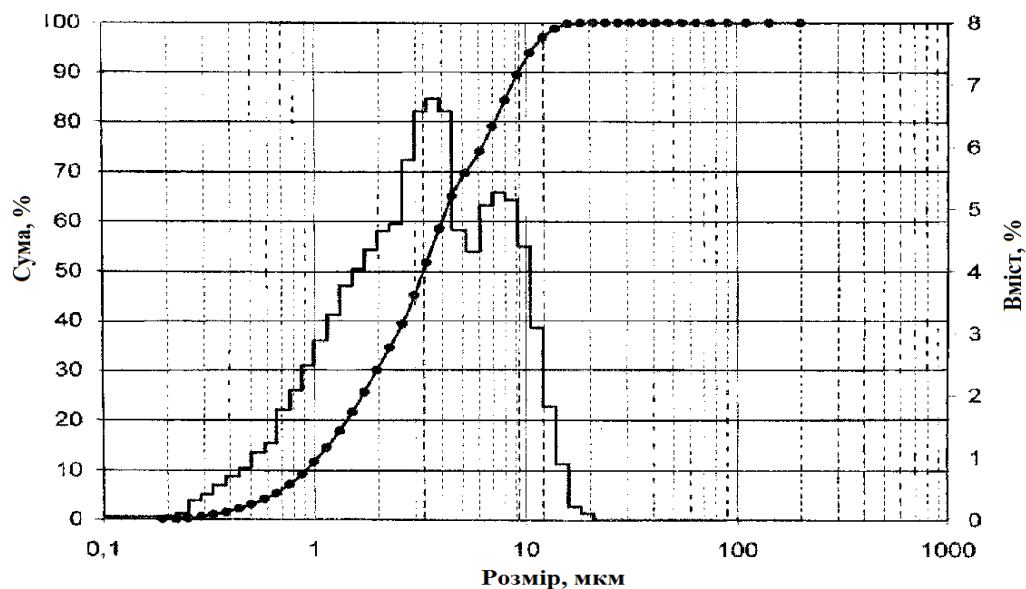


Рис. 3.2. Гранулометричний склад продуктів гідратації ПЦ І-500

За результатами оцінки геометричних показників ультрамікрогетерогенних дисперсних систем з врахуванням нанотехнологічних підходів організації структури проведено моделювання рецептурних рішень наномодифікованих портландцементних композицій, які характеризуються переривчастим гранулометричним складом за S-типом розподілення частинок за розмірами. Як видно з рис. 3.3, саме невелика кількість частинок нанометричного масштабу визначає надлишкову поверхневу енергію портландцементних композицій.

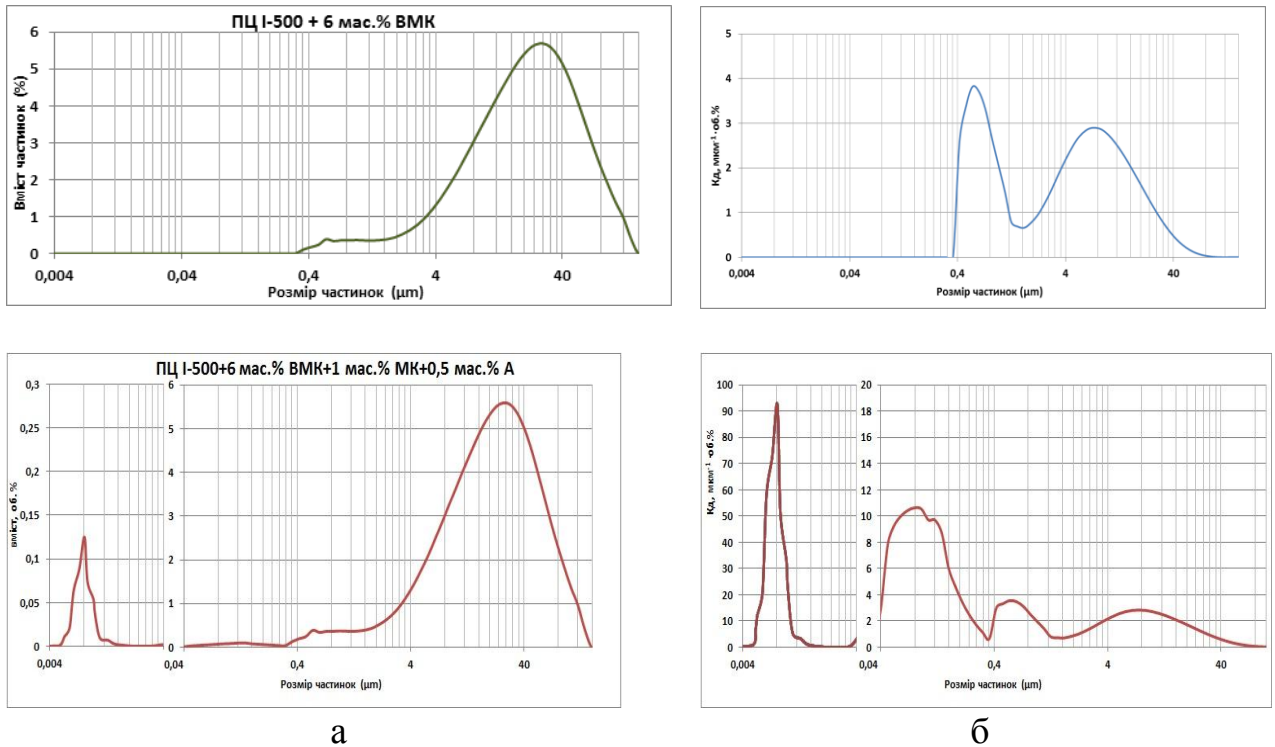


Рис. 3.3. Гранулометричний склад (а) та диференціальний коефіцієнт поверхневої активності (б) модельних наномодифікованих портландцементних композицій

Міцність на стиск швидкотверднучого бетону, особливо в ранньому віці, визначається водоцементним відношенням, яке залежить від величини питомої поверхні частинок компонентів бетонної суміші та її необхідної рухливості. У зв'язку з цим, визначали водопотребу золи-винесення і ультрадисперсних мінеральних добавок з підвищеною питомою поверхнею метаксаоліну та мікрокремнезему за кінетикою водовідділення (рис. 3.4). Найбільшим водовідділенням характеризується зола-винесення, що зумовлено її нижчою питомою поверхнею порівняно з добавками мікрокремнезему та метаксаоліну. Інтенсивне водовідділення суспензії золи-винесення спостерігається протягом 2 год. Метаксаолін характеризується вищою питомою поверхнею та водопотребою, ніж зола-винесення, і дисперсна система з цією добавкою є стійкішою до розшарування. Стабілізація значень водовідділення для добавок золи-винесення та метаксаоліну відбувається через 3 год. Наявність ультрадисперсних частинок

у мікрокремнеземі зумовлює його значну водопотребу та седиментаційну стійкість суспензії.

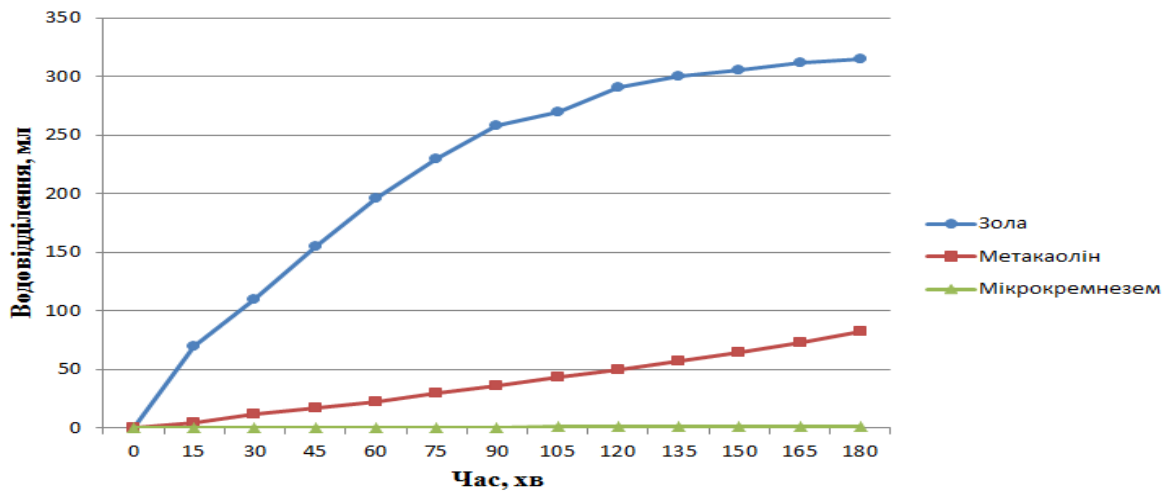


Рис. 3.4. Кінетика водовідділення ультрадисперсних мінеральних добавок

Об'ємні коефіцієнти водовідділення мінеральних добавок становлять 63,0; 29,0; 0,4 об.% для золи-винесення, метакаоліну та мікрокремнезему відповідно через 3 год, коли відбулася стабілізація показників водовідділення (табл. 3.2). Через 24 год седиментаційні процеси у суспензіях добавок посилюються, і значення коефіцієнтів водовідділення зростають до 65,2% та 38,2% для золи-винесення, і метакаоліну відповідно, тоді як суспензія мікрокремнезему залишається стабільною.

Таблиця 3.2

Коефіцієнти водовідділення мінеральних добавок

Добавка	Коефіцієнт водовідділення, K_v , %, через год	
	3	24
Зола-винесення (ЗВ)	63,0	65,2
Метакаолін (ВМК)	29,4	38,2
Мікрокремнезем (МК)	0,2	0,4
Зола-винесення+PCE	0,4	65,8
Метакаолін+ PCE	16,4	35,6

Сумісне використання мінеральних добавок та суперпластифікатора полікарбоксилатного типу внаслідок гомогенізації суспензії забезпечує

зменшення водовідділення золи-винесення ($K_v = 0,4\%$) та метакаоліну ($K_v = 16,4\%$). Стабілізація ультрадисперсних систем добавками поверхнево-активних речовин на основі полікарбоксилатів реалізується завдяки адитивній дії електростатичного, структурно-механічного, адсорбційно-сольватного факторів. Необоротна адсорбція молекул добавки з довгими бічними ланцюгами на поверхні мінеральних частинок призводить до ефективної стабілізації дисперсних систем та збереження їх стійкості протягом тривалого часу.

Для забезпечення основних технологічних властивостей бетонних сумішей (рухливість та однорідність без розшарування) необхідно досягнути оптимального співвідношення між текучістю і в'язкістю [86, 118]. Основну роль у регулюванні технологічних властивостей бетонних сумішей відіграє цементна матриця. При русі цементно-водної суспензії взаємодія між її шарами залежить від товщини прошарку води та товщини пристінкового шару води на поверхні частинок. Уведення в портландцементну систему ультрадисперсних добавок, що характеризуються високою питомою поверхнею, спричиняє збільшення водопотреби, що вимагає дослідження показників в'язкості високодисперсних систем.

В'язкість цементно-водних систем із мінеральними добавками визначали за часом витікання суспензії через калібрований отвір з врахуванням водного числа віскозиметра 10,7. На основі портландцементу ПЦ І-500 готували суспензію з В/Ц = 0,52. Мінеральні добавки золи-винесення, метакаоліну, мікрокремнезему вводили в цементно-водну суспензію в кількості 5 мас. %, а аеросилу – 2 мас.%. За часом витікання суспензії розраховували умовну в'язкість в градусах Енглера.

Встановлено, що умовна в'язкість цементного тіста при введенні мінеральних добавок з питомою поверхнею 350-1500 м²/кг підвищується в ряді «зола-винесення – метакаолін – мікрокремнезем – аеросил» (рис. 3.5). Умовна в'язкість цементних гетерогенних систем з добавкою золи-винесення (В/Ц =

0,52) зростає у 1,8 раза, а з добавкою метакаоліну в 2,7 раза порівняно з ПЦ І-500.

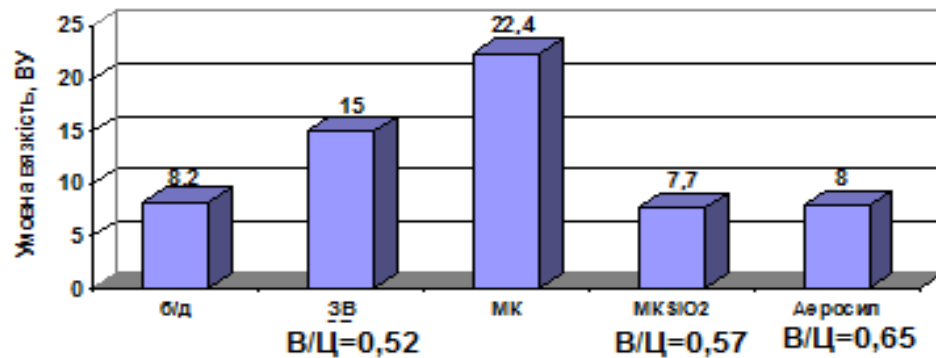


Рис. 3.5. Умовна в'язкість портландцементних суспензій з ультрадисперсними добавками

За рахунок підвищеної питомої поверхні добавок мікрокремнезему та аеросилу зростають сили взаємодії в таких системах, що призводить до утворення міцної просторової структури, спричиняє значне зростання в'язкості при водоцементному відношенні 0,52, і система втрачає здатність текти. Одержання ізорухливих систем із суспензією без добавок досягається збільшенням водоцементного відношення на 10% при введенні мікрокремнезему та на 25% при використанні аеросилу.

Ефективним технологічним фактором регулювання реологічних властивостей цементних систем є введення органічних добавок-пластифікаторів з високою адсорбційною здатністю, які створюють навколо частинок твердої фази рівномірні водні, гідрофобні або повітряні плівки, що викликає різке зменшення енергії зв'язку між структурними елементами за рахунок зміни молекулярної природи поверхні частинок.

Підвищена кількість ультрадисперсних фракцій у цементній системі значно підвищує ефективність дії суперпластифікаторів та забезпечує зниження їх вмісту для забезпечення однакової в'язкості. Введення пластифікатора полікарбоксилатного типу в кількості 0,25 мас. % забезпечує різке зниження в'язкості водної дисперсії (В/Ц = 0,52) (рис. 3.6). Так,

динамічна в'язкість суспензії на основі ПЦ I-500 зменшується в 2,7 раза, тоді як суспензії з золю-винесення – в 4,8 раза, а з добавкою метакаоліну – в 5,5 раза.

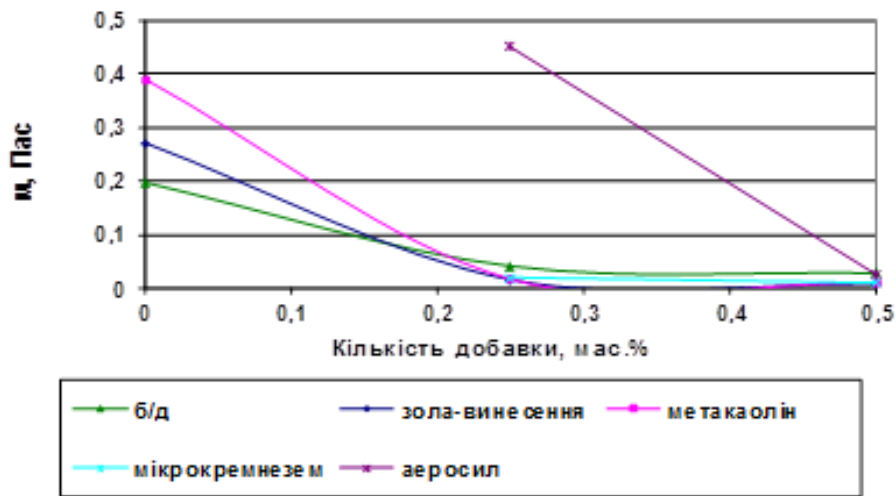


Рис. 3.6. Вплив полікарбоксилатного пластифікатора на в'язкість портландцементних композицій із ультрадисперсними добавками

Молекулярна природа та будова ПАР забезпечує їх високу адсорбційну здатність, а завдяки цьому - реологічну активність цементної дисперсної системи. Ефективність використання РСЕ оцінено за пластифікуючою дією (коефіцієнт ефективності). Коефіцієнт ефективності розраховували як тангенс кута нахилу кривих в'язкості на прямолінійній ділянці:

$$K_{\text{нл}} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \mu}{v_0} \left[\frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\text{мас}\%} \right] \quad (3.1)$$

Коефіцієнт ефективності дії пластифікатора полікарбоксилатного типу, який розрахований в межах концентрацій добавки 0 - 0,3 мас.%, на прямолінійній ділянці зниження в'язкості для цементної суспензії на основі ПЦ I-500 становить 0,62 Па·с/мас.%, тоді як для дисперсної системи, модифікованої золю-винесення, мікрокремнеземом та метакаоліном – 0,77; 0,86 та 1,17 Па·с/мас.% відповідно. При додаванні води коефіцієнт ефективності становив лише 0,084 Па·с/мас.%.

Граничнодопустиме зниження міцності, особливо у ранній період, є основним фактором, що обумовлює вміст мінеральних добавок у портландцементних. Оскільки гідралічна і пуцоланова активність мінеральних добавок є нижчою від активності портландцементного клінкеру, то для забезпечення високих показників ранньої міцності необхідно використовувати ультрадисперсні мінеральні добавки, які характеризуються підвищеною активністю. Зміна енергетичного стану поверхневого шару ультрадисперсних частинок зумовлює їх надлишкову поверхневу енергію, що вивільняється при хімічних перетвореннях.

У роботі оцінку пуцоланової активності проводили за здатністю мінеральної добавки поглинати $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з його насиченого розчину. В цьому випадку критерієм є кількість поглинутого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в мг) 1 г мінеральної добавки, що визначається за різницею концентрацій гідроксиду кальцію, який міститься в пробах, приготованих з гашеного вапна та гашеного вапна і мінеральної добавки (у співвідношенні 2:1), через 2 доби взаємодії [105].

За цією методикою в роботі досліджували активність техногенної пуцоланової добавки золи-винесення, а також ультрадисперсних добавок – мікрокремнезему, метакаоліну та аеросилу (рис. 3.7). За результатами досліджень пуцоланової активності добавок встановлено, що із збільшенням їх дисперсності зростає здатність зв'язувати $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

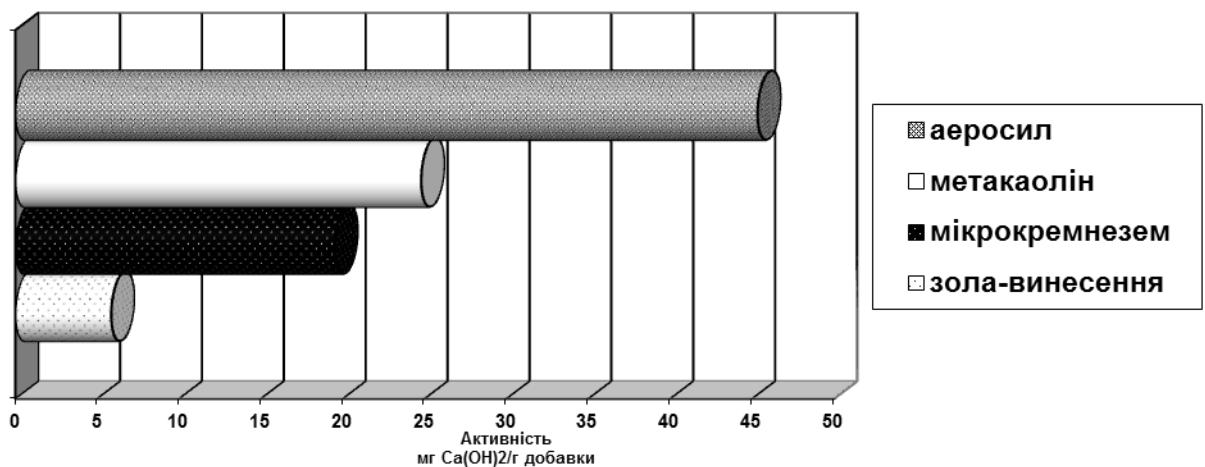


Рис. 3.7. Пуцоланова активність мінеральних добавок

Найнижчим значенням кількості поглинутого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ характеризується зола-винесення ($S_{\text{пит}} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$) – 5,85 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Активність аеросилу, який є високодисперсним аморфним діоксидом кремнію з розміром частинок 5 - 60 нм, становить 45,3 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Визначення фізико-механічних властивостей портландцементів з ультрадисперсними додатковими цементуючими матеріалами проводили в цементному тісті (1:0) на зразках-кубиках $2 \times 2 \times 2$ см. Кількість введених ультрадисперсних добавок у склад портландцементних композицій становила 5 мас.%. За результатами випробувань портландцемент із мінеральними добавками характеризується підвищеною водопотребою. Так, портландцемент із добавкою метаколіну має водопотребу на 8% вищу, ніж портландцемент ПЦ І-500 без добавок (табл. 3.3). Суттєве зменшення кількості води замішування для підвищення міцнісних показників може спричинити виникнення в порах капілярних сил, які зумовлюють зменшення об'єму штучного каменю (процеси «самообезводнення» або «самовисихання»). У зв'язку з цим, у швидкотверднучі цементні системи доцільно вводити ультрадисперсні мінеральні добавки з розвинутою поверхнею, які забезпечують початкову щільність системи, переведення води в адсорбційно зв'язану, а за рахунок ранніх пуцоланових реакцій – в хімічно зв'язану, що запобігає явищу усадки та впливає на зростання міцності.

Таблиця 3.3

**Вплив мінеральних добавок на властивості
портландцементу ПЦ І – 500 (тісто 1:0)**

Добавка	НГТ, %	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
		1	2	7	28
Без добавки	31,0	29,6	47,9	50,8	52,6
Мікрокремнезем	32,0	42,3	52,8	58,1	62,7
Метаколін	33,5	27,3	45,8	60,6	68,8
Зола-винесення	32,0	32,7	47,0	53,4	55,0

Випробування на міцність портландцементних композицій з ультрадисперсними добавками показали, що найбільшою ранньою міцністю

характеризується портландцементна композиція з добавкою 5 мас.% мікрокремнему. Її міцність через 1 добу становить 42,3 МПа, а через 2 доби – 52,8 МПа, що на 43% і 10,2% вище, ніж рання міцність ПЦ І-500. Портландцементна система з добавкою метакаоліну характеризується найменшим значенням ранньої міцності, оскільки кількість води замішування для досягнення нормальної густоти тіста є найбільшою. Однак, ця система має найбільшу міцність через 28 діб – 68,8 МПа, яка є на 31% вищою від міцності портландцементу – 52,6 МПа.

Дослідження впливу мінеральних компонентів на раннє структуроутворення та кінцеву міцність проведено також на зразках дрібнозернистого бетону Ц:П=1:3, В/Ц=0,39 (рис. 3.8). Портландцемент ПЦ І-500 Р з добавкою ультрадисперсних мінеральних компонентів за рахунок підвищеної водопотреби характеризується зниженням ранньої міцності на 5-18% та середнім наростанням міцності ($R_{ct2}/R_{ct28} = 43 - 47\%$).

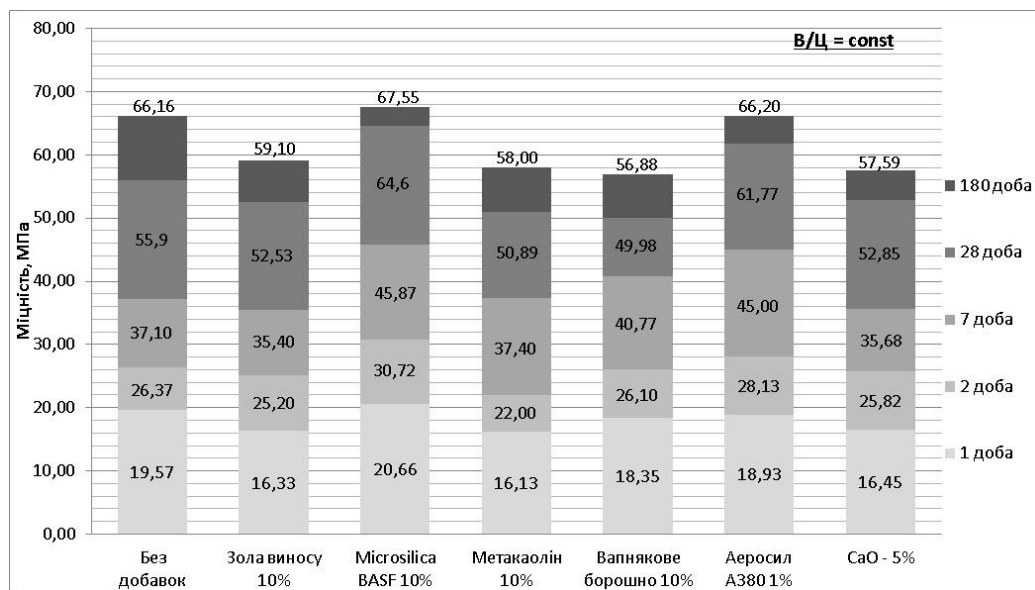


Рис. 3.8. Вплив мінеральних добавок на міцність дрібнозернистого бетону

Отже, частинки ультрадисперсних добавок з розмірами 0,1 - 1 мкм можуть принципово змінювати процеси структуроутворення, термодинамічний і енергетичний стан тверднучих цементних систем. Разом з тим, ультрадисперсні мінеральні добавки характеризуються високою

водопотребою, що вимагає їх використання у поєднанні з полікарбоксилатними суперпластифікаторами.

3.2. Фізико-механічні властивості портландцементних композицій з комплексними органо-мінеральними наномодифікаторами

Ефективним методом підвищення рухливості є модифікування цементних систем поверхнево-активними речовинами, при якому забезпечується зменшення поверхневої енергії системи – зниження її поверхневого натягу за рахунок адсорбції молекул ПАР та їх визначеного орієнтування. При дослідженні впливу пластифікаторів на реологічні властивості дрібнозернистого бетону показано, що найнижчим пластифікуючим ефектом характеризується добавка SL-4 на основі лігносульфонатів $\Delta PK = 20\%$ та добавка SM-21 сульфонафталін-формальдегідного типу $\Delta PK = 21,7\%$ (рис. 3.9).

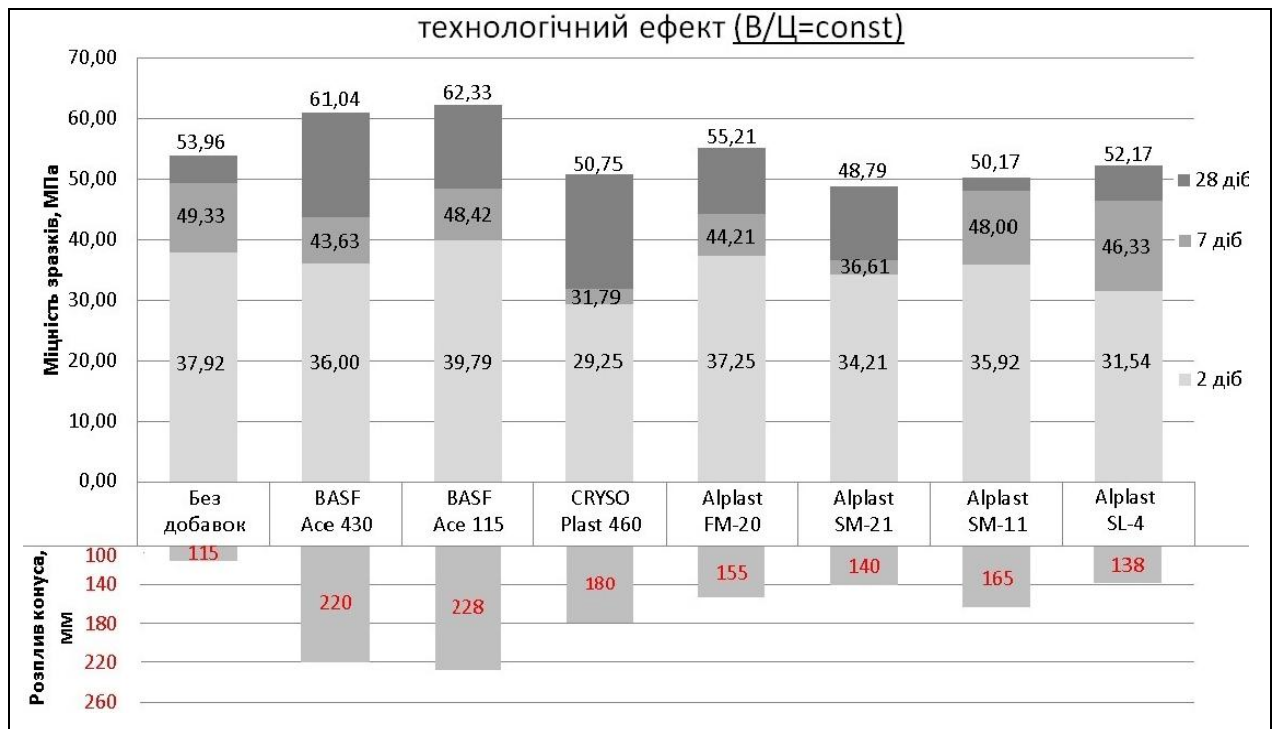


Рис. 3.9. Вплив добавок-пластифікаторів на властивості дрібнозернистого бетону

При введенні 0,7 мас.% пластифікатора FM-20 на меланін-формальдегідній основі досягається розплив конуса дрібнозернистого бетону 155 мм з одержанням пластифікуючого ефекту 34,8 %, а при введенні добавки Plast 460 на основі полікарбоксилатів – 180 мм. Проте найефективнішими пластифікаторами цементних систем є добавки на основі ПАР полікарбоксилатного типу Glenium ACE 430 і Glenium 115, механізм дії яких визначається електростатичним та структурно-механічним факторами. Вони забезпечують зростання розпливу конуса дрібнозернистого бетону до 220 - 228 мм, при цьому пластифікуючий ефект становить 91,3 - 98,3 %.

Слід відзначити, що введення пластифікаторів на основі лігносульфонатів та сульфонафталінформальдегідів спричиняє зниження міцності дрібнозернистого бетону з високорухливих сумішей, особливо у ранній період тверднення. Так, через 2 доби міцність бетону, модифікованого добавками лігносульфонатного та сульфонафталінформальдегідного типу, знижується відповідно на 16,9% та 7,9 % порівняно з контрольним складом, у той час як добавки на основі полікарбоксилатів ACE 430 і GLENIUM 115 забезпечують незначне підвищення ранньої міцності дрібнозернистого бетону з високорухливих сумішей – на 2,6 і 6,4 % відповідно. Визначено ефективність пластифікуючих добавок при забезпеченні технічного ефекту ($R_K = \text{const} = 110 - 115$ мм), тобто в умовах однакової рухливості (рис. 3.10). При цьому міцність зразків зростає на 10 - 40% у всі терміни тверднення.

Зменшення негативного впливу неякісних заповнювачів та добавок-пластифікаторів, зокрема зниження ранньої міцності цементних систем при підвищеній рухливості, досягається використанням комплексних модифікаторів пластифікуюче-прискорюючої дії. Найбільш прийнятний шлях оптимізації властивостей цементного розчину – це введення добавок-регуляторів тверднення. Підвищення швидкості розчинення в'язучої речовини може досягатися зменшенням енергії активації – потенційної енергії, яка перешкоджає початку хімічної реакції. При постійній температурі процесу, коли для подолання бар'єру енергія ззовні не вводиться, процес

тверднення може бути прискорений зменшенням бар'єра. Для цієї мети використовують різні види добавок.

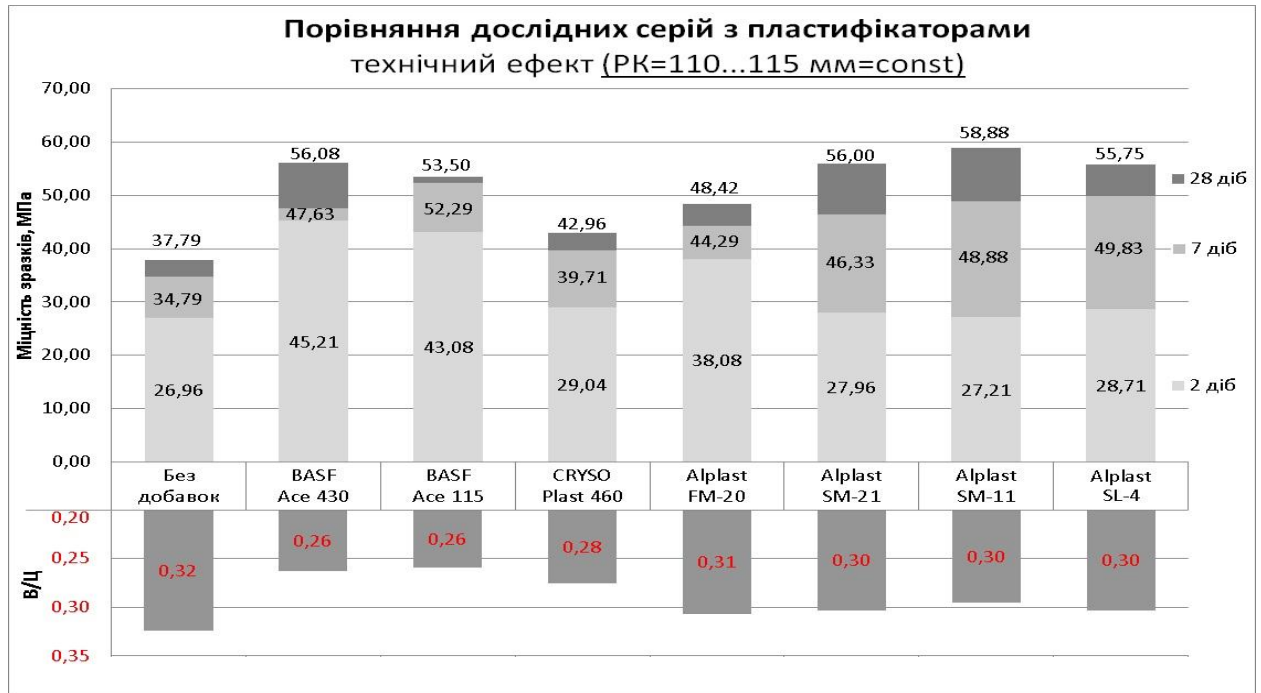


Рис. 3.10. Технічний ефект використання добавок-пластифікаторів

Дослідження впливу добавок-прискорювачів проводили на зразках дрібнозернистого бетону на основі ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500, дрібному заповнювачі з модулем крупності 1,3. Як добавки-прискорювачі було використано неорганічні солі: кальцію нітрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, натрію тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і натрію сульфат Na_2SO_4 . При введенні в суміш солі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у кількості 1 мас.% (табл. 3.3) рухливість зросла на 8 %, а міцність через 2 доби зросла на 6 %.

Через 28 діб міцність зразків із цією добавкою зменшилась на 7 % порівняно з дрібнозернистим бетоном без добавки. При використанні $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у ролі 2 мас. % рухливість бетонної суміші також зростає на 8 % порівняно із сумішню без добавки.

Застосування комплексних добавок дозволяє отримати пластичний швидкотверднучий дрібнозернистий бетон на основі ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500 при В/Ц = 0,31. Досліджено комплексні модифікатори на основі пластифікаторів GLENIUM 115 і ACE 430 (0,7 мас.%) та прискорювачів – Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і

X-SEED (2 мас.%). Введення комплексних добавок забезпечує підвищення міцності у ранньому віці 3,2 - 34,3 % та 18,5 - 43,1 через 7 діб (рис. 3.11).

Таблиця 3.4

Вплив прискорювачів тверднення на міцність дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:2) при В/Ц=0,39

Добавка	К-сть добавки, %	Розплив конуса, мм	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб			$\Delta R_{ст1}$, %
			1	7	28	
-	-	111	17,06	21,69	32,61	-
Ca(NO ₃) ₂	1	120	18,06	26,94	30,33	6,4
Ca(NO ₃) ₂	2	120	23,61	34,56	55,89	38,9
Na ₂ S ₂ O ₃	1	126	24,06	37,11	49,61	41,3
Na ₂ SO ₄	1	116	23,89	27,97	33,44	40,5
Na ₂ SO ₄	2	117	23,78	25,44	36,78	39,8

Приріст ранньої міцності для дрібнозернистих бетонів з комплексними модифікаторами становить 12 - 20% при досягненні технологічного ефекту (РК = 170-235 мм), при цьому стандартна міцність модифікованих бетонів зростає в 1,3 рази. Стандартна міцність дрібнозернистих бетонів зростає на 8-18% при досягненні водоредуруючого ефекту 14-22%.

При переході до наноструктурного рівня суттєво зростає роль міжфазної поверхні, що зумовлено відмінністю енергетичного стану поверхневих атомів та атомів всередині частинок. При цьому властивості поверхні визначають виникнення якісних змін фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності матеріалів, що пов'язано із зростанням кількості поверхневих атомів та їх внеску в загальний енергетичний стан системи.

Досліджено вплив комплексних наномодифікаторів, вміст яких представлено в табл. 3.4, на реологічні та фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів (рис. 3.11 - 3.15).

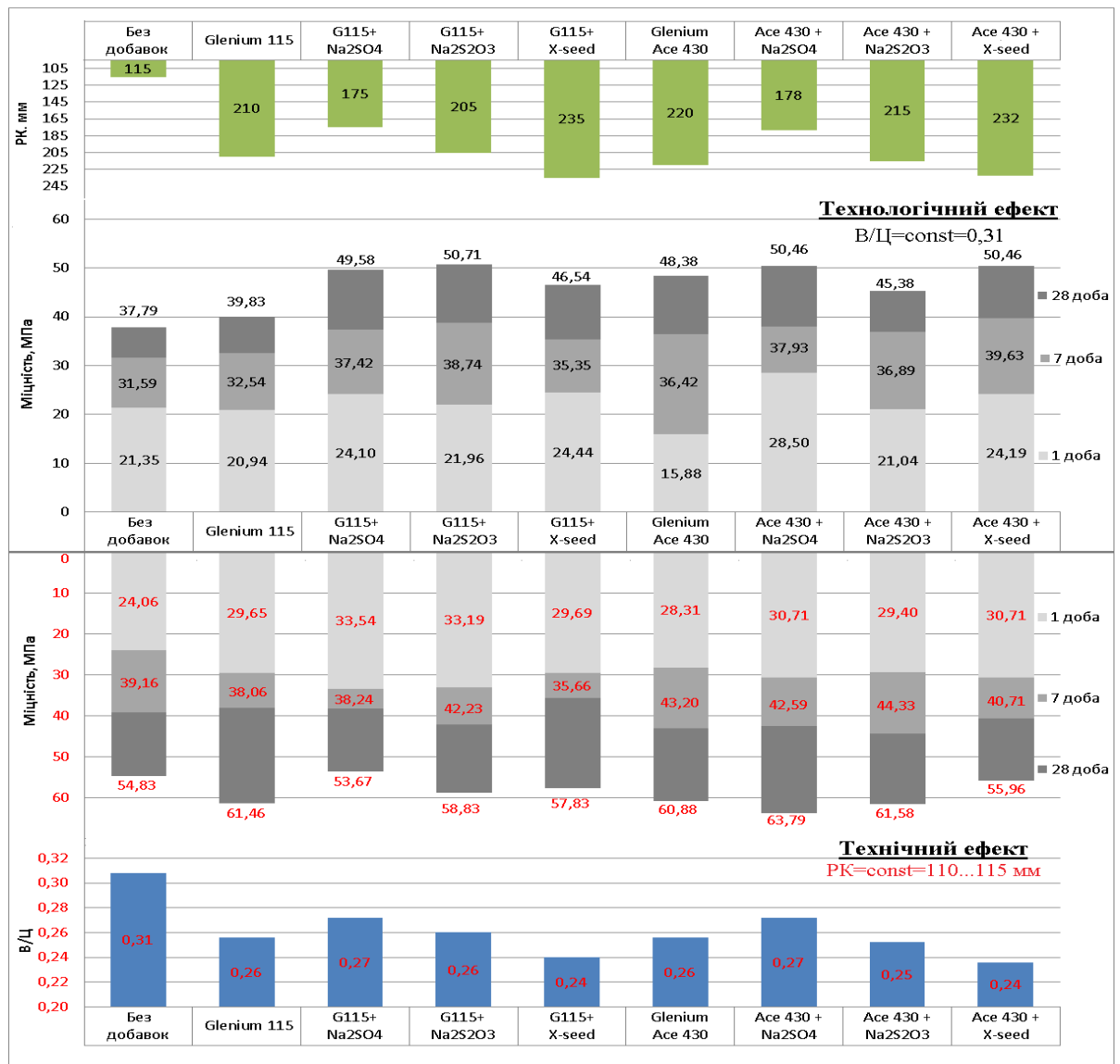


Рис. 3.11. Технологічний та технічний ефект модифікованих дрібнозернистих бетонів

Введення нанорозмірних частинок оксиду силіцію спричиняє збільшення водоцементного відношення на 10% порівняно зі складом без добавки (№ 1) для одержання рівнорухливих сумішей ($PK = 45 - 155 \text{ мм}$). Це вимагає використання високоефективних пластифікаторів (рис. 3.12).

Уведення добавки на основі полікарбоксилатів Glenium ACE 430 в наномодифіковану систему сприяє зниженню водопотреби на 18,2 %, що визначає високий водоредукуючий ефект цього пластифікатора. При використанні наномодифікатора X-SEED 100 та полікарбоксилатного пластифікатора (склад № 4) водопотреба портландцементної композиції знижується до 0,38. Використання комплексного наномодифікатора

X-SEED 100 + аеросил (склад № 5) зумовлює деяке зростання водоцементного відношення до 0,42.

Таблиця 3.5

Вміст добавок у дослідних складах

Номер складу	Вміст добавки, мас. %				
	ВМК	МК	Аеросил	X-SEED 100	Glenium ACE 430
1	-	-	-	-	-
2	5	2	1	-	-
3	5	2	1	-	1
4	5	2	-	1	1
5	5	2	1	1	1

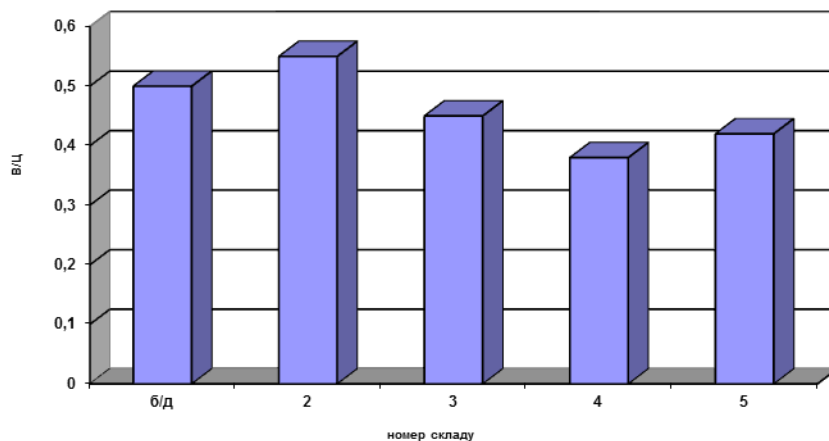
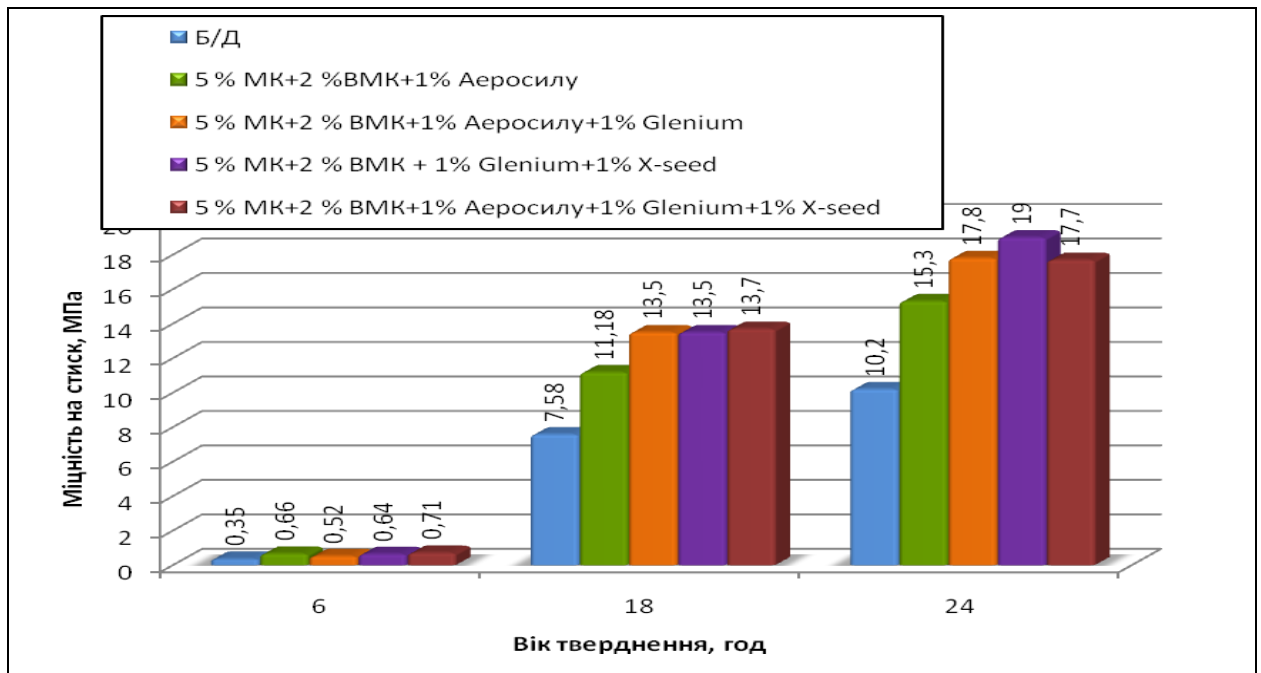


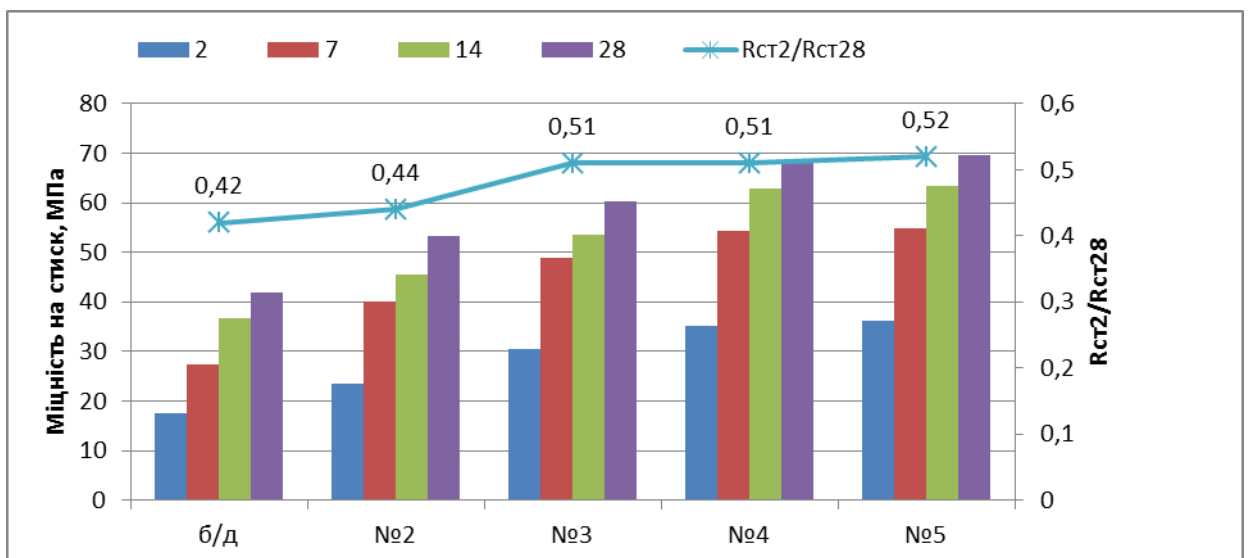
Рис. 3.12. Водоцементне відношення рівнорухливих (РК=145 - 155 мм) дрібнозернистих сумішей (Ц:П = 1:3) на основі наномодифікованих портландцементних композицій

Збільшення вмісту ультрадисперсних енергетично-активних фракцій у складі портландцементних композицій забезпечує оптимізацію упакування частинок, створення початкової щільності системи, її стабільність, зростання активної площі розділу фаз, покращує реологічну дію суперпластифікаторів, що дозволяє підвищити щільність та міцність цементної матриці.

За результатами випробувань встановлено, що дрібнозернистий бетон на основі наномодифікованих портландцементних композицій характеризується високими темпами набору ранньої міцності протягом 24 год. Так, міцність модифікованого дрібнозернистого бетону (склад № 5) зростає в 2 рази через 6 год та в 1,73 рази через 24 год порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500 (рис. 3.13, а).



а



б

Рис. 3.13. Вплив наномодифікаторів на міцність портландцементних композицій: набір ранньої міцності (а); набір міцності та питомої міцності (б)

Через 7 діб тверднення найвищою міцністю характеризується склад № 5 (МК, ВМК, Аеросил, X-SEED 100, Glenium 430), яка становить 55,2 МПа (приріст міцності 89%). Через 28 діб тверднення міцність даного складу становить 69,6 МПа (рис. 3.13, б). За показниками питомої міцності $R_{ct1}/R_{ct28} = 33,2-35,1\%$; $R_{ct2}/R_{ct28} = 51 - 52\%$ при підвищеній рухливості розроблені наномодифіковані портландцементні композиції належать до швидкотверднучих, а за показниками стандартної міцності відповідають вимогам щодо високоміцних [132].

Початкове водоцементне відношення визначає концентрацію частинок цементу в одиниці об'єму і відстань між ними до моменту формування структури – початку тужавіння. Результатами визначення нормальної густоти цементного тіста на основі ПЦ І-500 і наномодифікованих портландцементних композицій встановлено, що введення аеросилу спричиняє значне зростання водопотреби на 23,9%, у той час як введення полікарбоксилатного пластифікатора (склад №3) забезпечує водоредукуючий ефект і зниження нормальної густоти до 31,3% (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Нормальна густота та терміни тужавіння портландцементних композицій (тісто 1:0)

Номер складу	НГТ, %	Терміни тужавіння, год-хв	
		початок	кінець
1	30,5	1-30	5-40
2	37,8	4-00	5-10
3	31,3	4-40	6-40
4	27,3	3-10	5-00
5	28,7	2-40	4-00

Як видно з табл. 3.6 для складу без добавок (№ 1) початок тужавіння становить 1 год 30 хв, кінець – 5 год 40 хв. Нормальна густота цементного тіста становить 30,5 %. При використанні комплексу наномодифікаторів

(склад № 5) можна відтермінувати початок (2 год 40 хв) та скоротити кінець тужавіння (4 год). Результати визначення термінів тужавіння швидко-тверднучих наномодифікованих портландцементних композицій вказують, що за даним показником вони відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Слід відзначити, що період між початком та кінцем тужавіння наномодифікованих композицій скорочується, що свідчить про прискорення процесів їх структуроутворення та синтезу ранньої міцності.

Аналіз фізико-механічних показників цементного каменю на основі наномодифікованих портландцементів свідчить, що міцність у віці 1, 3 та 7 діб складу № 5 становить відповідно 38,25; 60,88; 66,13 МПа, що вище на 15,9; 67,3 та 23,4 % відповідно, ніж у складу без добавок (рис. 3.14).

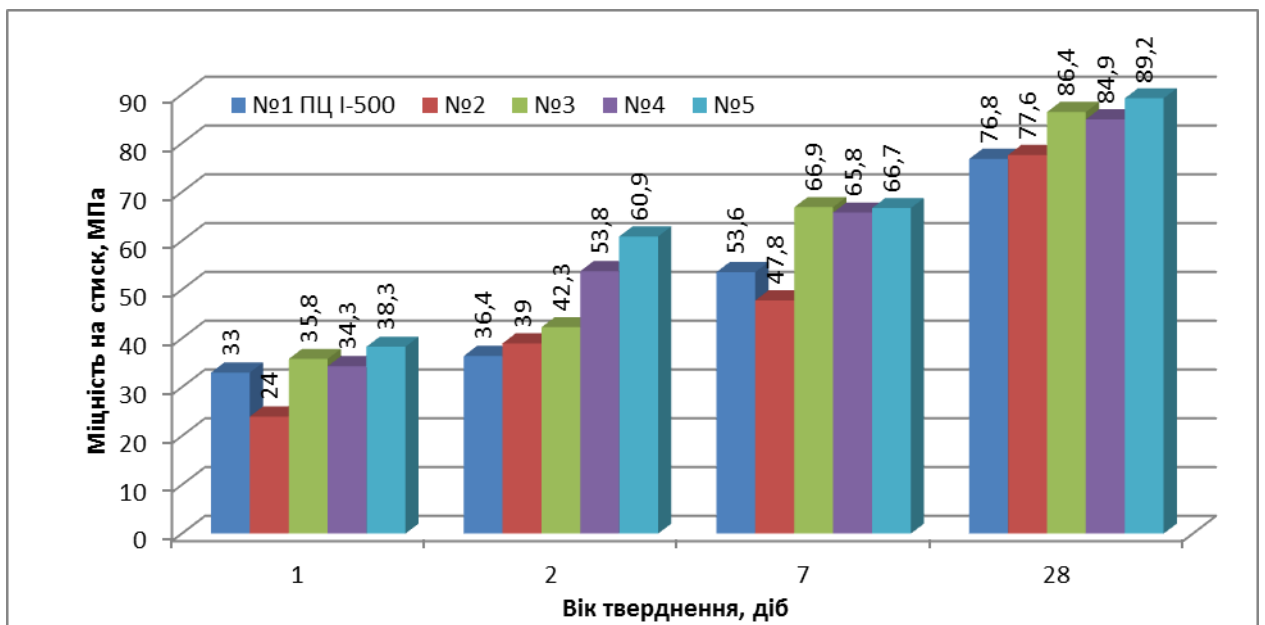


Рис. 3.14. Вплив наномодифікаторів на міцність портландцементних композицій (тісто 1:0)

У роботі також проведено дослідження впливу індивідуальних наномодифікаторів на властивості портландцементів, при цьому витрату полікарбоксилатного пластифікатора збільшили до 1,5 мас.%, наномодифікатора X-SEED 100 до 2 мас.%, а кількість добавки Аеросил знизили до 0,5 мас.% (табл. 3.7). При цьому реалізується багаторівневе модифікування портландцементних композицій, що ґрунтується на

направленому керуванні процесами раннього структуроутворення за рахунок забезпечення початкової щільності системи при введенні ультрадисперсних модифікаторів, зростання кількості контактів при реалізації високого водоредукуючого ефекту полікарбоксилатних пластифікаторів, стимулюванні гомо- і гетерогенного зародкоутворення у присутності енергетично активних нанорозмірних елементів.

Таблиця 3.7

Вміст добавок в досліджуваних складах (балочки 4x4x16, Ц:П=1:3)

Номер складу	В/Ц	РК, см	Вміст добавки, мас. %				
			ВМК	МК	Аеросил	X-SEED 100	Glenium ACE 430
6	0,36	140	-	-	-	2	1,5
7	0,34	165	-	5	-	2	1,5
8	0,36	155	-	-	0,5	2	1,5
9	0,33	150	-	5	0,5	2	1,5
10	0,39	155	5	2	-	2	1,5
11	0,41	130	5	2	0,5	-	1,5

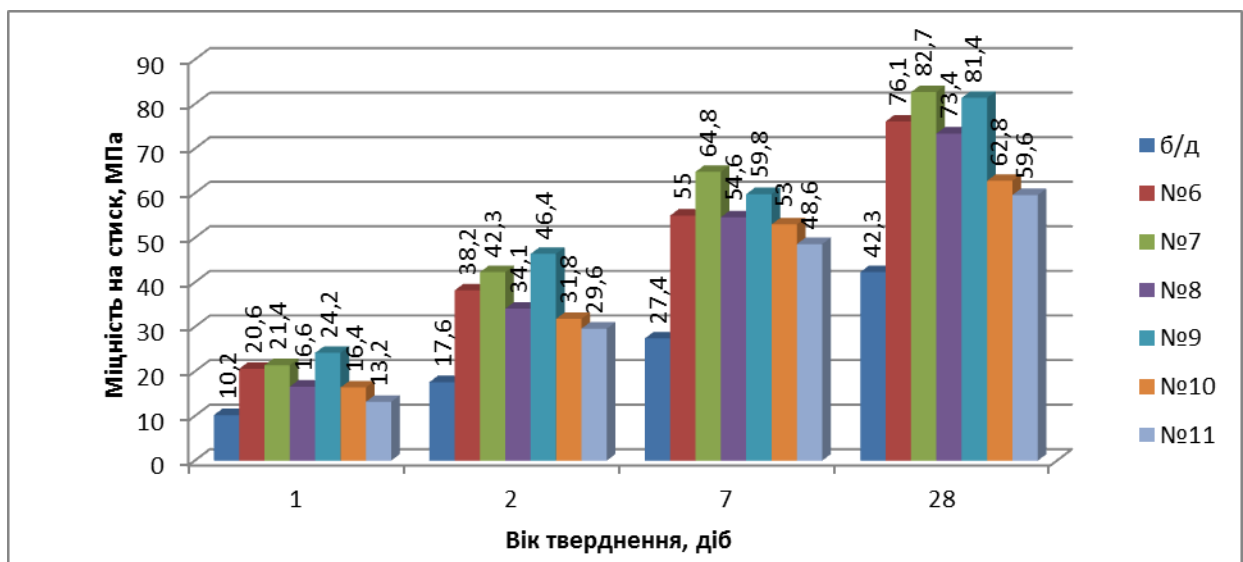


Рис. 3.15. Вплив наномодифікаторів на міцність дрібнозернистого бетону

У ранньому віці найвищою міцністю характеризується склад № 9 – 24,2 МПа через 1 добу та 46,4 МПа через 2 доби (рис. 3.15). Склади № 8 та № 11, що містять комплекс наномодифікаторів X-SEED + нанокремнезем,

характеризуються сповільненим набором міцності, спричиненим підвищеною водопотребою при збільшенні кількості наночастинок. За результатами визначення показників питомої міцності $R_{ct2}/R_{ct28} = 50 - 57\%$ при підвищеній рухливості розроблені наномодифіковані портландцементні композиції відповідають вимогам щодо швидкотверднучих, а за показниками стандартної міцності щодо високоміцних.

3.3. Оптимізація складів наномодифікованих портландцементних композицій

Беручи до уваги отримані раніше результати, для модифікування портландцементів слід використовувати ультрадисперсні мінеральні добавки, а також суперпластифікатори на полікарбоксилатній основі (PCE), які характеризуються високим пластифікуючим та водоредукуючим ефектом. Для реалізації нанотехнологічного підходу «зверху-вниз» проведено механоактивацію портландцементу ПЦ І-500 Р з добавкою 6,0 мас.% метакаоліну, що забезпечує зростання питомої поверхні від 340 м²/кг до 480 м²/кг та збільшення в 2 рази кількості частинок, менших ніж 1 мкм. Підвищення ефективності такої механоактивованої композиції СЕМ ІІ/А-Q з ультрадисперсною алюмінійємісною мінеральною добавкою досягається шляхом лужної активації, а також модифікуванням суперпластифікатором PCE, мікро- та нанодисперсним SiO₂.

Для визначення і оптимізації складу портландцементних систем шляхом використання багатofакторних моделей математичних залежностей між властивостями та технологічними параметрами, складовими портландцементів в останні роки широкого використання набули математичні методи дослідження. Такі методи дозволяють скоротити проведення експерименту, впорядкувати пошук оптимальних умов, отримати математичну модель об'єкта дослідження. Принципові основи використання

статистичних моделей у вирішенні технологічних завдань удосконалення методології проектування складів швидкотверднучих бетонів із заданими властивостями висвітлені в роботах [24, 35].

Результатом проведення двофакторного експерименту є математична модель процесу тверднення наномодифікованих портландцементних композицій у вигляді рівняння регресії (3.2):

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2, \quad (3.2)$$

де b_0, b_i, b_{ik}, b_{ij} – коефіцієнти регресії, що розрах. за формулами (3.3-3.5):

$$b_0 = (1/N) \cdot \sum_{i=1}^N Y_j \quad (3.3) \quad b_{ik} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{ji} X_{jk} Y_j}{\sum_{i=1}^N X_{ji}^2} \quad (3.4) \quad b_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{ji} Y_j}{\sum_{i=1}^N X_{ij}^2} \quad (3.5)$$

де N – кількість експериментів; i, k – номер фактора; j – номер досліджу.

Перевірку коефіцієнтів регресії на значимість та адекватність рівнянь регресії проводили за допомогою критеріїв Стьюдента та Фішера [10].

Для вивчення впливу ультрадисперсних мінеральних та комплексних хімічних добавок на фізико-механічні властивості портландцементних композицій з метою одержання максимальної ранньої міцності проводили дослідження з використанням двофакторного методу планування експерименту, в якому як змінні фактори вибрано відсотковий вміст у портландцементній композиції сульфату натрію Na_2SO_4 (2,0; 4,0; 6,0 мас. %) (X_1) та мікрокремнезему (0; 1,0; 2,0 мас. %) (X_2) (табл. 3.8). Для забезпечення високого водоредукуючого ефекту та максимальної міцності стабілізували кількість добавки РСЕ на рівні 1,5 мас. %. Для зменшення негативного впливу аеросилу на водопотребу його вміст в наномодифікованій портландцементній композиції з лужною активацією СЕМ II/A Q (мікрокремнезем – аеросил – суперпластифікатор полікарбоксилатного типу РСЕ – натрію сульфат) стабілізували на рівні 0,5 мас.%. Для дослідження формували зразки-балочки $4 \times 4 \times 16$ см дрібнозернистого бетону (Ц:П = 1:3;

ПК = 106-115 мм). При плануванні експерименту були вибрані наступні контрольні параметри (функції відгуку): Y_1 – водоцементне відношення; Y_2 - Y_5 , МПа – міцність при стиску дрібнозернистого бетону у віці однієї, двох та семи діб відповідно (табл. 3.9).

Таблиця 3.8

Інтервали варіювання та значення рівнів варіювання

Характеристика	Фактори	
	кількість Na_2SO_4 (X_1), мас. %	кількість мікрокремнезему, (X_2), мас. %
Нижній рівень “-1”	2	0
Основний рівень “0”	4	1
Верхній рівень “+1”	6	2

Таблиця 3.9

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту

№	Умовні фактори		Натуральні фактори		В/Ц	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб			
			Кількість добавки, мас. %			1	2	7	28
	X_1	X_2	Na_2SO_4	МК					
1	+1	+1	6	2	0,36	30,5	35,2	42,7	54,8
2	+1	-1	6	0	0,36	31,3	34,2	50,7	51,3
3	-1	+1	2	2	0,31	27,9	32,9	49,7	62,5
4	-1	-1	2	0	0,31	32,2	33,4	50,6	60,8
5	+1	0	6	1	0,36	32,9	39,9	44,7	54,9
6	-1	0	2	1	0,31	34,9	41,9	51,4	66,3
7	0	+1	4	2	0,34	31,2	37,9	43,6	61,3
8	0	-1	4	0	0,34	34,2	36,8	43,2	65,3
9	0	0	4	1	0,34	37,3	44,5	47,2	71,6

У програмі було використано матричний підхід до регресивного аналізу та знаходження коефіцієнтів регресії. На основі отриманих коефіцієнтів регресії (табл. 3.10) складені рівняння регресії досліджуваних функцій водоцементного відношення (Y_1) та міцностей бетонів (Y_2 - Y_5) за формулою (3.2). Аналіз наведених коефіцієнтів регресії дозволяє зробити ряд технологічних висновків. Уведення добавок Na_2SO_4 та мікрокремнезему має позитивний вплив на ранню міцність дрібнозернистого бетону (функція Y_2 , Y_3), про що свідчать додатні знаки при коефіцієнті b_{12} . Слід відзначити, що максимальна кількість добавок Na_2SO_4 та мікрокремнезему у складі портландцементних композицій негативно впливають на зростання міцності дрібнозернистого бетону (від'ємні знаки при коефіцієнтах b_{11} та b_{22}).

Таблиця 3.10

Значення коефіцієнтів регресії

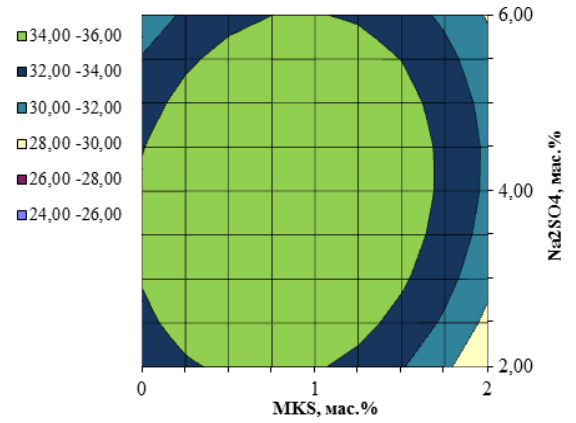
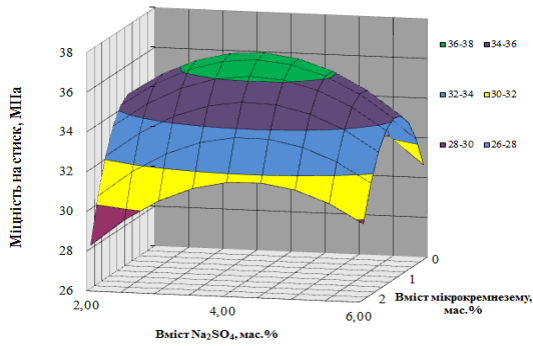
Функції відгуку	Коефіцієнт регресії					
	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}
Y_1	0,34	0,03	-	-	-0,01	-
Y_2	36,78	1,80	1,35	0,87	-2,62	-3,82
Y_3	43,2	0,12	0,27	0,38	-2,75	-6,30
Y_4	45,21	-0,88	0,93	0,93	-2,98	-2,07
Y_5	63,50	-0,77	0,20	0,45	-4,12	-1,42

У результаті планування експерименту побудовані поверхні відгуку та ізолінії міцності дрібнозернистого бетону через 1, 2, 7 та 28 діб тверднення та визначено оптимальну кількість добавок Na_2SO_4 та мікрокремнезему у складі швидкотверднучої портландцементної композиції (рис. 3.16). У результаті обробки експериментальних даних методом найменших квадратів, одержані рівняння регресії (3.6-3.10) водоцементного відношення (Y_1), міцності на стиск через 1, 2, 7 та 28 діб тверднення (Y_2 - Y_5):

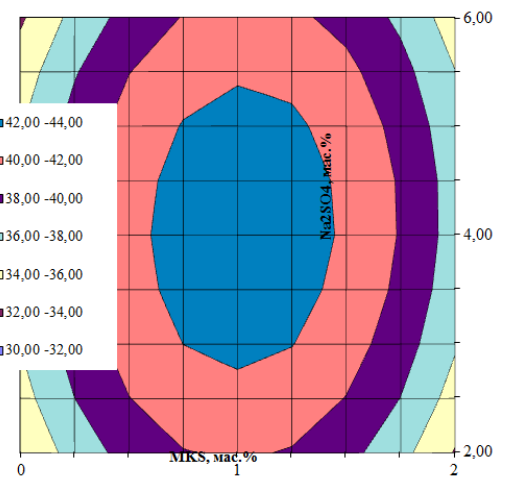
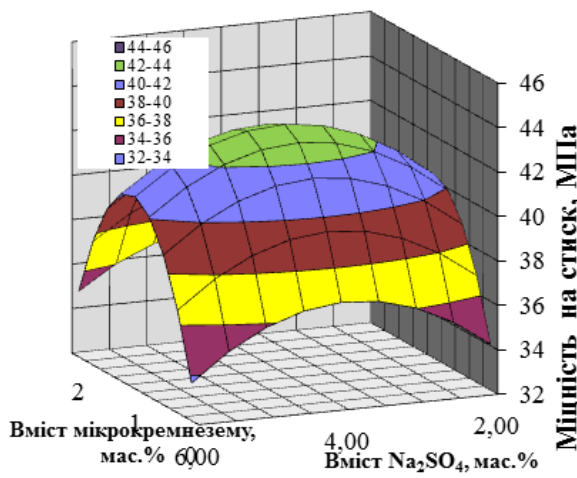
$$Y_1 (B/C) = 0,34 + 0,03X_1 - 0,01X_1^2 \quad (3.6)$$

$$Y_2 (f_{cm1}) = 36,78 + 1,80X_1 + 1,35X_2 - 2,62X_1^2 - 3,82X_2^2 + 0,87X_1X_2 \quad (3.7)$$

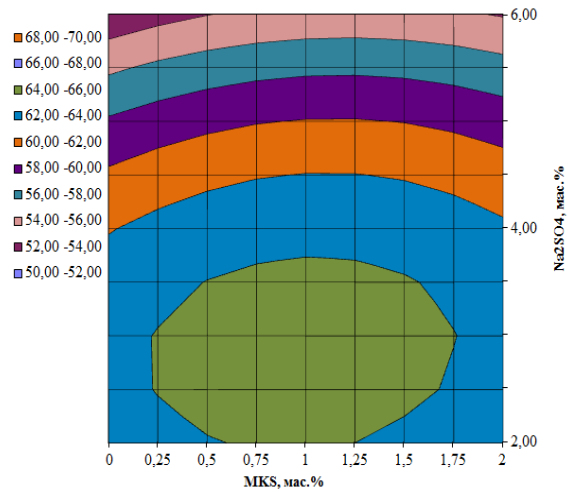
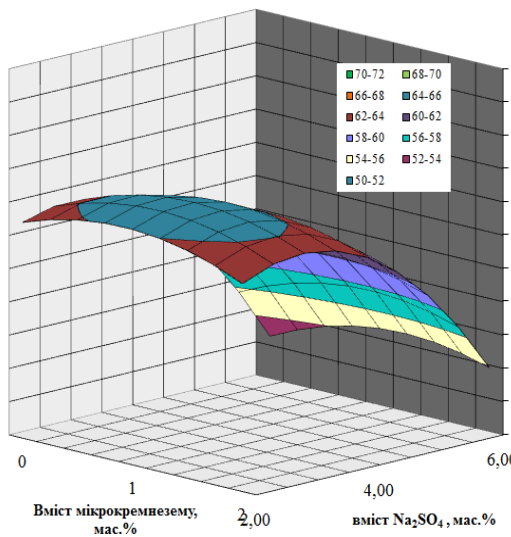
1 доба



2 доби



28 днів



а

б

Рис. 3.16. Ізолінії міцності (а) та поверхні відгуку (б) ранньої міцності дрібнозернистого бетону

$$Y_3 (f_{cm2}) = 43,2+0,12X_1+0,27X_2-2,75X_1^2-6,3X_2^2+0,38X_1X_2 \quad (3.8)$$

$$Y_4 (f_{cm7}) = 45,21-0,88X_1+0,93X_2-2,98X_1^2-2,07X_2^2+0,93X_1X_2 \quad (3.9)$$

$$Y_5 (f_{cm28}) = 63,5-0,77X_1+0,2X_2-4,12X_1^2-1,42X_2^2+0,45X_1X_2 \quad (3.10)$$

Проведеними дослідженнями впливу технологічних факторів на властивості швидкотверднучих портландцементних композицій з добавками Na_2SO_4 та мікрокремнезему в інтервалі зміни кількості даних добавок 2, 4, 6 мас. % і 1, 2 мас.% відповідно встановлено, що із збільшенням кількості ультрадисперсних добавок водопотреба для заданої рухливості дрібнозернистого бетону не змінюється. Аналіз отриманих математичних залежностей, а також їх графічна інтерпретація дозволяють визначити оптимальний склад механо-та лужноактивованої наномодифікованої системи СЕМ II/A-Q*, який забезпечує її високу рухливість та ранню міцність. Так, використання 4 мас.% Na_2SO_4 та 1 мас.% мікрокремнезему забезпечує одержання екстремумів значень ранньої (37,3 МПа) та стандартної (71,6 МПа) міцностей, що дозволяє отримати швидкотверднучі ($R_{ct2}/R_{ct28} \geq 0,50$) та високоміцні в'язучі.

Для дослідження раннього структуроутворення ПЦ I-500 і наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій були встановлені терміни тужавіння і водопотреба даних матеріалів (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Терміни тужавіння портландцементних композицій

Тип цементу	НГТ, %	Терміни тужавіння, год-хв	
		початок	кінець
ПЦ I-500	31,0	2 – 20	4 – 10
СЕМ II/A-Q	29,0	2 – 00	3 – 40
СЕМ II/A-Q*	24,5	3 – 20	4 – 50

Терміни тужавіння швидкотверднучих портландцементних композицій відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-46:2010. Модифікована портландцементна композиція (СЕМ II/A-Q) характеризується найшвидшим кінцем тужавіння, який становить 3 год 40 хв, і це 30 хв швидше, ніж кінець тужавіння ПЦ I-500. Для СЕМ II/A-Q* характерне збільшення початку і кінця тужавіння, які відповідно становлять 3 год 20 хв і 4 год 50 хв [59].

Для вивчення кінетики набору міцності швидкотверднучих портландцементних композицій оптимізованого складу у початковий період структуроутворення формували дрібнозернистий бетон (Ц:П = 1:3, В/Ц = 0,39) з використанням піску Жовківського родовища [54]. Високорухливий дрібнозернистий бетон (В/Ц=0,39; РК=168 мм) на основі наномодифікованої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q*, характеризується високою інтенсивністю набору міцності у ранні терміни тверднення протягом 24 год (рис. 3.17). Так, міцність модифікованого дрібнозернистого бетону зростає в 2,7 раза через 10 год та в 2 раза через 15 год порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500. За рахунок водоредукуючого ефекту міцність модифікованого дрібнозернистого бетону, що тверднув 10 год та 15 год, зростає в 3,3 і 2,3 раза відповідно з дрібнозернистим бетоном без добавок. Через 2 доби міцність дрібнозернистого бетону на основі портландцементної композиції СЕМ II/A-Q* зростає на 37,4% порівняно з дрібнозернистим бетоном на основі портландцементу ПЦ I-500 і становить $R_{ct2}=30,1$ МПа.

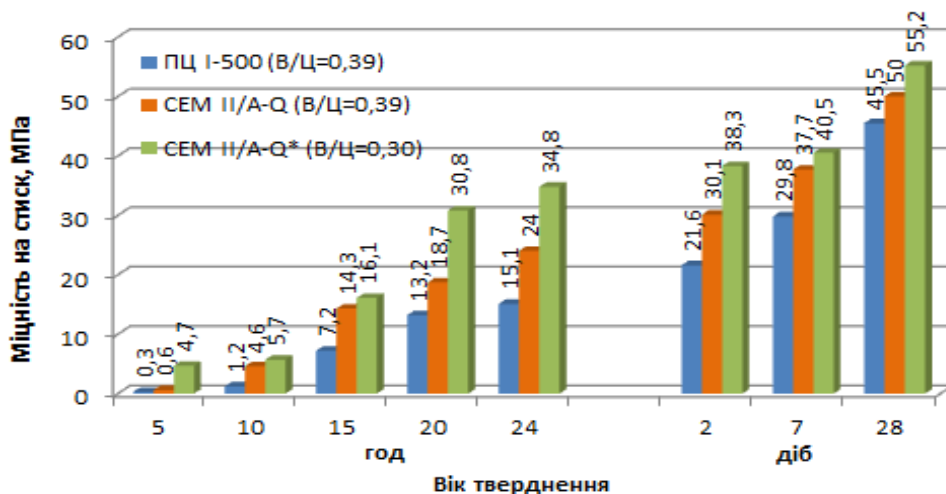


Рис. 3.17. Міцність дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:3) на основі наномодифікованих портландцементних композицій

За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=23\%$) міцність наномодифікованої швидкотверднучої композиції СЕМ II/A-Q* ($B/C=0,3$) через 2 доби зростає до 38,8 МПа (технічний ефект $\Delta R_{ct2} = 68\%$), а міцність через 28 діб тверднення складає 55,2 МПа. При цьому дрібнозернистий бетон на основі механо- та лужноактивованої композиції характеризується значним підвищенням ранньої міцності через добу – $R_{ct1}/R_{ct28} = 63,0\%$ та через 2 доби – $R_{ct2}/R_{ct28} = 66,7\%$.

Високий вміст алюмінію Al_2O_3 (42 мас.%) порівняно із золою-винесення (21 - 23 мас.%) і висока поверхнева активність метакаоліну ініціює реакцію між $Ca(OH)_2$ і Na_2SO_4 з утворенням еtringіту на ранніх стадіях гідратації (4 - 12 год), що забезпечує прискорення процесу тверднення портландцементних систем [72, 138]. Гідроксид натрію в цьому випадку підвищує лужність рідкої фази цементного каменю, що сприяє гідролізу алітової фази портландцементу. Реакції, пов'язані з пуцолановою активністю ультрадисперсних добавок, прискорюються з утворенням волокнистих CSH-фаз в неклінкерній частині цементної матриці.

Результати випробувань згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 ($B/C = 0,39$) показали, що рання міцність швидкотверднучої наномодифікованої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q* збільшується на 22,5% порівняно з портландцементом ПЦ I-500, і становить $R_{28} = 55,6$ МПа (рис. 3.18).

За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C = 23\%$) міцність модифікованої швидкотверднучої портландцементної композиції з механічною активацією (СЕМ II/A-Q*) через 24 год зростає до 35,4 МПа (технічний ефект $\Delta R = 53,2\%$), а міцність через 28 діб тверднення – 60,8 МПа. При цьому СЕМ II/A-Q* характеризується значним підвищенням ранньої міцності через добу – $R_{ct1}/R_{ct28} = 58,2\%$ та через 2 доби – $R_{ct2}/R_{ct28} = 70,1\%$.

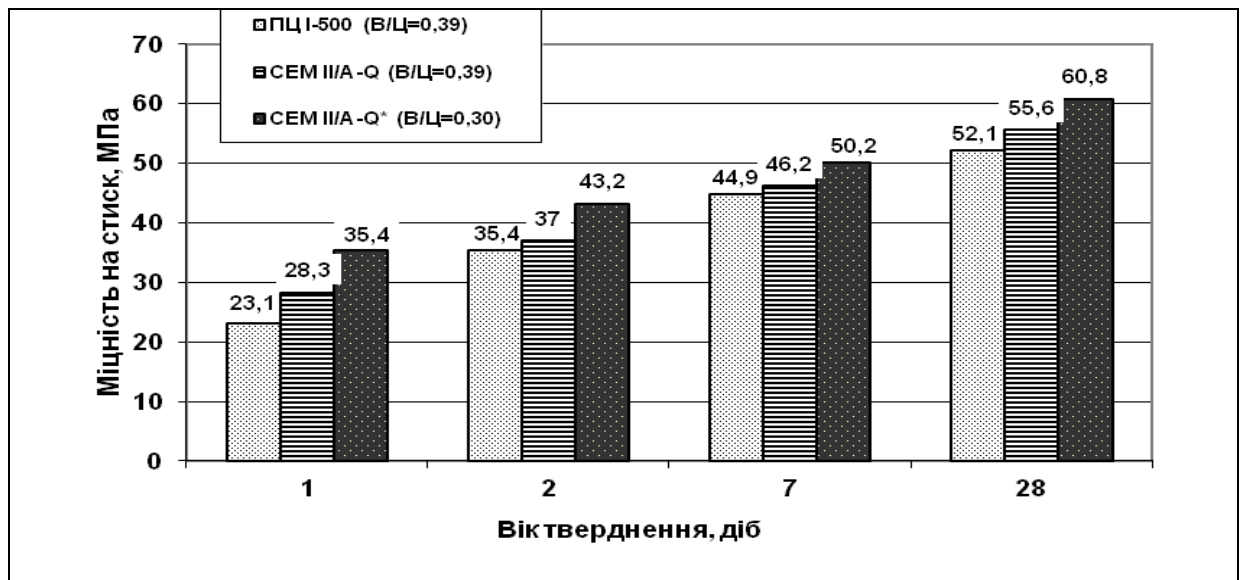


Рис. 3.18. Міцність на стиск ПЦ I-500 і швидкотверднучих портландцементних композицій згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009

За результатами випробувань механо- та лужноактивованої портландцементної композиції СЕМ II/A Q* при В/Ц=0,50 (згідно з ДСТУ EN 196-1:2007) встановлено, що із забезпеченням пластифікуючого ефекту ($\Delta PK=85\%$) рання міцність зростає в 1,6 рази порівняно з ПЦ I-500 Р, а стандартна міцність становить $R_{ct28} = 55,5$ МПа (рис. 3.19).

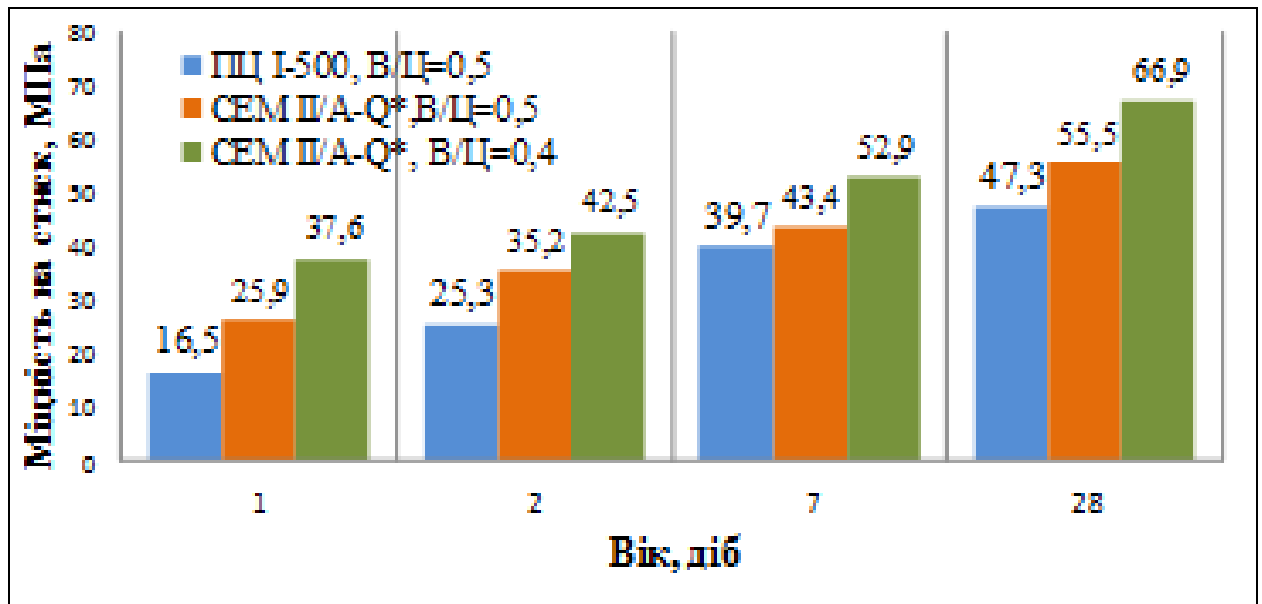


Рис. 3.19. Міцність на стиск ПЦ I-500 та модифікованої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q* згідно з ДСТУ EN 196-1:2007

За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту для СЕМ II/A-Q* міцність через 28 діб досягає 66,9 МПа. Наномодифікована портландцементна композиція СЕМ II/A-Q* характеризується високими темпами набору ранньої міцності ($R_{ct1}/R_{ct28}=56,2\%$; $R_{ct2}/R_{ct28}=63,5\%$), а за показниками стандартної міцності належить до особливо швидкотверднучих та високоміцних [59, 138].

Реалізація концепції наномодифікування відповідно до технології «знизу-вверх» за допомогою суспензії активних наночастинок гідросилікатів кальцію С-S-H з високою розвинутою питомою поверхнею ($S_{пит} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$, метод ВЕТ) дозволяє значно прискорити ріст кристалів гідросилікатів кальцію та процес гідратації алітової фази в ранні терміни (6 - 12 год). При цьому додаткові центри кристалізації С-S-H-фаз в міжзерновому просторі за рахунок зшивання окремих частинок значно прискорюють розвиток ранньої міцності. Дослідження портландцементних композицій, модифікованих суперпластифікатором полікарбоксилатного типу РСЕ з наноспроекованими ланцюгами та суспензією колоїдних частинок гідросилікатів кальцію С-S-H, проведено згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 та ДСТУ Б В.2.7-187:2009 [145].

Як видно з рис. 3.20, а, при В/Ц = 0,5 досягається значний технологічний ефект ($\Delta PK = 64,1\%$), а за показниками ранньої ($R_{ct2} = 30,1 \text{ МПа}$) та стандартної ($R_{ct28} = 53,2 \text{ МПа}$) міцностей дана наномодифікована портландцементна композиція відноситься до високоміцних з високою міцністю у ранньому віці (клас за міцністю 52,5 R згідно з ДСТУ Б EN 197-1:2008). Через 10 год міцність наномодифікованої портландцементної композиції перевищує міцність контрольного складу в 3,4 раза, а через 24 год складає 54 % 28-добової міцності, що дозволяє класифікувати її як надшвидкотверднучу. За показником стандартної міцності $R_{ct28} = 84,8 \text{ МПа}$ наномодифікована портландцементна композиція відноситься до високоміцних.

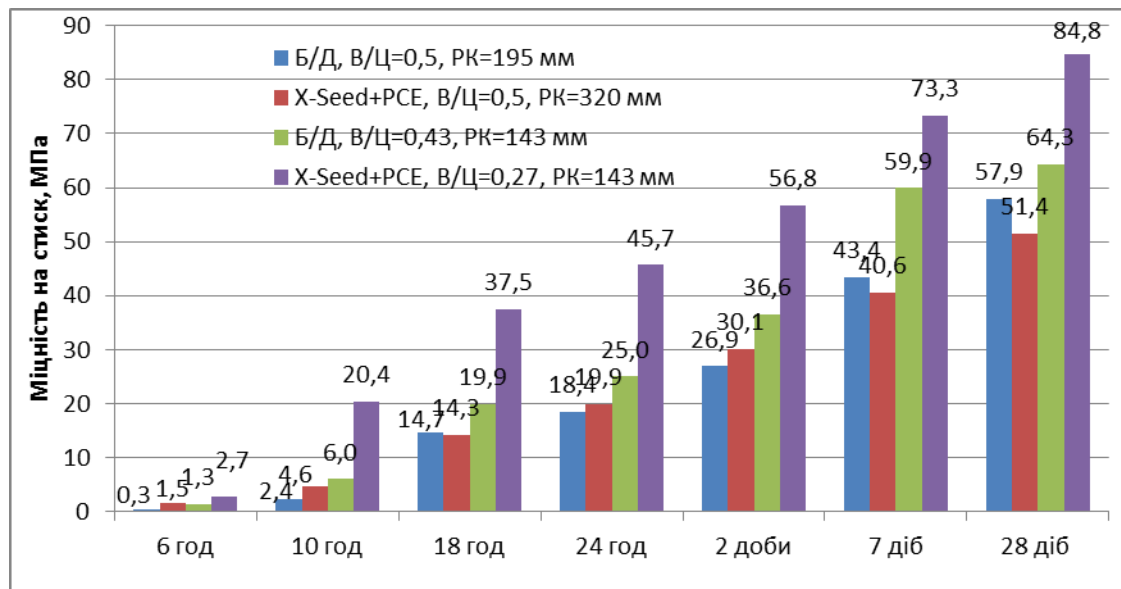


Рис. 3.20. Міцність на стиск наномодифікованих портландцементних композицій згідно з ДСТУ EN 196-1:2007

Результатами випробувань наномодифікованої портландцементної композиції згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що при забезпеченні водоредукуючого ефекту ($\Delta В/Ц = 33,3\%$) рання міцність зростає в 1,5 раза, а стандартна міцність становить $R_{ст28} = 60,6$ МПа (табл. 3.12), тобто розроблена цементуюча композиція відповідає вимогам, що ставляться до високоміцних цементів ($R_{ст28} > 60$ МПа).

Таблиця 3.12

Міцність на стиск наномодифікованих портландцементних композицій згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009

В'язуче	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
			1	2	7	28
ПЦ I-500	0,39	110	16,6	29,6	43	50,1
ПЦ I-500+PCE+X-SEED	0,39	165	16,6	27,4	34	45,6
ПЦ I-500+PCE+X-SEED	0,26	117	35,4	45,4	51,4	60,2

Таким чином, збільшення вмісту ультрадисперсних енергетично активних фракцій в складі додаткових цементуючих матеріалів забезпечує зростання активної площі розділу фаз, збільшує реологічну дію

суперпластифікаторів на суміш, що дозволяє підвищити щільність та міцність цементної матриці.

Використання оптимальної кількості мінеральних компонентів та хімічних модифікаторів забезпечує одержання модифікованих портландцементів із високими реологічними, фізико-механічними властивостями та потребує дослідження особливостей процесів їх гідратації.

3.4. Фізико-хімічні особливості процесів гідратації наномодифікованих портландцементних композицій

Встановлення закономірностей цілеспрямованого регулювання параметрів цементних систем на стадії взаємодії цементу з водою є обов'язковою умовою створення бетонів з заданими будівельно-технічними властивостями. Суттєвий вплив на структуроутворення цементних систем і формування структури цементного каменю має характер модифікування продуктів гідратації цементу на наноструктурному рівні. Ультрадисперсні частинки розміром менше, ніж 1 мкм та наночастинки розміром менше ніж 100 нм, які характеризуються запасом вільної поверхневої енергії, можуть прискорювати хімічні реакції, впливати на каталітичну активність та істотно збільшувати вплив поверхневих атомів на синтез міцності цементних систем.

Використання наномодифікованих портландцементних композицій зумовлює зміну процесів раннього структуроутворення, фазового складу, ущільнення мікроструктури й зростання міцності цементної матриці. Так, міцність каменю на основі ПЦ I-500 без добавок ($V/C = 0,305$) через 1 та 3 доби тверднення в нормальних умовах становить 18,0 та 43,3 МПа, а каменю на основі наномодифікованої композиції (склад №3) – 44,0 і 74,2 МПа відповідно при забезпеченні водоредукуючого ефекту 32,7%. При подальшому твердненні міцність суперпластифікованої цементуючої системи зростає на 15-35% і у віці 7 діб становить 60,2 - 77 МПа (табл. 3.13).

Високими міцнісними показниками характеризується склад №6, що містить комплексний наномодифікатор: через 1 добу – 36,5 МПа, та через 3 доби – 70,6 МПа. Міцність каменю на основі композиції з використанням мікрокремнезему та полікарбоксилатного пластифікатора через 1 добу зростає на 22% порівняно з складом без добавок, у той же час вже через 3 доби активізуються процеси, пов'язані з пуцолановою активністю, і міцність композиції становить 68,8 МПа.

Таблиця 3.13

**Міцність цементного каменю на основі наномодифікованих
портландцементних композицій (тісто 1:0)**

№ з/п	Вид та кількість добавок	НГТ, %	Міцність при стиску, у віці діб, МПа			
			1	3	7	28
1	Без добавки	30,5	18,0	43,3	60,2	76,8
2	2 мас. % X-SEED 100	29,0	24,2	56,3	62,2	80,5
3	2 мас. % X-SEED + 1,5 мас. % Glenium	20,5	44,0	74,2	78,5	86,3
4	5 мас.% МК + 1,5 мас. % Glenium	21,5	22,1	68,8	78,8	88,5
5	5 мас.% МК + 1,5 мас. % Glenium+0,5 мас.% аеросил	23,5	25,8	66,0	70,3	82,6
6	5 мас.% МК + 1,5 мас. % Glenium + 2 мас.% X-SEED 0,5 мас.% аеросил	22,5	36,5	70,6	77,0	83,4

Модифікатори в складі портландцементної композиції відіграють важливу роль у формуванні структури цементного каменю в початкові терміни тверднення. У зв'язку з цим, для дослідження структуроутворення та особливостей гідратації портландцементів, модифікованих нанорозмірними частинками гідросилікату кальцію та комплексним модифікатором на основі 2,5 мас.% X-SEED + 1,5 мас. % Glenium, використано рентгенофазовий аналіз.

На дифрактограмі каменю на основі портландцементу ПЦ І-500 через 24 год гідратації (рис. 3.21) з'являються основні лінії гідратних фаз еtringіту

($d/n = 0,973; 0,561; 0,388; 0,348; 0,256$ нм) і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n = 0,493; 0,263; 0,193; 0,179$ нм) (рис. 3.20). Спостерігаються лінії негідратованих алітової та белітової фаз ($d/n = 0,302; 0,276; 0,218$ нм), трикальцієвого алюмінату та чотирикальцієвого алюмофериту ($d/n = 0,268; 0,725$ нм). Слід відзначити, що хід процесів не змінюється, що свідчить про рентгеноаморфність утворених продуктів гідратації, зокрема низькоосновних гідросилікатів типу $\text{CSH}(\text{B})$.

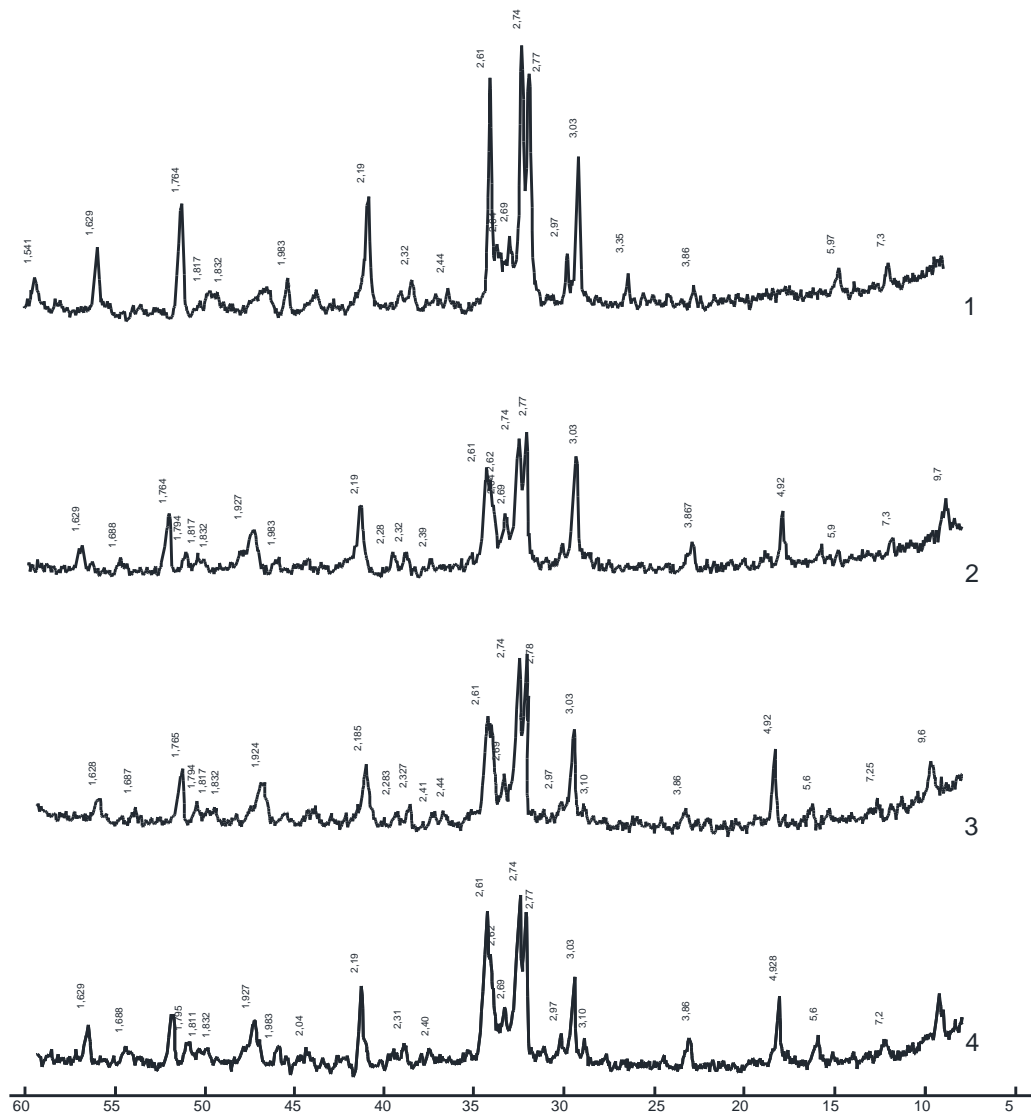


Рис. 3.21. Дифрактограми каменю на основі портландцементу ПЦ І-500 гідратованого протягом 24 год: 1 – негідратований; 2 – гідратований відповідно без добавок; 3 – з добавкою 2,5 мас. % X-SEED 100; 4 – з добавкою 2,5 мас.% X-SEED 100 та 1,5 мас.% Glenium ACE 430

Разом із тим, на дифрактограмі каменю на основі швидкотверднучої наномодифікованої портландцементної композиції спостерігається

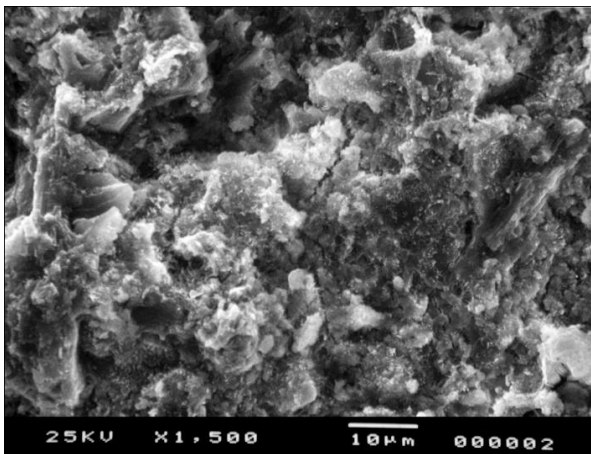
збільшення інтенсивності ліній еtringіту та $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що вказує на прискорення процесів гідратації та структуроутворення. Вплив наномодифікаторів оцінювали за зміною ступеня гідратації композицій, який визначали за формулою:

$$\text{СГ} = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \cdot 100\% \quad (3.11)$$

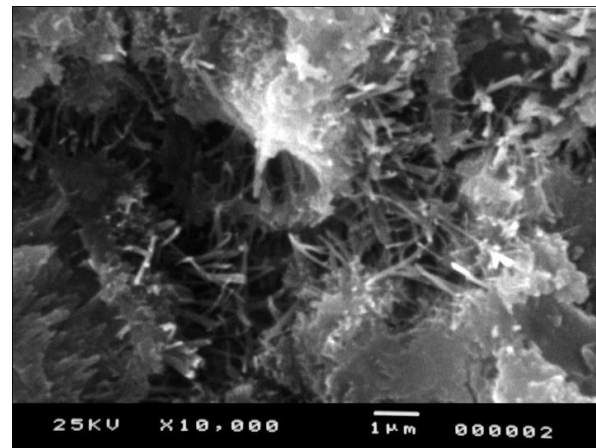
де I і I_0 – інтенсивність ліній C_3S ($d/n=0,218$ нм) відповідно гідратованої і негідратованої в'язучої речовини.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що ступінь гідратації наномодифікованої портландцементної композиції, що містить X-SEED + Glenium, через 1 добу становить 45,1%, тоді як ПЦ І-500 Р – 38,1%.

Метод растрової електронної мікроскопії доповнює дані про формування структури каменю на основі наномодифікованих портландцементних композицій. Для каменю на основі наномодифікованої швидкотверднучої цементуючої системи з добавкою 2,5 мас. % X-SEED, гідратованого 1 добу, характерна пориста гелеподібна структура. При збільшенні спостерігаються волокнисті гідросилікати кальцію, які пронизують мікропори (рис. 3.22).



а



б

Рис. 3.22. Мікроструктура цементного каменю, модифікованого добавкою X-SEED 100, гідратованого 1 добу, при збільшенні в 1500 раз (а) та 10000 раз (б)

Мікроструктура каменю на основі портландцементної композиції, модифікованої 2,5 мас. % X-SEED + 1,5 мас.% Glenium, є щільнішою з меншою кількістю пор (рис. 3.23). При цьому характерна менша закристалізованість продуктів гідратації – гідроксиду кальцію, що обумовлено адсорбційним модифікуванням продуктів гідратації із збільшенням їх дисперсності. В ранній період структуроутворення наномодифікованої портландцементної композиції інтенсивне утворення низько-основного гідросилікату CSH(I) волокнистої структури сприяє зшиванню зерен в неклінкерній частині, а з віком тверднення призводить до кольматації пор із забезпеченням однорідної щільної мікроструктури через 28 діб тверднення [146].

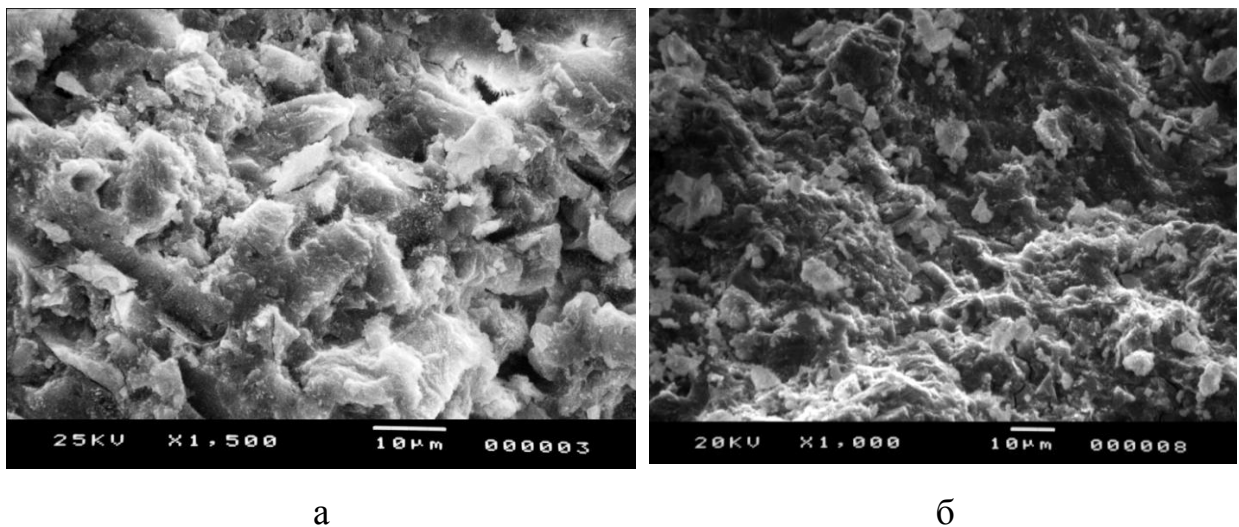


Рис. 3.23. Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ I-500 + PCE + X-SEED 100, гідратованої 1 (а) та 28 (б) діб

Змінюючи дисперсність кристалів-зародків шляхом адсорбційного модифікування, можна керувати міцністю кристалізаційних структур, тобто підійти до розв'язання основної проблеми технології бетонів - одержання матеріалів із заданими структурою і експлуатаційними властивостями [78, 87]. Солі натрію – традиційні прискорювачі - характеризуються високою розчинністю, що дозволяє змінювати властивості рідкої фази при твердненні

портландцементу. При цьому практичний інтерес представляє встановлення можливості обмінної реакції між електролітом сульфату натрію та кальцію гідроксидом взаємодії. Для встановлення особливостей механізму процесів раннього структуроутворення цементних композицій з ультрадисперсними добавками та лугомисними сполуками визначали рН суспензій (В:Т=10:1) модельних систем «ультрадисперсна добавка - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - сульфат натрію». Встановлено зростання рН суспензії модельної системи $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, що містить високоалюмінатні добавки, такі як зола-винесення та метакаолін (рис. 3.24, а). У той же час, при наявності мікрокремнезему значення рН суспензії модельних систем знижується [146].

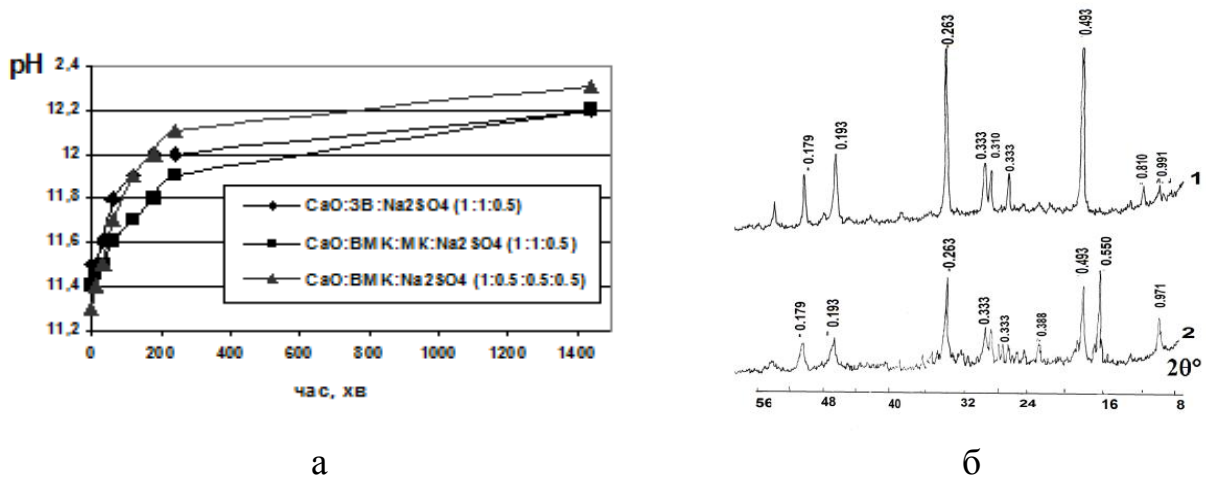


Рис. 3.24. Кінетика зміни рН суспензії (а) та дифрактограми (б) продуктів взаємодії в модельних системах з водою через 2 доби:

1 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$:BMK (1:1); 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$: BMK : Na_2SO_4 (1:1:0,5)

Дані рентгенофазового аналізу показали відсутність хімічної взаємодії між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та Na_2SO_4 . Збільшення рН призводить до руйнування зовнішнього шару частинок мінеральної добавки, залишаючи їх більш реакційноздатними з утворенням додаткових продуктів гідратації. В системі $\text{Ca}(\text{OH})_2$:BMK (1:1) з'являються незначні лінії гексагональних гідроалюмінатів кальцію типу AF_m -фази ($d/n=0,810$; $0,395$; $0,288$; $0,247$ нм). Проте за наявності ультрадисперсних алюмінійвмісних добавок (метакаолін, зола-винесення) в цій модельній системі лінії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n = 0,493$; $0,263$;

0,193 нм) значно зменшуються та з'являються лінії еtringіту ($d/n = 0,971; 0,556$ нм) (рис. 3.24,б). Через 28 діб тверднення на дифрактограмі каменю на основі модельної системи в присутності натрію сульфату суттєво зменшується інтенсивність ліній портландиту, при цьому зростає інтенсивність ліній еtringіту. У той же час, система $\text{Ca}(\text{OH})_2$:високоактивний метакаолін=1:1 через 28 діб тверднення характеризується наявністю незв'язаного портландиту, а продуктами взаємодії між компонентами є гексагональні кальцію гідроалюмінати, зокрема гідрогеленіт $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 1,250; 0,418; 0,285$ нм).

У присутності високоалюмінатного метакаоліну, золи-винесення іонний баланс в реакції між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і Na_2SO_4 зміщується в бік $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і NaOH внаслідок формування еtringіту. Добавка метакаоліну характеризується високим вмістом алюмінію Al_2O_3 (42 мас.%) порівняно із золою-винесення (21 - 23 мас.%). Цей фактор і висока поверхнева активність метакаоліну ініціює реакцію між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і Na_2SO_4 до утворення двоводного гіпсу і гідроксиду натрію. У цьому випадку гідроксид натрію підвищує лужність рідкої фази цементного каменю.

Контролюючи формування еtringіту, можна покращити необхідні властивості цементних композицій таких, як рання міцність та висока стандартна міцність. Підвищена кількість кристалів еtringіту на ранніх стадіях гідратації (4 - 12 год), що утворюються в результаті реакції гідроксиду кальцію, сульфату натрію і добавок з високим вмістом алюмінію, забезпечує прискорення процесу тверднення портландцементного тіста. Кристали гідросульфоалюмінату кальцію призводять до руйнування колоїдного шару навколо гелю $\text{Si}(\text{OH})_4$ і $\text{Al}(\text{OH})_3$ на поверхні зерен портландцементу, створюючи умови для протікання взаємодії з формуванням еtringіту. Лужні катіони натрію сприяють гідролізу алітової фази портландцементного клінкеру, а ультрадисперсні частинки мінеральних добавок стимулюють процеси нуклеації в міжзерновому просторі, що спричиняє прискорення реакцій, пов'язаних з пуцолановою активністю

ультрадисперсних добавок, з утворенням волокнистих CSH-фаз в неклінкерній частині цементної матриці.

Модифікатори в складі портландцементної композиції відіграють важливу роль у формуванні структури цементного каменю в початкові терміни тверднення. У зв'язку з цим, для дослідження структуроутворення та особливостей гідратації портландцементів з ультрадисперсними мінеральними та хімічними модифікаторами поліфункціональної дії використано рентгенофазовий аналіз.

На дифрактограмі каменю на основі портландцементу ПЦ І-500 через 24 год гідратації з'являються основні лінії гідратних фаз еtringіту ($d/n = 0,973; 0,561; 0,388; 0,348; 0,256$ нм) і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n = 0,493; 0,263; 0,193; 0,179$ нм) (рис. 25, а). Спостерігаються лінії негідратованих алітової та белітової фаз ($d/n = 0,302; 0,276; 0,218$ нм), трикальцієвого алюмінату та чотирикальцієвого алюмофериту ($d/n = 0,268; 0,725$ нм). У той же час, на дифрактограмі каменю на основі швидкотверднучої портландцементної композиції спостерігається збільшення інтенсивності ліній еtringіту та зменшення ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що вказує на прискорення процесів гідратації та структуроутворення.

З часом тверднення через 28 діб інтенсивність ліній гідроксиду кальцію поступово збільшується, що свідчить про активний перебіг процесів гідратації портландцементу (рис. 3.25, а). В процесі тверднення модифікованої портландцементної композиції «портландцемент ПЦ І-500 – метакаолін – суперпластифікатор полікарбоксилатного типу – прискорювачі тверднення» зменшується інтенсивність ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внаслідок його зв'язування введеними мінеральними добавками, зокрема активними Al_2O_3 та SiO_2 метакаоліну з утворенням еtringіту, гексагональних гідроалюмінатів кальцію C_4AH_{13} ($d/n = 0,810; 0,395$ нм та ін.) та гідросилікатів кальцію (рис. 3.25, б).

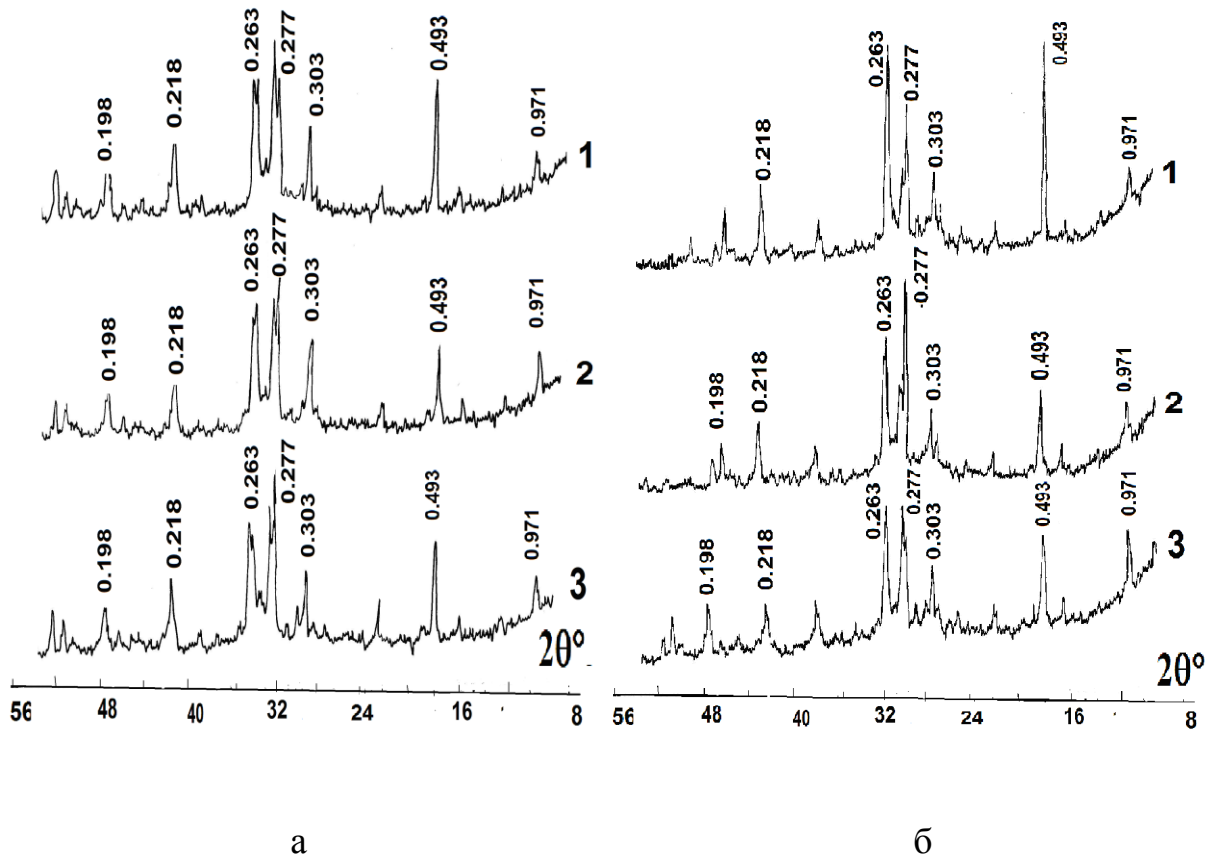
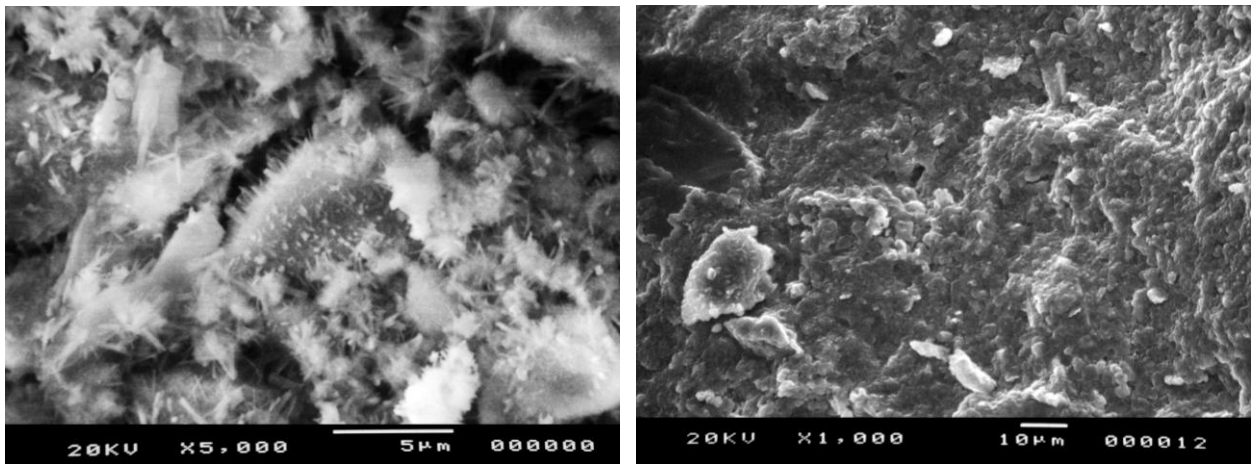


Рис. 3.25. Дифрактограми каменю через 24 год (а) і 28 діб (б) гідратації на основі: 1 – ПЦ І-500; 2 – швидкотверднучої композиції СЕМ ІІ/А-Q; 3 – швидкотверднучої композиції СЕМ ІІ/А-Q*.

Згідно з даними електронно-мікроскопічного аналізу використання ультрадисперсних мінеральних добавок забезпечує утворення AF_t - та CSH -фаз голчастого та волокнистого габітуса в нелінкерній частині цементуючої системи у ранні терміни гідратації (рис. 3.26, а), в результаті чого прискорюються процеси синтезу ранньої міцності. Через 28 діб тверднення мікроструктура каменю на основі СЕМ ІІ/А-Q* характеризується щільністю та однорідністю (рис. 3.26, б). При цьому дефекти та тріщини на мікро- і мезорівні рівні зникають, що зумовлює зростання міцності наномодифікованих портландцементних композицій.



а

б

Рис. 3.26. Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої лужноактивованої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q*, гідратованої 1 добу (а) та 28 діб (б)

За рахунок переривчастого гранулометричного складу модифікованих цементних композицій забезпечується оптимальний розподіл твердої фази, створюються сприятливі умови для мінімізації внутрішнього тертя та зниження водовмісту при однаковій рухливості. Так, водопотреба портландцементу, модифікованого добавкою метакаоліну, знижується на 7%, а густина цементного тіста зростає з 2,41 до 2,47 г/см³ порівняно з ПЦ I-500 (табл. 3.14).

Таблиця 3.14

Міцність портландцементних композицій (тісто 1:0)

Склад	НГТ, %	ρ, г/см ³	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб			
			1	2	7	28
ПЦ I-500	0,31	2,41	19,1	39,1	60,1	70,6
СЕМ II/A Q	0,29	2,47	57,5	67,6	79,4	91,4
СЕМ II/A Q*	0,24	2,49	36,8	58,3	72,1	81,7

Механо-хімічна активація портландцементу ПЦ І-500 Р з комплексною мінеральною добавкою на основі метакаоліну, мікрокремнезему та аеросилу при сумісній дії суперпластифікатора та лужного активатора (натрію сульфат) дозволяє знизити нормальну густоту цементного тіста до 21% та підвищити його густину до 2,49 г/см³. При цьому міцність каменю на основі наномодифікованої портландцементної композиції СЕМ ІІ/А-Q* зростає в 1,5 - 1,9 раза в ранні терміни та в 1,2 раза через 28 діб порівняно з каменем на основі портландцементу ПЦ І-500.

Отже, одержання наномодифікованих портландцементних композицій з високою міцністю в ранньому віці досягається в результаті сумісного впливу полікарбоксилатного суперпластифікатора, ультра- та нанодисперсних компонентів на процеси гідратації клінкерних мінералів і реакцій хімічної взаємодії гідратних новоутворень з активними мінеральними добавками в неклінкерній частині композицій.

Висновки до розділу

1. За даними гранулометричного складу проведено комплексну оцінку показників дисперсності ультра- та нанодисперсних мінеральних добавок. Встановлено, що поверхнева активність ультрадисперсних систем суттєво зростає при переході до нанорівня. Максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності для золи-винесення, високоактивного метакаоліну, мікрокремнезему та аеросилу становить 10,1; 15,82; 531,8 і 18518 мкм⁻¹·об.% відповідно, тоді як для портландцементу ПЦ І-500 Р – 3,81 мкм⁻¹·об.%.

2. Досліджено можливість одержання наномодифікованих портландцементних композицій із переривчастим гранулометричним складом за S-типом розподілення. Висока дисперсність ($S_{\text{пн}} \tau \geq 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$) та поверхнева енергія ультрадисперсних добавок призводить до зростання водопотреби, в'язкості та сидементаційної стійкості. Дослідженнями

пуцоланових властивостей мінеральних добавок за кількістю зв'язаного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 2 доби встановлено, що активність золи-винесення становить 5,9 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2/1$ г добавки, тоді як для метакаоліну, мікрокремнезему та аеросилу відповідно – 19,5; 25,8 та 45,3 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2/1$ г добавки.

3. Визначено оптимальне співвідношення між добавками механо-лужноактивованої портландцементної композиції «мікрокремнезем – аеросил – суперпластифікатор PCE - лужний активатор (натрію сульфат)», одержаної за технологією наномодифікування «зверху-вниз» для забезпечення високих показників ранньої та стандартної міцностей. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 наномодифікована композиція СЕМ II/A-Q* характеризується високою ранньою $R_{ct1} = 28,3$ МПа та стандартною $R_{ct28} = 55,6$ МПа міцністю з поміж високорухливих сумішей (ПК = 166 мм). За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta\text{В}/\text{Ц} = 23\%$) міцність такої наномодифікованої портландцементної композиції через 24 год зростає до 35,4 МПа (технічний ефект $\Delta R_{ct1} = 53,2\%$), а через 28 діб тверднення – до 60,8 МПа. При цьому наномодифікована композиція характеризується значним підвищенням ранньої міцності через 1 добу – $R_{ct1}/R_{ct28} = 58,2\%$ та через 2 доби – $R_{ct2}/R_{ct28} = 70,1\%$.

4. За результатами випробувань згідно з ДСТУ EN 196–1:2007 ($\text{В}/\text{Ц} = 0,50$) встановлено, що із забезпеченням пластифікуючого ефекту ($\Delta\text{ПК} = 85\%$) рання міцність системи зростає в 1,6 раза порівняно з ПЦ I-500P, а стандартна міцність становить $R_{ct28} = 55,5$ МПа. Наномодифіковані портландцементні композиції СЕМ II/A-Q* характеризуються високими темпами набору ранньої міцності ($R_{ct1}/R_{ct28} = 56,2\%$; $R_{ct2}/R_{ct28} = 63,5\%$) і стандартної міцності ($R_{ct28} = 66,9$ МПа); за цими показниками вони належать до особливо швидкотверднучих і високоміцних.

5. Портландцементна композиція, одержана за технологією наномодифікування «знизу-вверх» за рахунок введення суспензії активних наночастинок спеціально синтезованих гідросилікатів кальцію та PCE, забезпечує значний технологічний ефект ($\Delta\text{ПК} = 64,1\%$), а за показниками

ранньої ($R_{ct2} = 30,1$ МПа) та стандартної ($R_{ct28} = 53,2$ МПа) міцностей належать до швидкотверднучих високоміцних (клас за міцністю 52,5 B згідно ДСТУ EN 196–1:2007). За рахунок водоредукуючого ефекту $\Delta B/\Omega=37,2\%$ міцність наномодифікованої портландцементної композиції через 24 год складає 54% стандартної міцності, що дозволяє класифікувати її як особливо швидкотверднучу. За показником стандартної міцності $R_{ct28} = 84,8$ МПа ця композиція належить до високоміцних. За результатами випробувань наномодифікованої портландцементної композиції згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що при забезпеченні водоредукуючого ефекту ($\Delta B/\Omega = 33,3\%$) рання міцність зростає в 1,5 раза, а стандартна міцність становить $R_{ct28} = 60,6$ МПа.

6. Комплексом методів фізико-хімічного аналізу встановлено особливості процесів структуроутворення, формування мікроструктури та міцності цементного каменю на основі наномодифікованих портландцементних композицій. Ступінь гідратації алітової фази клінкерної складової портландцементу ПЦ І-500 через 1 добу тверднення складає 38,1%, а для наномодифікованої композиції – 45,1%. Модифікування ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками сприяє прискоренню процесів гідролізу алітової фази з відповідним ущільненням мікроструктури цементного каменю за рахунок утворення дрібнокристалічного еtringіту та гідросилікатів. Додаткові центри кристалізації С-S-H-фаз в міжзерновому просторі за рахунок ефекту зшивання зерен значно прискорюють розвиток раннього цементного каменю.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Широке впровадження швидкотверднучих бетонів забезпечує підвищення ефективності зведення монолітних конструкцій та об'єктів дорожньої інфраструктури при новому будівництві, що зумовлено мінімізацією часу досягнення розпалубної міцності, прискоренням процесу тверднення в різних температурних умовах, а також якісне проведення ремонтних робіт. Розв'язання проблеми розроблення вискоелективних швидкотверднучих будівельних композитів для забезпечення швидкого вводу об'єктів в експлуатацію та їх надійної експлуатації протягом усього життєвого циклу в значній мірі досягається за рахунок проектування багаторівневої структури бетону шляхом використання наномодифікованих портландцементних композицій, модифікованих суперпластифікаторами нової генерації, ультра- і нанодисперсними мінеральними добавками, оптимізацією міжзернового простору, направленим керуванням процесів раннього структуроутворення полідисперсних цементуючих матеріалів.

4.1. Проектування складів швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій

Існує багато засобів і прийомів для зміни структури бетону і створення матеріалу залежно від його призначення із заздалегідь заданими властивостями. На властивості бетону впливають технологічні фактори, прийняті способи виготовлення і формування бетонної суміші, умови тверднення бетону. Змінюючи вихідні матеріали, склад, технологічні режими,

можна регулювати структуру бетону в потрібному напрямку [1, 39, 140]. У зв'язку з цим в роботі досліджено властивості дрібнозернистих бетонів при різному співвідношенні Ц:П та з використанням різних видів портландцементів [131]. Зона контакту між заповнювачем і цементним каменем є слабким елементом структури бетону, що зумовлено меншою щільністю структури цементного каменю внаслідок неповного заповнення міжзернового простору твердою фазою. Введення заповнювача погіршує реологічні показники суміші і вимагає для отримання рівнорухливих сумішей значного збільшення водоцементного відношення, що обмежує величину максимальної міцності бетону.

У табл. 4.1 показано можливість досягнення максимальної міцності бетону з рівнорухливих бетонних сумішей ($R_K=110-115$ мм), приготованих на основі портландцементу ПЦ ІІ /А-Ш 500 та піску Ясинецького родовища. Як показали результати випробувань, із збільшенням кількості заповнювача знижується рухливість, і для забезпечення одержання рівнорухливих дрібнозернистих сумішей необхідно збільшувати кількість води замішування. Так, при введенні піску в співвідношенні 1:1 водопотреба зростає на 12%, при збільшенні співвідношення до 1:3 кількість води зростає в 1,7 рази порівняно з портландцементним тістом.

Випробування дрібнозернистих бетонів на міцність показали, що підвищення максимальної міцності матеріалу досягається при скороченні витрати заповнювача. Найкращі результати можуть бути досягнуті на безпіщаному матеріалі, і через 28 діб тверднення міцність цементного каменю (1:0) становить 75 МПа. При введенні в цементну композицію піску у співвідношенні 1:1 рання міцність знижується у 1,2 рази, а міцність через 28 діб в 1,9 рази. При аналізі результатів випробувань міцності дрібнозернистого бетону у співвідношенні 1:3 показано, що міцність через 2 доби тверднення такого бетону знижується у 7,3 рази, а через 28 діб – в 1,6 рази порівняно із бетоном складу 1:1.

Таблиця 4.1

Вплив співвідношення Ц:П на міцність дрібнозернистого бетону на основі ПЦ II /А-III 500 та піску Ясинецького родовища

Співвідношення Ц:П	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск МПа, у віці, діб					
			2		7		28	
			згин	стиск	згин	стиск	згин	стиск
1:0	0,25	160	3,5	42,7	4,6	65,3	4,9	75,0
1:1	0,28	110	2,5	30,3	2,8	39,0	3,1	49,8
1:2	0,39	118	1,2	15,3	1,7	25,1	1,9	39,5
1:3	0,42	110	1,1	9,7	1,3	13,1	0,9	21,5

Дослідження дрібнозернистих бетонів, одержаних з використанням піску Жовківського родовища, який характеризується вищим модулем крупності порівняно з ясинецьким піском, показало, що водопотреба бетонної суміші при збільшенні співвідношення Ц:П зростає менше і для бетону складу 1:3 становить 0,4 при забезпеченні рухливості 110-115 мм (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Вплив співвідношення Ц:П на міцність дрібнозернистого бетону на основі ПЦ II /А-III 500 та піску Жовківського родовища

Співвідношення Ц:П	В/Ц	РК, мм	Границя міцності, МПа у віці, діб					
			2		7		28	
			згин	стиск	згин	стиск	згин	стиск
1:1	0,26	110	3,1	41,0	3,2	45,2	3,8	69,3
1:2	0,28	110	2,0	30,0	2,6	43,3	3,0	52,0
1:3	0,40	110	1,3	15,2	1,8	19,0	2,1	25,1

Міцність при збільшенні кількості жовківського піску знижується дещо менше порівняно бетоном на ясинецькому у всі терміни тверднення і для всіх

досліджуваних співвідношень. Рання міцність дрібнозернистого бетону з співвідношенням 1:1 є в 1,4 раза вище, ніж в бетону складу 1:2; та в 3,4 раза вище порівняно з бетоном складу 1:3. Міцність бетону складу 1:2 через 28 діб знижується на 25% порівняно з бетоном складу 1:1, а бетону складу 1:3 у 5 разів.

Міцність дрібнозернистого бетону при співвідношенні Ц:П=1:1 з використанням піску Рогатинського родовища перевищує міцність бетону з Ц:П=1:2 в 1,7, а при переході до співвідношення 1:3 міцність знижується в 3 рази (табл. 4.3). Інтенсивність набору міцності для дрібнозернистих бетонів різних співвідношень відрізняється і показує, що найбільший приріст міцності відбувається в розбавлених (пісних) портландцементних системах. Так, відношення R_{28}/R_2 для бетону 1:1 становить 1,3; для бетону 1:2 – 1,5, а для бетону 1:3 – 1,8.

Таблиця 4.3

Вплив співвідношення Ц:П на міцність дрібнозернистого бетону на основі ПЦ Ш/А-Ш 500 та піску Рогатинського родовища

Співвідношення Ц:П	В/Ц	РК, мм	Границя міцності МПа, у віці, діб					
			2		7		28	
			згин	стиск	згин	стиск	згин	стиск
1:1	0,28	115	2,4	34,5	2,8	41,9	3,1	57,0
1:2	0,36	115	1,7	17,4	2,1	26,3	2,7	36,3
1:3	0,42	110	1,3	12,1	1,8	15,2	2,1	17,9

На реологічні та фізико-механічні властивості цементних систем значний вплив має якість заповнювачів. Наявність в складі заповнювачів значної кількості пилюватих та глинистих частинок спричиняє підвищення його водопотреби, і при сталому водовмісті бетонної чи розчинової суміші знижується її рухливість. Збільшення кількості води замішування для досягнення необхідної рухливості призводить до зменшення міцності затверділого композиту.

У роботі досліджено вплив модуля крупності дрібного заповнювача на кінетику набору міцності дрібнозернистих бетонів на основі портландцементу ПЦ ІІ/А-Ш-500 при співвідношенні Ц:П=1:2, що є характерним для складів товарних бетонів (рис. 4.1). Так, дрібнозернистий бетон на піску Жовківського родовища з модулем крупності 1,8 характеризується найвищою ранньою міцністю – 30,0 МПа через 2 доби, що на 49 % вище, ніж міцність на піску Ясинецького родовища, який є більш дисперсним ($M_{кр}=1,32$), і на 42% вище, ніж у дрібнозернистого бетону на рогатинському піску ($M_{кр}=1,6$). Така ж тенденція спостерігається у подальші терміни тверднення. Слід відзначити, що міцність дрібнозернистого бетону на жовківському піску через 28 діб досягає 52 МПа. Отже, для забезпечення швидкого набору міцності бетонів необхідно використовувати пісок з вищим модулем крупності.

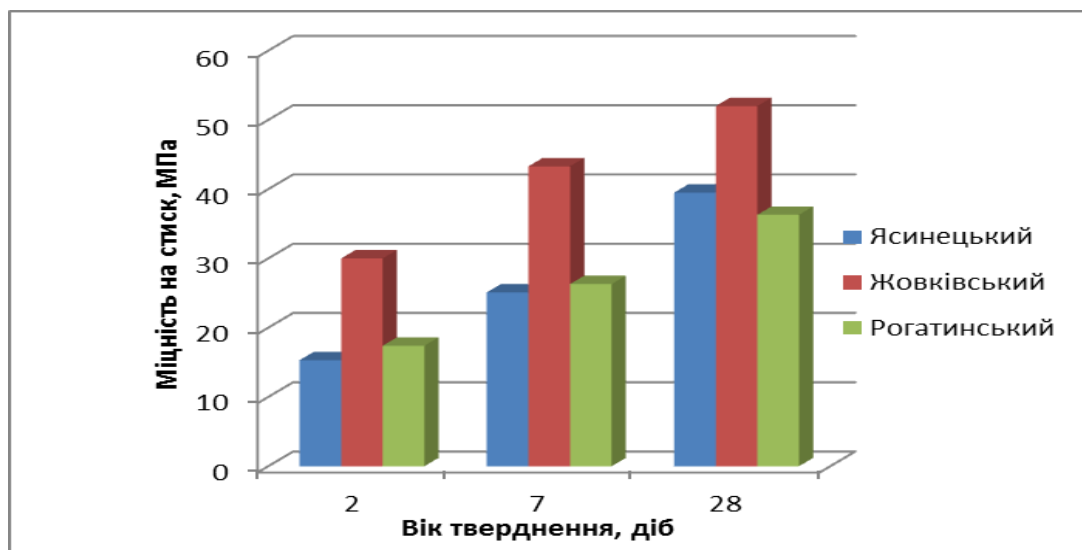


Рис. 4.1. Міцність дрібнозернистих бетонів Ц:П=1:2 при використанні пісків різних родовищ

Формування структури бетону і створення матеріалу необхідними властивостями визначається насамперед технологічними факторами – кількістю та якістю заповнювачів, марки та кількості портландцементу, кількості введеної води, наявності добавок. У роботі досліджували вплив дрібного заповнювача, що характеризується різним модулем крупності, на

ранню міцність дрібнозернистих бетонів (Ц:П=1:2) на основі ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500 ПАТ «Волиньцемент» та ПАТ «Івано-Франківськцемент» (табл. 4.4). Водоцементне відношення дрібнозернистого бетону з використанням піску Ясинецького родовища, що належить до групи дуже дрібних, збільшується на 18-25% порівняно з бетоном, дрібний заповнювач якого – пісок Жовківського родовища [19].

Використання дрібного піску Ясинецького родовища вимагає підвищеної водопотреби для одержання рівнорухливих бетонних сумішей та спричиняє зниження міцності дрібнозернистого бетону у всі терміни тверднення порівняно з бетоном на основі жовківського піску. Так, рання міцність бетону на основі ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500 ПАТ «Волиньцемент» з використанням як дрібного заповнювача ясинецького піску знижується у 3,5 раза порівняно з бетонами на жовківському піску, а на основі ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500 ПАТ «Івано-Франківськцемент» - у 2,5 раза. Через 28 діб тверднення спостерігається зниження міцності бетону на Ясинецькому піску в 1,7 - 1,8 раза порівняно з бетоном на жовківському піску.

Таблиця 4.4

Вплив технологічних факторів на міцність дрібнозернистого бетону

Портландцемент	M _{кр} піску	В/Ц	РК, мм	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
				2	7	28
ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500	1,8	0,32	113	25,9	53,9	65,9
ПАТ «Волиньцемент»	1,3	0,38	111	7,3	28,9	36,3
ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500	1,8	0,32	110	13,4	49,1	62,8
ПАТ «Івано-Франківськцемент»	1,3	0,40	110	5,4	24,4	37,6

Результати випробувань міцності показали, що дрібнозернистий бетон на основі ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500 ПАТ «Волиньцемент» характеризується більшою швидкістю набору міцності порівняно із дрібнозернистим бетоном на основі портландцементу ПЦ-ІІ/А-ІІІ-500 ПАТ «Івано-Франківськцемент». Так,

міцність бетону на основі портландцементу ПАТ «Волиньцемент» через 2 доби тверднення становить 39,3 % від марочної, а через 7 діб – 97 %, тоді як при використанні портландцементу ПАТ «Івано-Франківськцемент» – 21,4% і 78,2 % марочної міцності через 2 та 7 діб відповідно. З метою одержання максимальної ранньої міцності для подальших досліджень використано портландцементні композиції на основі ПЦ І-500 та пісок Жовківського родовища.

Проектування складів швидкотверднучих бетонів марки за легкоукладальністю Р1 та Р4 на портландцементі ПЦ І-500 та наносистеми «зверху-вниз» механо- та лужноактивованої портландцементної композиції на основі СЕМ ІІ/А-Q*, піску Жовківського родовища та щебеню фракції 5- 20 мм проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-215:2009 «Бетони. Правила підбору складу» та ДСТУ-Н Б В.2.7-299:2013 «Настанова щодо визначення складу важкого бетону», що містить визначення початкового номінального складу, виходячи з рівня міцності, прийнятого як необхідна міцність згідно з ДСТУ Б В.2.7-224 для бетону зазначеного класу при коефіцієнті варіації, який дорівнює 13,5 % (рис. 4.2).

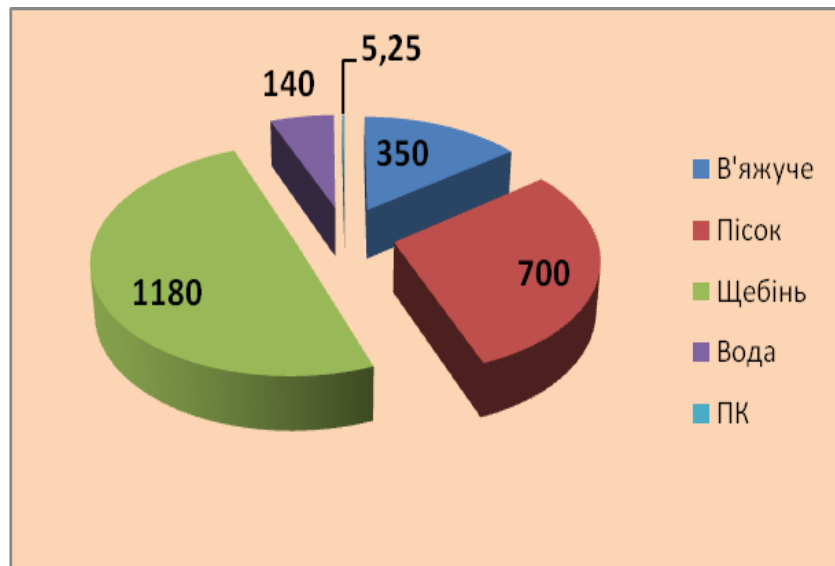


Рис. 4.2. Витрата матеріалів на 1 м³ бетонної суміші Р1 на основі наносистеми «зверху-вниз» на основі СЕМ ІІ/А-Q*

Для уточнення реальних сумішей доцільно використовувати дані розсіву за фракціями сумішей заповнювачів (пісок+щебінь) з максимальним розміром зерен 20 мм згідно з ДСТУ-Н Б В 2.7-229:2013 та суміші розрахункового складу на основі піску Жовківського родовища та щебеню фракції 5-20 мм (рис. 4.3). Аналіз кривої розсіювання суміші заповнювачів розрахункового складу у співвідношенні 1:1,73 показав, що основна частина кривої знаходиться в ділянці (між кривими А і В), оптимальній для бетону. Частина кривої, що знаходиться між В і С, визначає записоченість складу, що буде зумовлювати підвищену водопотребу бетонної суміші.

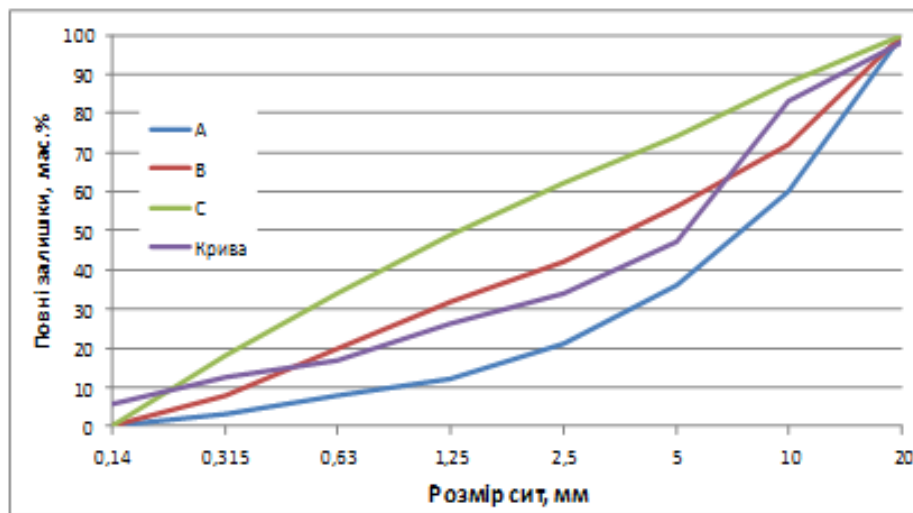
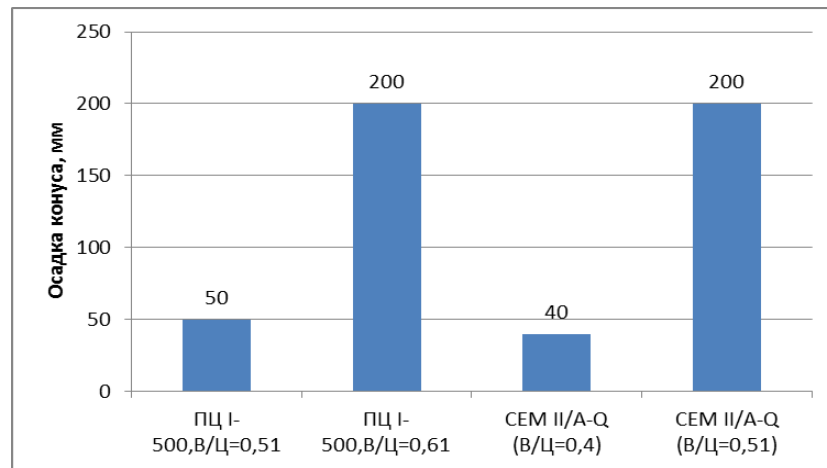
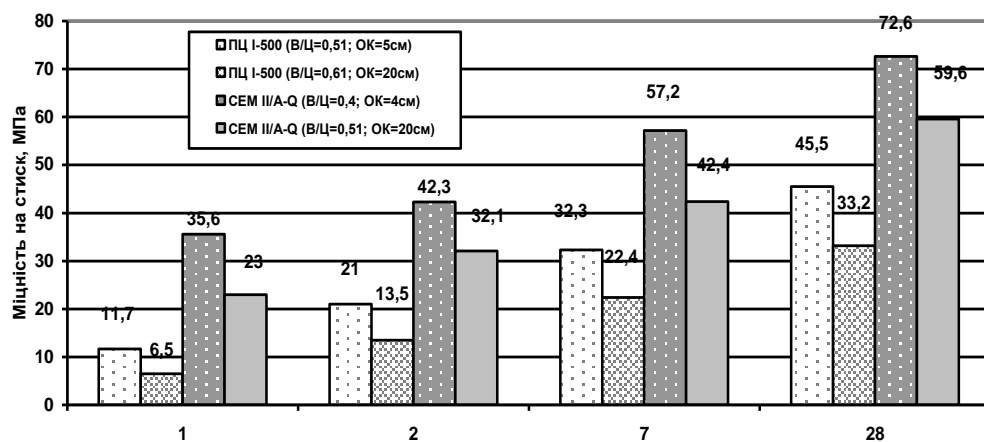


Рис. 4.3. Крива розсіву суміші заповнювачів піску Жовківського родовища та гранітного щебеню 5-20 мм розрахункового складу

Рухливість бетонних сумішей на основі портландцементу ПЦ І-500 Р (витрата портландцементу – 350 кг/м^3 , В/Ц=0,51) відповідає марці за рухливістю Р1. Використання механо- та лужноактивованої портландцементної композиції на основі СЕМ ІІ/А-Q* забезпечує таку ж консистенцію при В/Ц=0,40 (рис. 4.4, а). Використання наномодифікованої портландцементної композиції забезпечує значний технологічний ефект бетонної суміші (В/Ц=0,51) $\Delta\text{ОК}=300\%$ (марка за легковкладальністю зростає від Р1 до Р4).



а



б

Рис. 4.4. Рухливість бетонних сумішей (а) та міцність на стиск бетонів (б) на основі ПЦ I-500 і швидкотверднучих наномодифікованих портландцементних композицій на основі СЕМ II/A-Q*

Для товарних бетонних сумішей важливе значення має забезпечення однорідності та стійкості до сегрегації при приготуванні, транспортуванні та вкладанні, що характеризується показниками розшаровуваності – водо- та розчинівідділення. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-114-2002 показник розчинівідділення характеризує зв'язність бетонної суміші при динамічній дії після віброущільнення. Для високорухливих сумішей (марка за легковкладальністю Р4) на основі наномодифікованих портландцементних композицій водовідділення становить 0,3%, а розчинівідділення – 0,9%, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-96-2000 та свідчить про їх однорідність та

дозволяє отримати суміші без ознак розшаровуваності. Експериментально встановлено, що вміст повітря у свіжоприготованій бетонній суміші на основі наномодифікованих портландцементних композицій СЕМ II/A-Q* становить 2,0%.

Рання міцність бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій СЕМ II/A-Q* з високорухливих сумішей збільшується в 3,5 раза ($R_{ct1}=23,0$ МПа) (рис. 4.4, б), а стандартна міцність – в 1,8 раза ($R_{ct28}=59,6$ МПа) порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500 P. За показником питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54$ бетони на основі СЕМ II/A-Q* характеризуються швидким наростанням міцності. За рахунок водоредукуючого ефекту $\Delta B/C=22,5\%$ (марка за рухливістю P1) для наномодифікованого бетону міцність через 1 добу збільшується в 3 рази ($R_{ct1}=35,6$ МПа), при цьому досягаються приріст ранньої міцності $\Delta R_{ct2}=31,8\%$ та суттєвий технічний ефект ($R_{ct28}=72,6$ МПа), показник f_{cm2}/f_{cm28} становить 0,58. Швидкотверднучі бетони на основі наномодифікованих портландцементних композицій СЕМ II/A-Q* відповідають класу за міцністю C45/55 з сумішей з ОК = 20 см та класу C55/67 на основі бетонних сумішей з осадкою конуса 4 см [93, 145].

Підвищені міцнісні характеристики швидкотверднучих бетонів на основі наносистем «зверху-вниз» механо- та лужноактивованих портландцементних композицій на основі СЕМ II/A-Q* є результатом фізико-хімічних процесів структуроутворення дисперсних систем, в яких задіяні мінерали портландцементного клінкеру, ультра- та нанодисперсні мінеральні добавки та лужний активатор. Швидке наростання міцності бетону відбувається за рахунок забезпечення початкової щільності на всіх структурних рівнях (нано-, мікро та макрорівнях), лужної активації з утворенням гідросульфоалюмінату кальцію, активного зв'язування пуцолановими добавками $Ca(OH)_2$ з рівномірним розподіленням продуктів гідратації та утворенням дрібнокристалічної щільної структури.

Запроектовано важкі бетони марки за легкокладальністю бетонної суміші P5 на основі портландцементу ПЦ I-500 P та наносистеми «знизу-вверх» особливошвидкотверднучої портландцементної композиції, наномодифікованої полікарбоксилатним суперпластифікатором PCE та прискорювачем тверднення X-SEED з витратою в'язучих речовин 350 кг та 430 кг на 1 м³ бетонної суміші (рис. 4.5).

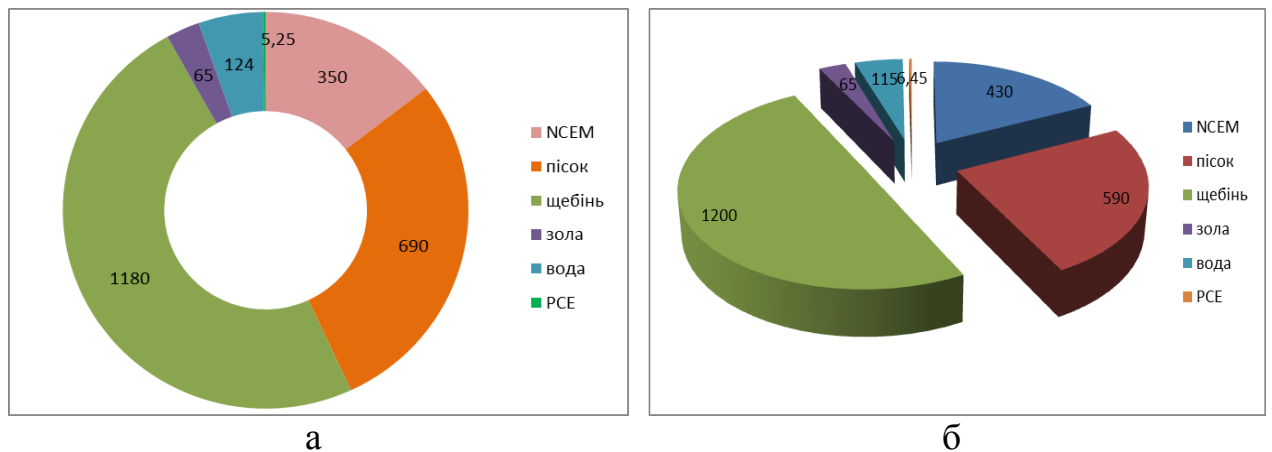


Рис. 4.5. Склад бетонної суміші марки за легкокладальністю P5 на основі наносистеми «знизу-вверх» з витратою в'язучих речовин: 350 кг (а) та 430 кг (б)

Рухливість запроєктованих бетонних сумішей на основі портландцементу ПЦ I-500 P (витрата портландцементу – 350 кг/м³, В/Ц=0,61) відповідає марці за рухливістю P5. Використання наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ I-500+PCE+X-SEED забезпечує таку ж консистенцію при В/Ц=0,35 з забезпеченням водоредукуючого ефекту $\Delta В/Ц=42,6$ % (рис. 4.6, а). При зростанні витрати наномодифікованого в'язучої речовини задана рухливість бетонних сумішей досягається при меншій водопотребі. Так, водоцементне співвідношення бетонної суміші на основі наномодифікованої портландцементної композиції з витратою 430 кг/м³ становить 0,27 із забезпеченням водоредукуючого ефекту $\Delta В/Ц=40,0$ % (рис. 4.6, б).

Результати визначення показників розшаровуваності високорухливих бетонних сумішей на основі портландцементу ПЦ I-500 показали перевищення значень, встановлених нормативними документами та невідповідність вимогам стандарту ДСТУ Б В 2.7-96-2000. Слід відзначити, що при використанні наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ I-500+PCE+X-SEED за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту забезпечуються показники однорідності бетонних сумішей, які відповідають вимогам стандарту – водовідділення Пв=0,1–0,5% та розчиновідділення Пр=0,8–1,2%. Зменшення витрати в'язучої речовини у складі бетонної суміші призводить до підвищення показників водо- та розчиновідділення. Середня густина наномодифікованих бетонних сумішей становить 2420-2430 кг/м³, що визначається оптимальним упакуванням частинок при наявності нанодисперсних модифікаторів у складі портландцементної композиції та низьким повітрявмістом.

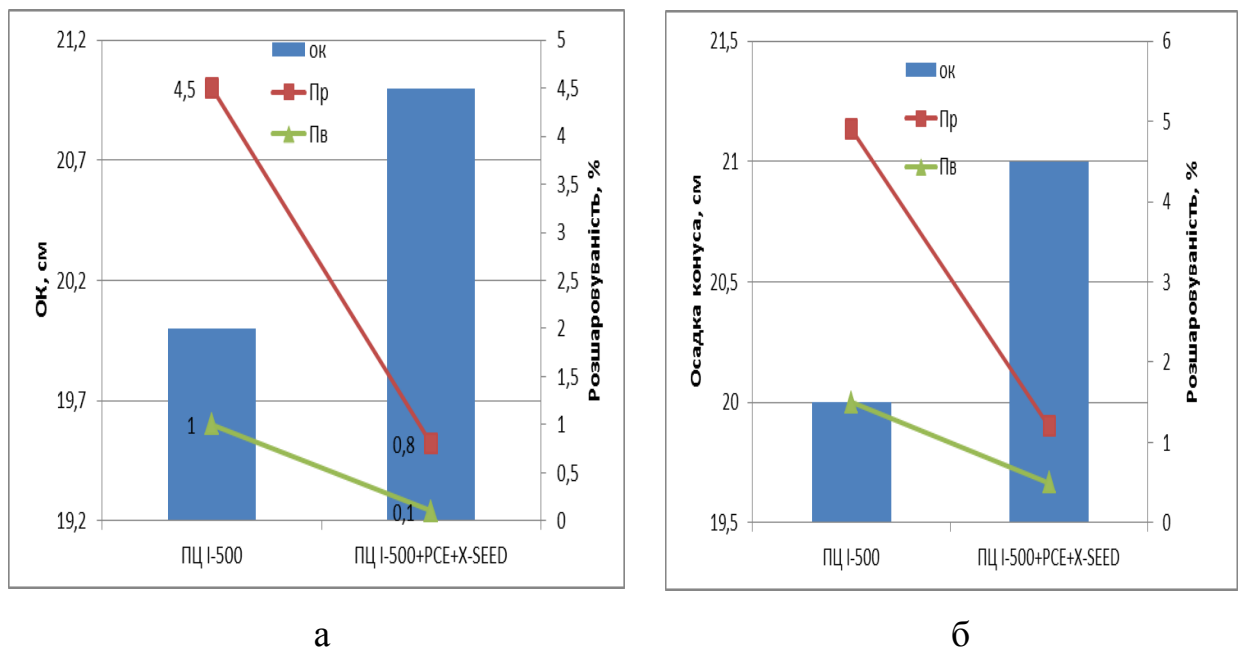


Рис. 4.6. Властивості бетонних сумішей з витратою в'язучого 350 кг (а) та 430 кг (б)

Визначення міцнісних показників бетону на основі наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ I-500+PCE+X-SEED (витрата в'язучої речовини 350 кг/м³) показало (рис. 4.7), що через 1 добу тверднення міцність

зростає 6 разів порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500 і становить 39,3 МПа. Через 2 доби міцність наномодифікованого бетону зростає до 53,8 МПа, що забезпечує технічний ефект $\Delta R_{ct2}=300\%$ [54]. Показники міцності швидкотверднучого наномодифікованого бетону через 28 днів ($R_{ct28}=89,3$ МПа) відповідають вимогам щодо класу С 55/67 із забезпеченням високої швидкості набору міцності ($f_{cm1}/f_{cm28}=0,44$ та $f_{cm2}/f_{cm28}=0,60$), що дозволяє класифікувати їх як швидкотверднучі високоміцні.

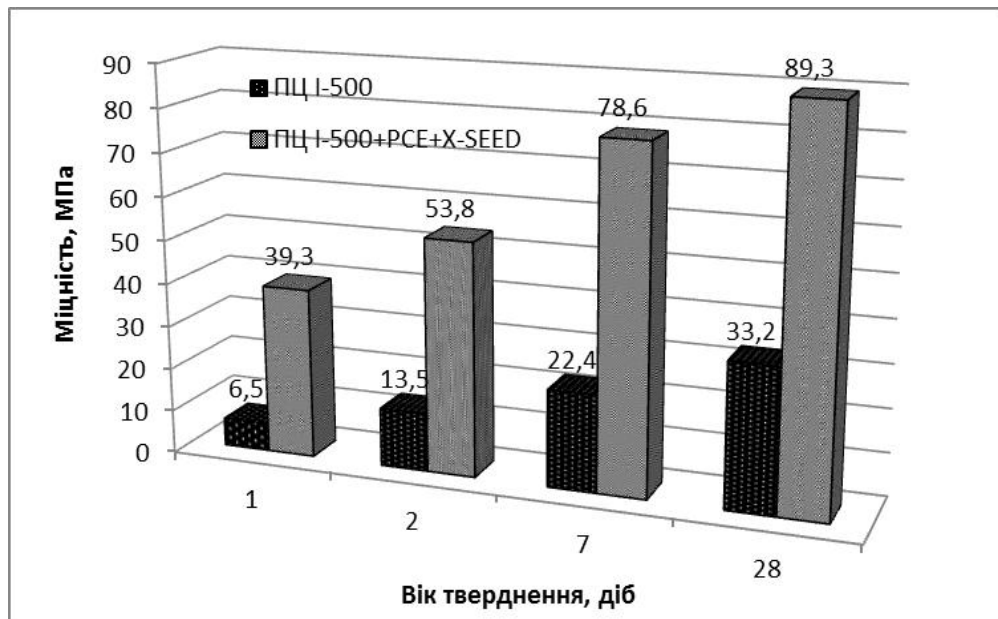


Рис. 4.7. Міцність бетону на основі наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ І-500+PCE+X-SEED з витратою в'язучого 350 кг/м^3

Випробування бетону номінального складу 1:1,37:2,79 з високорухливих сумішей (марка за легковкладальністю P5) на основі наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ І-500+PCE+X-SEED (витрата в'язучої речовини 430 кг/м^3), яка містить комплексну добавку на основі PCE та нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію, показали, що міцність на стиск через 6 і 12 год становить 11,8 і 39,4 МПа відповідно, що значно перевищує міцність бетону на основі ПЦ І-500 (рис. 4.8). Міцність через 1 добу наномодифікованого бетону становить 50,2 МПа та через 2 доби – 66,6 МПа, що становить відповідно 54,4% та 72% від міцності у віці 28 днів.

Показники міцності швидкотверднучого наномодифікованого бетону через 28 діб ($R_{ct28}=92,3$ МПа) відповідають вимогам щодо класу за міцністю С 55/67 при цьому показник питомої міцності становить $f_{cm2}/f_{cm28}=0,72$ та належить до високоміцних із швидким наростанням міцності [67].

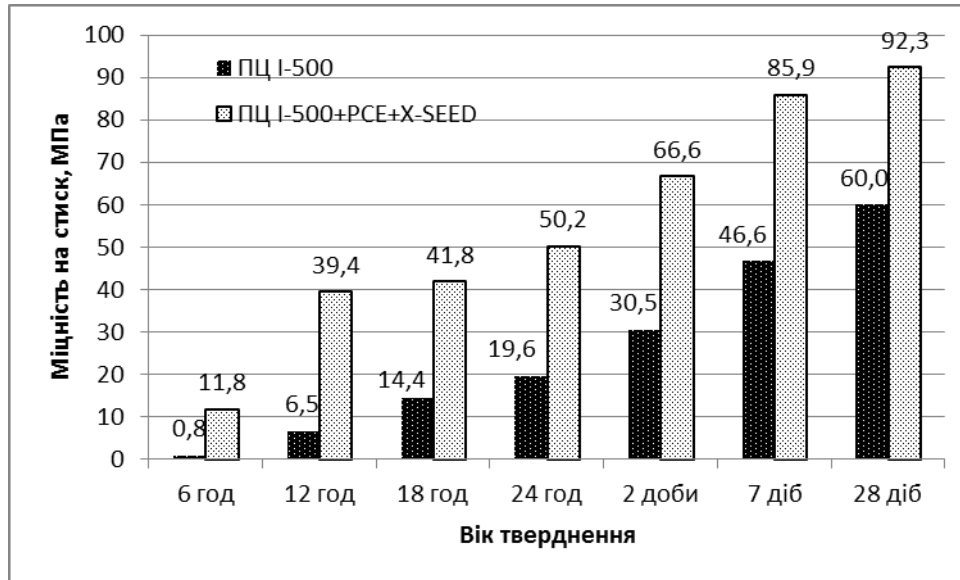


Рис. 4.8. Міцність бетону на основі наномодифікованої портландцементної композиції з витратою в'язучого 430 кг/м^3

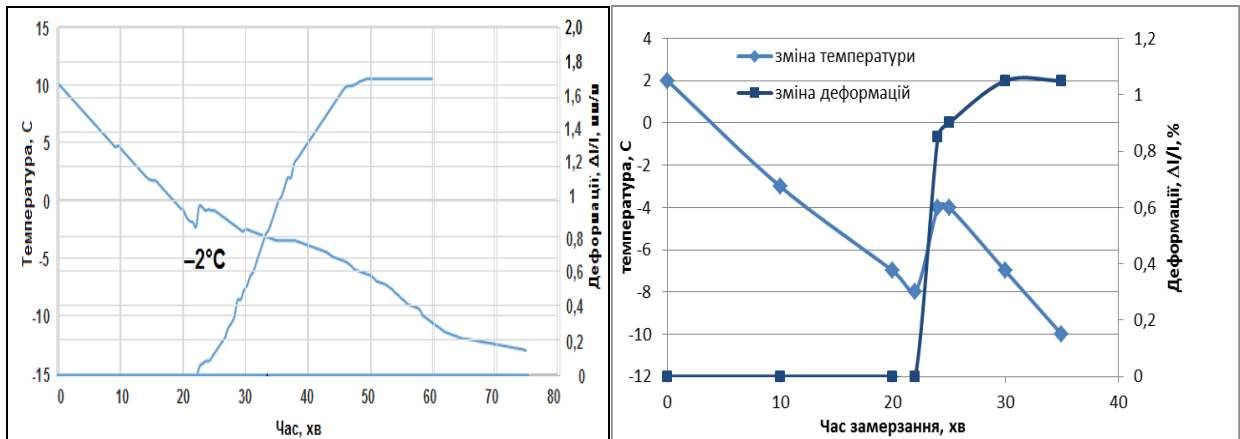
При порівняльному аналізі високотехнологічних наномодифікованих бетонів із різною витратою в'язучої речовини встановлено, що зменшення кількості в'язучого з 430 до 350 кг/м^3 у складі наномодифікованого бетону не змінює характер набору міцності, як в ранній період тверднення, так і через 28 діб та не призводить до різкого зниження міцності. Бетон на основі наномодифікованих портландцементних композицій характеризується зниженням міцності на 21,7 % через 1 добу із зменшенням витрати цементу та на 4% через 28 діб, що показує ефективність використання розроблених наномодифікованих портландцементних композицій.

4.2. Тверднення наномодифікованих швидкотверднучих бетонів у різних температурних умовах

Розширення періоду будівельних робіт при монолітному будівництві, включаючи зимовий, робить можливим скорочення часу будівництва, ефективно використання опалубки і техніки [21, 65, 83]. Разом з тим, у зимових умовах зведення монолітних конструкцій стримується через недостатню швидкість набору міцності, виникнення незворотних структурних деформацій і руйнування цементного каменю та бетону в умовах понижених та від'ємних температур [3]. Основною вимогою забезпечення тверднення в'язучих композицій при понижених та від'ємних температурах є попередження замерзання рідкої фази, що забезпечує їх гідратацію до досягнення бетоном необхідної міцності. Тому виникає необхідність прискорити процеси раннього структуроутворення портландцементу, зменшити його водопотребу та збільшити кількість рідкої фази в цементі, що твердне на морозі, що в значною мірою досягається використанням наномодифікованих портландцементних композицій.

Відповідно по мірі тверднення портландцементу склад рідкої фази змінюється, тобто змінюється і температура її замерзання. Найбільше руйнування структури спостерігалось в зразках, заморожених відразу після приготування або в період до початку тужавіння. Тому дослідження деформацій наномодифікованих портландцементних композицій в процесі заморожування проводили в ранньому віці. Методом низькотемпературної дилатометрії досліджено температуру початку замерзання рідкої фази та деформації розширення при заморожуванні високорухливих дрібнозернистих бетонних сумішей (Ц:П=1:2, РК=140-150 мм). На кривій охолодження бетону на основі ПЦ I-500 (РК=145 мм, В/Ц=0,5) фіксується ізотермічна площадка початку льодоутворення при $-2,0^{\circ}\text{C}$, деформації розширення при цьому складають 1,7% (рис. 4.9, а). Температура початку замерзання рідкої фази

дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованої портландцементної композиції, що містить PCE+ X-seed 100 (В/Ц=0,38; РК=145 мм) знижується до $-8,0^{\circ}\text{C}$, при цьому деформації розширення становлять 1,08 % (рис. 4.9, б). Використання наномодифікованої портландцементної композиції за «зверху-вниз» технологією на основі СЕМ II/A-Q* призводить до зниження температури початку замерзання до $-9,0^{\circ}\text{C}$, а деформації розширення становлять 0,91 %.



а

б

Рис. 4.9. Деформації розширення та температура замерзання рідкої фази свіжозамороженого дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:2) на основі портландцементу ПЦ I-500 (а) та наномодифікованої швидкотверднучої цементної композиції (б)

Пониження температури замерзання рідкої фази дрібнозернистого бетону спричинене щільною упаковкою частинок компонентів, адсорбцією води на поверхні зерен цементу з утворенням мікропор в цементному камені, в яких вода замерзає при нижчій температурі. При випробуванні наномодифікованого портландцементу виявляється тенденція до інтенсифікації процесів гідратації, що призводить до зростання кількості теплоти, яка виділяється при гідратації та супроводжується пониженням температури замерзання рідкої фази.

Для дослідження фізико-механічних характеристик наномодифікованого бетону в різних температурних умовах тверднення проводили порівняння кінетики тверднення дрібнозернистих бетонів (Ц:П=1:2, РК=106–115 мм) на основі механоактивованого СЕМ II/A-Q і наномодифікованих портландцементних композицій в нормальних умовах та при знакозмінних температурах (–2...+8°C). При введенні добавки X-SEED для одержання рівнорухливих дрібнозернистих бетонних сумішей (РК=106...115 мм) водоцементне відношення знижується від 0,36 до 0,34. При збереженні водоцементного відношення 0,36 досягається пластифікуючий ефект (РК=150 мм, ΔРК=30 %). Уведення комплексної добавки 1 мас.% PCE+2 мас.% X-SEED сприяє зниженню водопотреби до 0,28, забезпечуючи суттєвий водоредукуючий ефект ΔВ/Ц=22 % .

Міцність дрібнозернистого бетону через 2 доби тверднення в нормальних умовах з використанням добавки X-SEED становить 29,0 МПа при рухливості РК=110 мм (рис. 4.10). Міцність дрібнозернистого бетону, наномодифікованого добавкою X-SEED, з рухливістю РК=150 мм через 2 доби дещо знижується і становить 23,1 МПа. Міцність через 28 діб цих складів досягає 57,6 МПа для дрібнозернистого бетону з РК=110 мм і 45,9 МПа для складу з рухливістю РК=150 мм відповідно. За показником питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,5$ дрібнозернисті бетони на основі наномодифікованого СЕМ II/A-Q характеризуються швидким наростанням міцності. Введення полікарбоксилатного суперпластифікатора PCE до складу наномодифікованого дрібнозернистого бетону за рахунок зниження водопотреби на 17,7% призводить до зростання міцності у всі терміни тверднення. Так, рання міцність наномодифікованих дрібнозернистих бетонів з добавками X-SEED + PCE (Glenium ACE 430) зростає до 32,1 МПа, що перевищує міцність бетону без добавок на 37,3% та на 10% порівняно з бетоном, наномодифікованим добавкою X-SEED. Приріст міцності через 28 діб дрібнозернистого бетону на основі СЕМ II/A-Q, наномодифікованого добавками PCE + X-SEED, становить 61,7 МПа, а показник питомої міцності

f_{cm2}/f_{cm28} становить 0,54, що задовольняє вимоги щодо швидкотверднучих високоміцних цементуючих композитів.

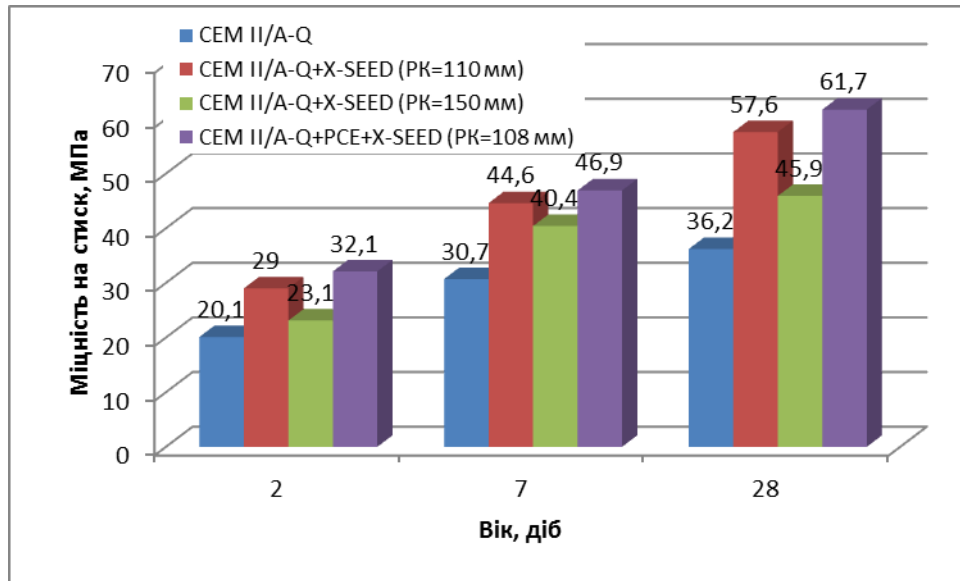


Рис. 4.10. Міцність дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій в нормальних умовах

Дослідження ефективності дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій проводили при твердненні в умовах навколишнього середовища (перші 7 діб – при понижених додатніх, до 28 діб – при знакозмінних температурах +6...-6°C). У таких умовах набір міцності цементуючих систем сповільнюється, і для бетону на основі ПЦ I-500 міцність через 2 доби тверднення при температурі в інтервалі 3-8°C становить 15,3 МПа, що на 25% менша, ніж міцність в нормальних умовах тверднення. Дрібнозернисті бетони на основі наномодифікованих портландцементних композицій характеризуються міцністю через 2 доби - 17,2 МПа з високорухливих сумішей (PK=150 мм), при зниженні водопотреби міцність наномодифікованого бетону становить 26,8 МПа. Використання наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій з добавками X-SEED + PCE забезпечує зростання міцності дрібнозернистого бетону через 2 доби на 44,5% порівняно з бетоном без добавок (рис. 4.11). Через 28 діб тверднення наномодифіковані

дрібнозернисті бетони характеризуються міцністю 52,2-55,6 МПа, при цьому приріст міцності становить 94-95%, у той час як для бетону без добавок міцність через 28 днів становить 29,3 МПа. У віці тверднення 28 днів найвищою міцністю 55,6 МПа характеризується склад із використанням добавки X-SEED + PCE. Для цього складу міцність в умовах знакозмінних температур складає 85-88 % міцності бетону, що тверднув в нормальних умовах.

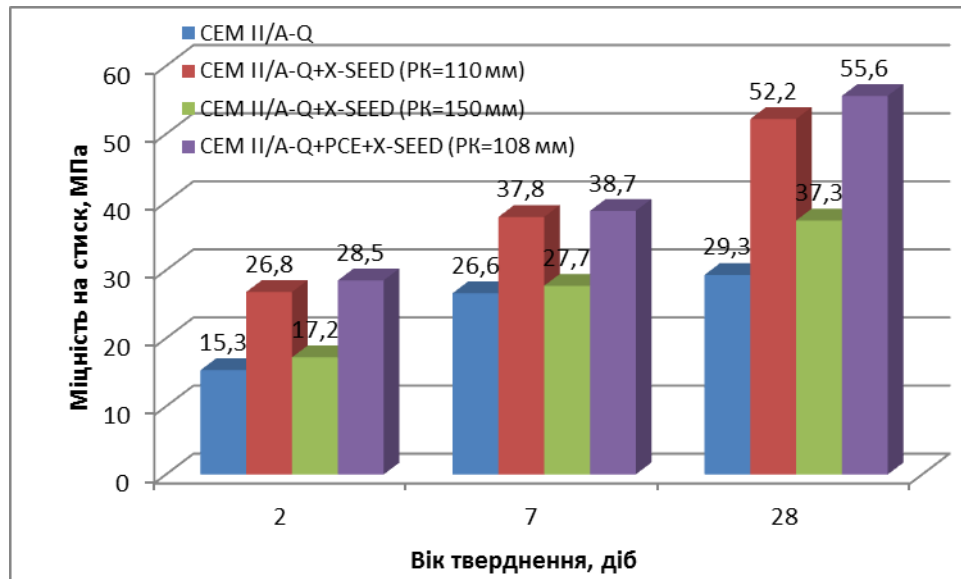


Рис. 4.11. Міцність дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій при знакозмінних температурах

Дослідження кінетики набору міцності дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій, одержаних за технологіями наносистем "зверху-вниз" (CEM II/A-Q*) та "знизу-вверх", що містять полікарбоксилатний пластифікатор PCE та наночастинки гідросилікатів кальцію C-S-H X-SEED (Ц:П=1:3, П – жовківський) з високорухливих сумішей (PK=145-155 мм) проводили в умовах знакозмінних температур. При цьому у перші 3 доби температура становила -2...-6°C, а до 28 днів змінювалась у діапазоні +2...-6°C.

Міцність дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованої композиції за "зверху-вниз" технологією (CEM II/A-Q*) через 2 доби

тверднення перевищує міцність бездобавочного кладу в 1,9 раза (рис. 4.8). При використанні наномодифікованої портландцементної композиції, що містить полікарбоксилатний пластифікатор PCE та наночастинки гідросилікатів кальцію, рання міцність зростає в 2,6 раза. З часом тверднення через 7 діб міцність дрібнозернистого бетону на основі СЕМ II/A-Q* та ПЦ I-500+X-SEED+PCE досягає значень 37,8 та 49,8 МПа відповідно, а через 28 діб – відповідно 54,9 та 60,2 МПа.

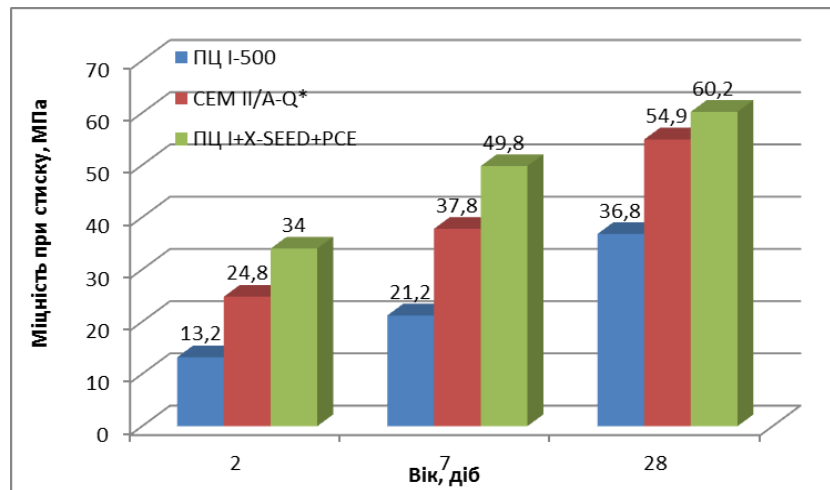


Рис. 4.12. Міцнісні на стиск наномодифікованих дрібнозернистих бетонів, що тверднули в умовах навколишнього середовища

Суттєвий вплив на досягнення необхідних експлуатаційних характеристик швидкотверднучих бетонів має забезпечення необхідних умов приготування, транспортування та догляду за бетоном, що залежить від навколишніх умов і визначається температурою та вологістю середовища. Сухі жаркі умови (температура зовнішнього повітря вище за 25°C, відносна вологість 50% і менше) зумовлюють швидку втрату води замішування, нерівномірний розподіл вологісних та температурних деформацій за об'ємом, а також через обмеження деформацій зовнішніми зв'язками. Їх поява супроводжується розвитком напружень в матеріалі, недобори міцності бетону і підвищення чутливості до тріщиноутворення. У зв'язку з цим, досліджено властивості дрібнозернистих бетонів з рівно рухливих сумішей (РК=190-205 мм) на основі наномодифікованих портландцементних

композицій у нормальних ($t=20\pm 3^{\circ}\text{C}$, $\varphi\geq 95\%$) та повітряно-сухих ($t=20\pm 3^{\circ}\text{C}$, $\varphi=50-60\%$) умовах.

Згідно з результатами досліджень встановлено (рис. 4.13), що випаровування надлишку води замішування призводить до зростання деформацій усадки при твердненні зразків дрібнозернистого бетону на основі ПЦ I-500 у повітряно-сухих умовах. Найбільшої втрати маси зазнає цементний камінь без добавок з підвищеним водоцементним відношенням ($B/C=0,44$), що становить 3,2 % через 28 днів тверднення. Деформації усадки зразків бетону на основі ПЦ I-500 стабілізуються через 56 днів тверднення в повітряно-сухих умовах і становлять 0,69 мм/м. Наномодифіковані дрібнозернисті бетони за рахунок активної адсорбції води на розвинутій міжфазній поверхні, суттєвого зменшення вмісту води при введенні полікарбоксилатів та швидким зв'язуванням води у гідрати характеризуються незначними втратами маси, при цьому деформації усадки знижуються до 0,32 мм/м при використанні композиції, що містить X-SEED + PCE та 0,28 мм/м при застосуванні СЕМ II/A-Q*.

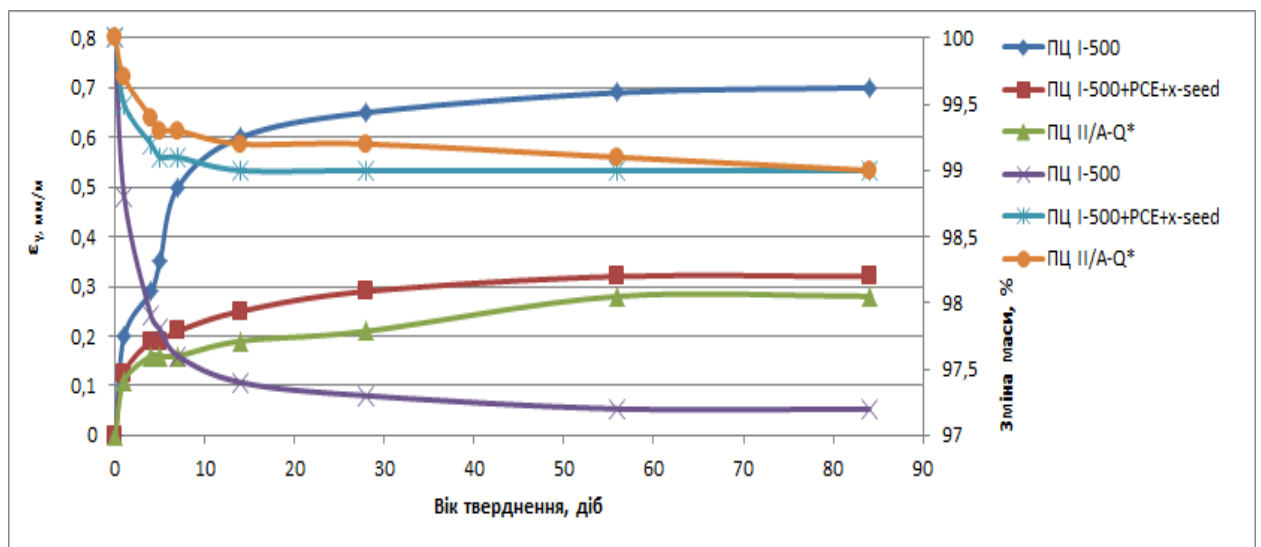
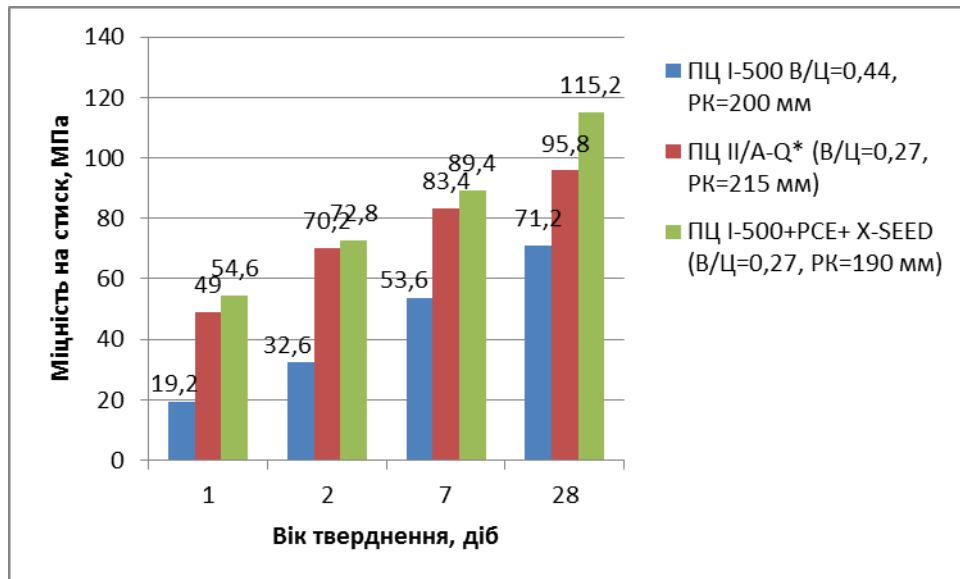


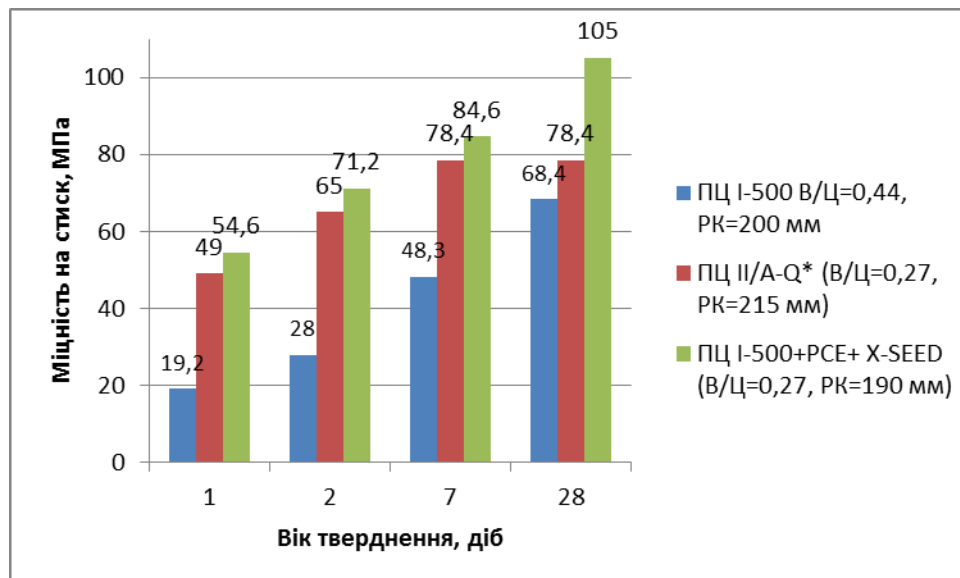
Рис. 4.13. Деформації усадки та зміни водовмісту дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій

Дані досліджень міцнісних показників свідчать, що вже в ранній період гідратації в повітряно-сухих умовах у цементному камені протікають

деструктивні процеси, спричинені втратою вологи. Міцність дрібнозернистих бетонів з оптимізованою мезоструктурою на основі наномодифікованої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q* (В/Ц=0,27; РК=215 мм) в нормальних умовах тверднення через 1; 2; 7 та 28 діб складає 49,0; 70,2; 83,4 та 95,8 МПа відповідно, а при використанні рівнорухливої портландцементної композиції, що містить X-SEED + PCE (В/Ц=0,27; РК=190 мм) – 54,6; 72,8; 89,4 та 115,2 МПа відповідно (рис. 4.14, а).



а



б

Рис. 4.14. Міцність дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій в нормальних (а) та в повітряно-сухих (б) умовах тверднення

Результати випробувань на міцність зразків, які тверднули в повітряно-сухих умовах, показали, що для них характерні недобори міцності, спричинені випаровуванням води та збільшенням деформацій усадки порівняно із зразками, які тверднули в нормальних умовах. Так, міцність на стиск каменю на основі ПЦ І-500 з В/Ц=0,44 через 2; 7 та 28 діб в повітряно-сухих умовах тверднення знижується на 14,1; 10,0 та 43,9 % відповідно порівняно з міцністю бетону, що тверднув у нормальних умовах (рис. 4.14,б). Недобори міцності на згин є ще більш суттєвими для каменю на основі ПЦ І-500 з високорухливих сумішей (РЦ=360 мм), спад міцності на стиск становить 12-20 % через 28 діб тверднення.

Реалізація ефектів упакування частинок цементуючої композиції ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками, ущільнення за рахунок водоредукуючої дії полікарбоксилатів, що визначають початкову щільність системи, рівномірне протікання процесів гідратації, наявність енергетичноактивних ультрадисперсних частинок у складі мінеральної добавки, які взаємодіють з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з одержанням додаткової кількості гідроалюмінатних та субмікроармувальних гідросилікатних і гідросульфоалюмінатних фаз на ранніх стадіях, а також оптимізована мезоструктура бетону забезпечують отримання підвищеної міцності бетонів на основі наномодифікованих композицій як на стиск, так і на згин в повітряно-сухих умовах. Так, міцність на стиск бетону на основі наномодифікованої композиції ПЦ І-500 + X-SEED + PCE (В/Ц=0,27; РК=190 мм) зростає на 7,1 та 8,7% відповідно через 7 та 28 діб та на 2,2 % при використанні рівнорухливої портландцементної композиції СЕМ ІІ/А-Q* порівняно портландцементом ПЦ І-500. За рахунок оптимізованої мезоструктури дрібнозернистого бетону з використанням Жовківського піску та відсіву щебеню фракції 2-5 мм, а також мікро- та наноструктури досягається висока міцність на стиск, як в нормальних умовах (95,8-115,2 МПа так повітряно-сухих умовах (78,4-105,0 МПа).

4.3. Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій

Міцність матеріалу безпосередньо пов'язана з його структурою і є її функцією [61]. Крім того, характер пористості визначає основні властивості експлуатаційні властивості матеріалу – водопроникність, стійкість до зовнішніх впливів та довговічність матеріалів.

У зв'язку з цим, вивчено параметри пористої структури бетонів згідно з ДСТУ Б В 2.7-170:2008 та методикою, проведеною за методом кінетики поглинання матеріалом води, що дозволяє визначити як інтегральні (уявну пористість), так і диференціальні (показники середнього розміру пор та однорідності розмірів пор) параметри пористої структури матеріалів. Водопоглинання бетонів на основі ПЦ І-500 та багаторівневих бетонів на основі СЕМ ІІ/А-Q* проведено за методикою дискретного зважування.

Як показали результати випробувань (табл. 4.5), середня густина бетонів є в межах 2395–2468 кг/м³, що відповідає вимогам для важкого бетону. Слід відзначити, що середня густина бетону на основі модифікованої портландцементної композиції як в сухому так і у водонасиченому стані перевищує середню густину бетону на основі ПЦ І-500, що свідчить про ущільнення структури за рахунок додаткових гідратних фаз. Бетони на основі СЕМ ІІ/А-Q* (ОК = 4 см) характеризуються незначним масовим водопоглинанням 1,09%, у той час як для дорожніх бетонів допускається водопоглинання до 6%. Об'ємне водопоглинання, що характеризує відкриту капілярну пористість, становить 2,69 %. При цьому загальна пористість бетону становить 6,87 %.

Показник середнього розміру капілярів для бетонів на основі ПЦ І-500 характеризується середнім значенням 10 та 10,3 відповідно з сумішей з ОК=4 см та 20 см. Низьке значення показника однорідності розмірів капілярів $\alpha=0,25-0,4$ (максимальне значення 1) зумовлене присутністю в

матеріалі капілярів з розмірами більшими і меншими, ніж середній. Тому, при збільшенні неоднорідності капілярів за розміром, в початковий період загальна швидкість насичення матеріалу буде збільшуватись (завдяки крупним капілярам), в подальший період швидкість насичення зменшиться (внаслідок наявності в матеріалі дрібних капілярів). При використанні лужноактивованої портландцементної композиції СЕМ ІІ/А-Q* показник середнього розміру капілярних пор бетону марки за легковкладальністю Р4 знижується до 4,8; а марки за легковкладальністю Р1 – до 2,3 [32].

Таблиця 4.5

Середня густина та пористість бетонів

Характеристика		Вид в'язучого			
		ПЦ І- 500, ОК=5см	ПЦ І- 500, ОК=20см	СЕМ ІІ/А-Q* ОК=4см	СЕМ ІІ/А-Q*, ОК=20 см
Середня густина бетону в стані, кг/м ³ :					
сухому		2395	2383	2468	2422
водонасиченому		2455	2460	2495	2465
Водо- поглинання	масове, W _m , мас.%	2,52	3,25	1,09	1,76
	об'ємне, W _v , об.%	6,04	7,74	2,69	4,26
Пористість, %					
загальна, P _п		9,62	10,08	6,87	8,60
відкрита, P _о		6,04	7,74	2,69	4,26
закрита, P _з		3,58	2,34	4,18	4,34
Показник середнього розміру відкритих капілярних пор, λ ₁		10,0	10,3	2,3	4,8
Показник однорідності розмірів відкритих капілярних пор, α		0,25	0,4	0,5	0,5

Пористість розробленого наномодифікованого швидкотверднучого бетону зменшується на 16-32% порівняно з бетоном на основі портландцементу ПЦ І-500. Відкрита пористість бетону, модифікованого ультрадисперсними добавками, зменшується до 2,68-4,26%. У той же час, відкрита пористість бетону на основі ПЦ І-500 становить 6,04-7,74%.

Як показали результати випробувань (табл. 4.6), середня густина дрібнозернистого бетону без добавок становить 2130 кг/м³. Слід відзначити, що середня густина бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій в сухому стані на 4-9% перевищує густину бетону без добавок. Вивчено параметри пористої структури дрібнозернистих бетонів на основі швидкотверднучих наномодифікованих портландцементних композицій згідно ДСТУ Б В 2.7-170:2008 та методикою, проведеною за методом кінетики поглинання матеріалом води.

Як показали результати випробувань (табл. 4.6), об'ємне водопоглинання бетону на основі портландцементу ПЦ І-500, що характеризує відкриту пористість, становить 6,4 об.%, при загальній пористості – 18,7 %. Введення ультрадисперсних мінеральних добавок та наномодифікатора аеросилу зумовлює зниження відкритої пористості в 1,7 рази. Зменшення пористості при введенні наномодифікаторів зумовлюється кольматуванням порового простору додатковими продуктами гідратації, блокуванням капілярів з переведенням відкритої пористості в закриту. При введенні в портландцементну систему полікарбоксилатного пластифікатора, що дозволяє знизити водопотребу ізорухливих сумішей, спостерігається зниження відкритої пористості у 2,3 рази порівняно з бездобавочним бетоном.

Використання добавки X-SEED забезпечує зниження відкритої пористості дрібнозернистих бетонів за рахунок оптимального розподілу продуктів гідратації в міжзерновому просторі тверднучої системи, що забезпечує щільність каменю, при цьому загальна пористість становить 13,3%, що в 1,4 рази нижче порівняно з бетоном без добавок. Застосування

портландцементної композиції, модифікованої на нанорівні комплексною добавкою, забезпечує одержання бетонів з найнижчими показниками пористості: відкрита - 2,5%, а загальна – 11,1%.

Таблиця 4.6

Основні параметри пористої структури бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій

Композиція	Пористість, %			Показник середнього розміру пор, λ_1	Показник однорідності пор за розмірами, α
	Пв	Пз	П		
ПЦ І-500	6,4	12,3	18,7	2,12	0,25
ПЦ І-500+6%ВМК+1%МК+0,5%А	3,7	11,9	15,6	1,08	0,4
СЕМ ІІ/А-Q*	2,7	12,2	14,9	1,08	0,45
ПЦ І-500+X-SEED+PCE	2,2	11,1	13,3	1,2	0,32
СЕМ ІІ/А-Q*+ X-SEED	2,5	8,6	11,1	1,15	0,38

Використання наномодифікованих портландцементних композицій забезпечує зниження капілярності бетонів. Показник середнього розміру капілярів бетону на основі ПЦ І-500+X-SEED+PCE, визначений за кінетикою водопоглинання, характеризується значенням 1,2; у той час як на основі СЕМ ІІ/А-Q* - 1,08. Низьке значення показника однорідності розмірів капілярів $\alpha=0,4$ (максимальне значення 1) для бетонів на основі композиційних портландцементів зумовлене присутністю в матеріалі капілярів з розмірами більшими і меншими, ніж середній.

Деформативні та фізико-механічні властивості визначали при випробуванні чотирьох серій призм 100x100x400 мм та кубів 100x100x100 мм швидкотверднучого бетону на основі портландцементу ПЦ І-500 (марка за рухливістю Р1 і Р4; Ц=350 кг/м³) та швидкотверднучого

бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій (марка за рухливістю P1 і P4; Ц:П:Щ=1:2:3,37; Ц=350 кг/м³) через 28 діб тверднення в нормальних умовах до рівня навантаження $\sim 0,6 P_p$ (P_p – руйнівне навантаження). Визначення модуля пружності та коефіцієнта Пуассона бетонів проведено при рівні навантаження 30% від руйнівного ($\sigma=0,3P_p/S$) (рис. 4.15).

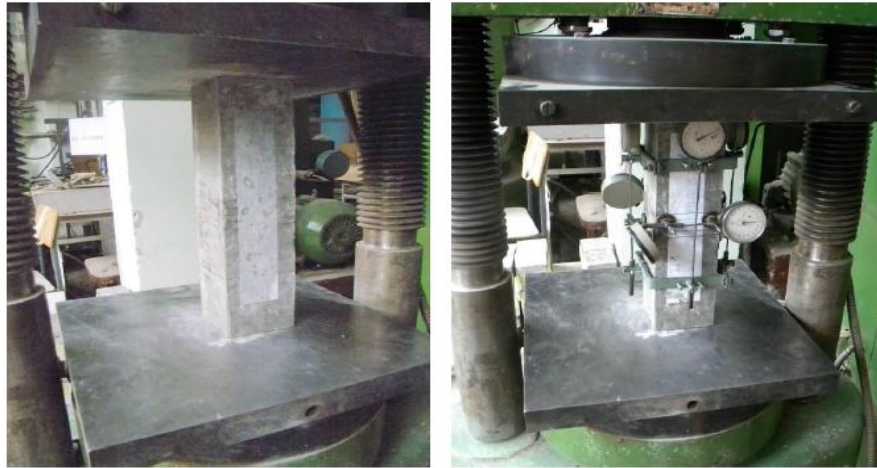


Рис. 4.15. Визначення призмової міцності (а) та модуля пружності (б) швидкотверднучого наномодифікованого бетону

Результати дослідження деформативних властивостей бетону на основі СЕМ II/A-Q* (ОК=20 см) свідчать, що його призмova міцність становить 46,3МПа, тоді як бетону на основі ПЦ I-500 з рівнорухливої суміші – 32 МПа (табл. 4.7). При забезпеченні водоредукуючого ефекту $\Delta V/C=22,6\%$ призмova міцність швидкотверднучого бетону зростає до 60,4 МПа. Модуль пружності бетону на основі СЕМ II/A-Q* зростає на 24% (ОК=20 см) та на 28% (ОК=4 см) порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500 з рівнорухливих сумішей. Модуль пружності модифікованого бетону на основі СЕМ II/A-Q* (ОК=20 см) становить 41,2 ГПа, а коефіцієнт Пуассона - 0,17. Дослідженнями деформативних властивостей наномодифікованих швидкотверднучих бетонів на основі ПЦ I-500 + X-SEED + PCE встановлено, що їх модуль пружності складає 53,6 ГПа, а коефіцієнт Пуассона – 0,17.

Показники деформативності бетонів

№	Серія бетону	Призмova міцність, МПа	Кубикова міцність, МПа	Модуль пружності, ГПа	Коефіцієнт Пуассона,
1	Б/Д ОК = 4 см	40,3	50,9	39,4	0,18
2	Б/Д ОК = 20 см	32,0	42,9	33,7	0,19
3	СЕМ II/A-Q* ОК= 4 см	60,4	71,1	50,5	0,17
4	СЕМ II/A-Q* ОК= 20 см	46,3	54,7	41,2	0,17
5	ПЦ I-500+X- SEED + PCE	85,5	92,3	53,6	0,17

Важливою характеристикою затверділого бетону є здатність протистояти дії агресивного середовища. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008 агресивна дія навколишнього середовища поділяється на класи. У роботі вивчали стійкість бетону до корозії, спричиненої впливом хімічних речовин – сульфатна та магнезіальна корозія (клас ХА). Дослідження корозійної стійкості бетонів проводили за зміною міцності зразків дрібнозернистих бетонів, на основі наномодифікованих портландцементних композицій, при випробуванні згідно з ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011 зберігались в агресивному середовищі солей.

Результати досліджень корозійної стійкості наномодифікованих дрібнозернистих бетонів (зразки 2x2x8 см) до дії сульфатної та магнезіальної корозії через 6 місяців представлені в табл. 4.8, для порівняння використовували бетони на основі ПЦ I-500 з сумішшю рухливістю РК=108 см та високо рухливих сумішшю РК=150 мм. Міцність на згин зразків дрібнозернистого бетону на основі, що зберігалися в сульфатному середовищі 6 місяців, практично не змінюється.

Випробування корозійної стійкості бетонів (клас ХА)

Вид корозії	Середо-вище	Міцність на стиск/згин бетону, МПа, через 6 місяців, на основі			
		ПЦ І-500 (В/Ц=0,37; РК=108 мм)	СЕМ П/А-Q* (В/Ц=0,37; РК=138 мм)	ПЦ І-500 + X-SEED+ PCE (В/Ц=0,37; РК=160 мм)	ПЦ І-500 (В/Ц=0,42; РК=150 мм)
Нормальні умови		1,9/45,9	2,8/54,8	3,2/54,2	2,8/24,1
-	Вода	2,8/53,6	3,2/62,5	2,8/55,8	2,8/40,9
Сульфатна	Na ₂ SO ₄	2,4/38,4	3,5/58,1	3,4/51,4	3,1/18,9
Магнезіальна	MgCl ₂	1,9/21,4	3,2/36,6	3,4/30,6	2,9/18,7

Суттєве зниження міцності на стиск відбувається в зразках дрібнозернистого бетону з підвищеним водоцементним відношенням, для яких коефіцієнт корозійної стійкості, розрахований за значенням міцності на стиск, становить $K_{ст}=0,48$ через 6 місяців зберігання в сульфатному та магнезіальному агресивному середовищі (рис. 4.16).

Показники коефіцієнта корозійної стійкості за міцністю на стиск ($K_{ст}=0,93-0,92$) та згин ($K_{зг}=1,01-1,21$) для дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій задовольняють вимоги діючого нормативного документа щодо корозійної стійкості в сульфатному середовищі. Підвищена корозійна стійкість наномодифікованих бетонів зумовлена зниженням відкритої пористості, покращеною поровою структурою та зв'язуванням гідроксиду кальцію в гідратні новоутворення. При визначенні корозійної стійкості наномодифікованих бетонів щодо агресивної дії магнезіальної корозії показано, що через 6 місяців зберігання в агресивному середовищі міцність на згин дещо зростає ($K_{зг}=1,09-1,23$), тоді як коефіцієнт корозійної стійкості за міцністю на стиск становить $K_{ст}=0,95-$

0,96, що вказує на задовільну корозійну стійкість розроблених бетонів до магnezіальної корозії.

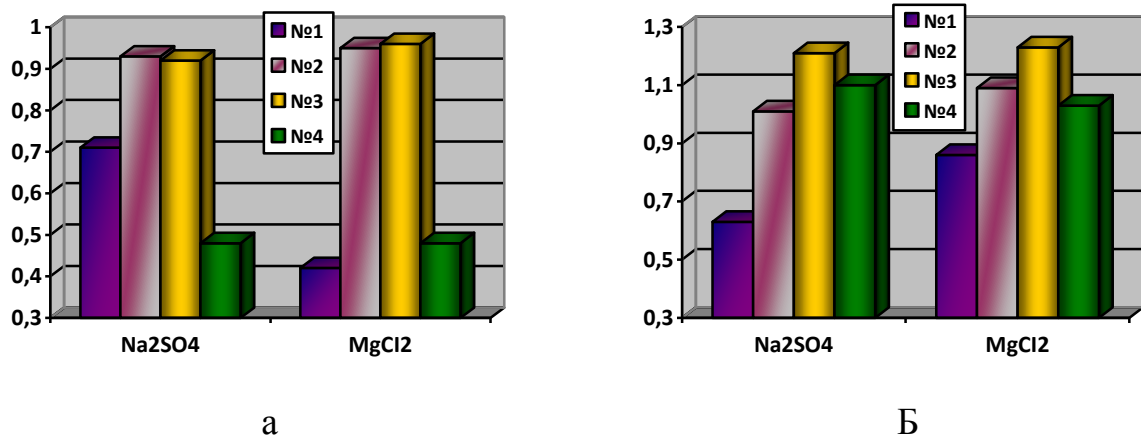


Рис. 4.16. Оцінка корозійної стійкості дрібнозернистих бетонів: коефіцієнт корозійної стійкості за міцністю на стиск (а), коефіцієнт корозійної стійкості за міцністю на згин (б)

Дослідження корозійної стійкості дрібнозернистих бетонів проведено також згідно з прискореною методикою за зміною міцності зразків дрібнозернистого бетону, поміщених в агресивне середовище сульфатів (концентрація $\text{SO}_4^{2-} = 30$ г/л) через 1 добу тверднення в нормальних умовах та зберігання у ньому 8 тижнів (табл. 4.9). Згідно з цією методикою бетон вважається корозійностійким, якщо коефіцієнт корозійної стійкості, що виражає відношення міцності на згин зразків, які тверднули в агресивному середовищі до міцності зразків, поміщених у воду, становить більше ніж 0,7.

Як видно з результатів випробувань (табл. 4.9), зразки дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій після зберігання 8 тижнів в агресивному середовищі характеризуються зростанням міцності на стиск на 1-18% та згин на 9-13% порівняно з контрольними. Значення коефіцієнта корозійної стійкості $K_{3r} = 1,1-1,13$ для наномодифікованих дрібнозернистих бетонів вказує на збільшення стійкості бетону до дії агресивних середовищ ($K_{3r} > 0,70$). Коефіцієнт стійкості дрібнозернистого бетону без добавок (В/Ц=0,42, РК=150 мм) становить $K_{3r} = 0,64$.

**Випробування корозійної стійкості дрібнозернистих бетонів
Ц:П=1:2 (зразки 2x2x8 см, пісок Рогатинський)**

В'язуче	Границя міцності на згин / стиск, МПа		K _{зг}	K _{ст}
	Na ₂ SO ₄	Вода		
ПЦ I-500 (В/Ц=0,37; РК=108 мм)	2,3/43,3	3,1/52,6	0,75	0,82
СЕМ II/A-Q* (В/Ц=0,37; РК=138 мм)	3,5/64,2	3,1/55,3	1,13	1,16
ПЦ I-500+X-SEED + PCE (В/Ц=0,37; РК=160 мм)	3,3/62,1	3,1/58,4	1,1	1,06
ПЦ I-500 (В/Ц=0,42; РК=150 мм)	2,0/34,8	2,8/48,9	0,64	0,71

Введення 2 мас.% наномодифікатора на основі нанодисперсного аеросилу та суперпластифікатора PCE до складу дрібнозернистої бетонної суміші (Ц:П=1:2, В/Ц=0,35) дозволяє збільшити її розплив конуса від 110 мм до 124 мм із забезпеченням технологічного ефекту $\Delta РК=12,7\%$ (рис. 4.17).

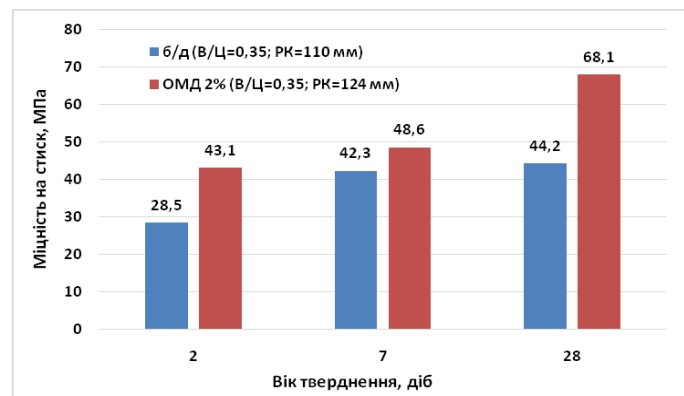


Рис. 4.17. Міцність дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементів

За рахунок активної взаємодії нанодисперсних частинок аеросилу із портландцементом спостерігається підвищення ранньої та нормативної міцностей відповідно на 51,2 та 53,8 % відповідно порівняно з бетоном без добавок. Питома міцність бетону на основі наномодифікованої

портландцементної композиції становить 0,63; що дозволяє віднести їх до бетонів з швидким наростанням міцності [46].

Використання модифікованого ПЦ І-500 дозволяє зменшити відкриту капілярну пористість дрібнозернистого бетону в 1,6 рази (табл 4.10). Показник середнього розміру пор - λ_1 дрібнозернистого бетону на основі модифікованого портландцементу зменшується в 2,8 рази, а показник однорідності пор за розміром зростає на 32,2 % порівняно з бетоном без добавок. Як показали результати випробувань на корозійну стійкість, за рахунок меншої пористості коефіцієнти корозійної стійкості дрібнозернистого бетону на основі модифікованого портландцементу є вищими порівняно з бетоном без добавок і становлять $K_{зг}=1,21$ та $K_{ст}=1,19$; і задовольняють вимоги щодо корозійної стійкості по відношенню до агресивної дії сульфатів.

Таблиця 4.10

Параметри пористості та корозійної стійкості дрібнозернистих бетонів

В'язуче	W_m , %	Показники пористості				Коефіцієнти корозійної стійкості	
		інтегральні		диференціальні			
		Пв, %	П, %	λ_1	α	Кзг	Кст
ПЦ І-500	3,46	6,90	22,3	3,25	0,4	1,04	0,95
Наномодифікован а композиція	2,03	4,45	16,1	1,17	0,59	1,21	1,19

Морозостійкість та водонепроникність бетонних і залізобетонних конструкцій є мірою їх довговічності. Необхідна довговічність бетону забезпечується проектуванням оптимальної структури, складу та технології виготовлення [14, 82]. За результатами визначення морозостійкості за прискореною методикою згідно з ДСТУ Б В.2.7-49-96 встановлено, що розроблені багаторівневі наномодифіковані бетони витримують 300 циклів поперемінного заморожування-відтавання при втраті міцності 3,8-4,1% та маси до 3%. Використання наномодифікованих портландцементних

композицій призводить до зменшення середнього діаметра пор, покращення їх однорідності, зменшення водопоглинання і відповідно зростання водонепроникності бетонів. Випробування на водонепроникність показали, що наномодифіковані швидкотверднучі бетони характеризуються маркою W18-W20. Зростання морозостійкості та водонепроникності швидкотверднучих високоміцних бетонів пояснюється суттєвим водоредукуючим ефектом ($B/C=0,31$) та створенням дрібнопористої мікроструктури. Пори рівномірно розподіляються у всьому об'ємі, їх діаметр зменшується, а співвідношення між кількістю закритих і відкритих пор більше ніж у бетоні на основі портландцементу без добавок. Таке своєрідне “подрібнення” структури цементного каменю в бетоні забезпечує підвищення не лише його морозостійкості та водонепроникності, але і атмосферо-, висоло- та корозійної стійкості.

Для дослідження висолостійкості дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій виготовляли серію зразків 40x130x160 мм. Згідно з проведеними дослідженнями, на відкритій поверхні зразків не спостерігається змін, пов'язаних з висолами, що є наслідком щільної структури в результаті зв'язування сульфат-іонів в еtringіт та взаємодії кальцію гідроксиду й активних мінеральних добавок з утворенням малорозчинних сполук та вказує на доцільність використання розроблених систем для швидкотверднучих високоміцних бетонів.

Важливою експлуатаційною характеристикою бетонних і залізобетонних конструкцій є атмосферостійкість. Прискореним методом визначення атмосферостійкості служить поперемінне зволоження і висушування [11]. Випробування проводили на зразках дрібнозернистого бетону 40x40x160 мм на основі наномодифікованих портландцементних композицій. Після 28 діб тверднення в нормальних умовах зразки поперемінно зволожували і висушували та визначали їх міцність на стиск через 50 та 100 циклів (рис. 4.18).

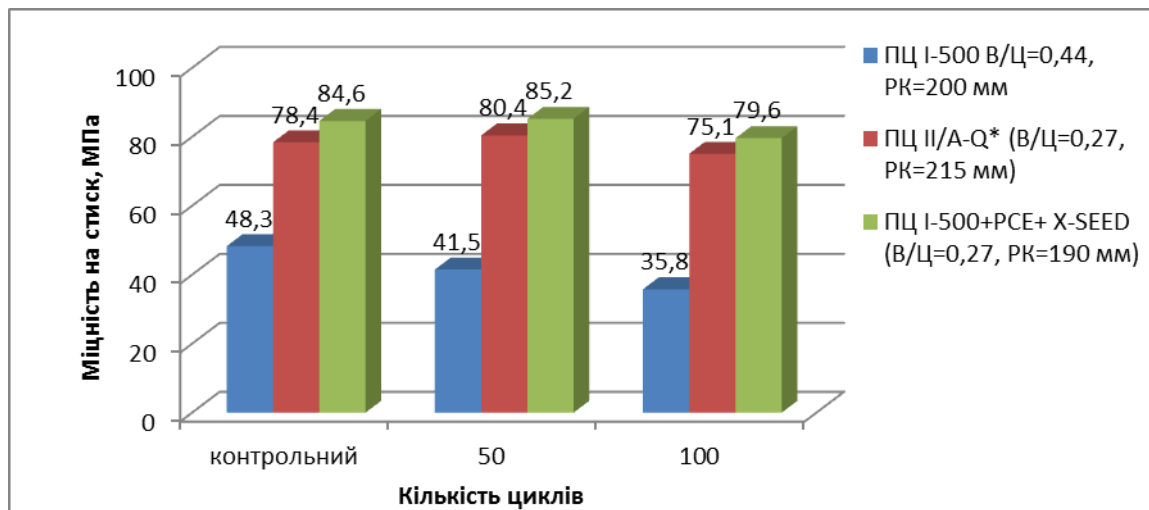


Рис. 4.18. Атмосферостійкість наномодифікованих дрібнозернистих бетонів

Застосування наномодифікованих портландцементних композицій дозволяє збільшити міцність на стиск дрібнозернистого бетону на їх основі (РК=200-215 мм) в 1,6-1,8 раза. Після 50 циклів зволоження-висушування спостерігається приріст міцності на стиск дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій на 10-18% порівняно з контрольними. Величина зменшення міцності на стиск дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних композицій через 100 циклів становить $K=0,94-0,96$ задовольняє вимоги щодо атмосферостійкості. В той же час, спад міцності на стиск для дрібнозернистих бетонів на основі ПЦ I-500 становить 26%, що перевищує допустиме значення.

Наявність відкритої капілярної пористості зумовлює капілярну адсорбцію, яку визначали за методикою [11]. За даними рис. 4.19 розраховано індекс сорбції, який для швидкотверднучих бетонів на основі ПЦ I-500+ X-SEED+ PCE та СЕМ II/A-Q* становить відповідно 0,07 та 0,05 мм/год^{0,5}, що задовольняє критерій довговічності (SI менше 3 мм/год^{0,5}).

Використання наномодифікованих портландцементних композицій забезпечує зростання міцності на стиск у ранній період тверднення за рахунок „ефекту мікронаповнювача” та утворення додаткової кількості гідратних фаз в неклінкерній частині цементуючої системи, а підвищення міцності на згин – завдяки ефекту самоармування кристалогідратами, які

характеризуються голчастим та волокнистим габітусом, що призводить до збільшення жорсткості матричної складової та зростання коефіцієнту тріщиностійкості порівняно з портландцементною системою без добавок з 0,15 до 0,18-0,21, що дозволяє класифікувати дані портландцементні композиції як некрихкі.

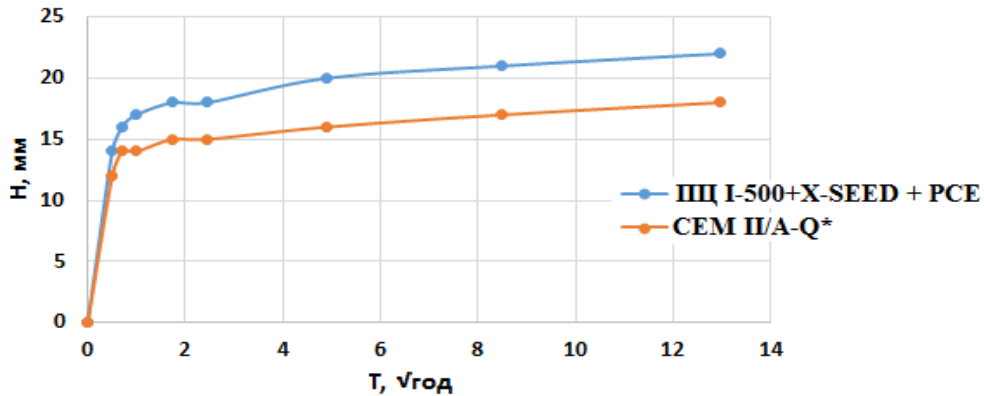


Рис. 4.19. Середнє капілярне зростання швидкотвердучих наномодифікованих бетонів в часі

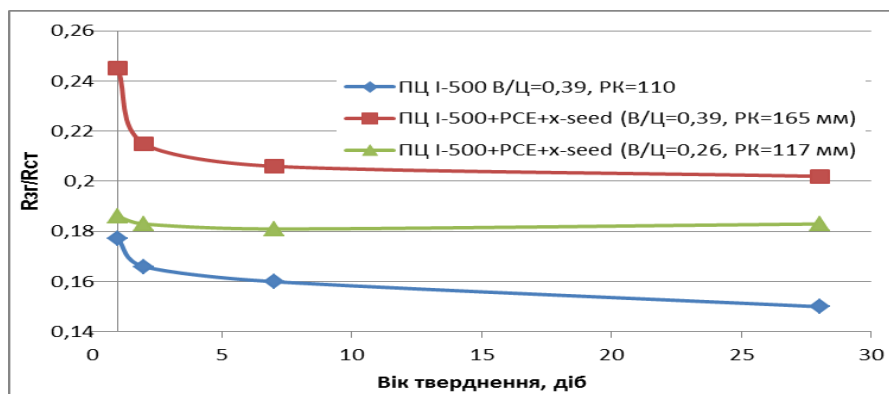


Рис. 4.20. Коефіцієнт тріщиностійкості наномодифікованих швидкотверднучих бетонів

Результати порівняльних досліджень будівельно-технічних властивостей швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій, одержаних за технологіями „зверху-вниз” та „знизу-вверх”, наведені в табл. 4.11.

Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів

Показник	Одиниці вимірювання	Значення показника для швидкотверднучого бетону багаторівневої структури за технологіями	
		зверху-вниз	знизу-вверх
Показник конструктивності бетонної суміші (витрата портландцементу), Ц	кг/м ³	350	430
Марка суміші за легкоукладальністю		P4	P5
Об'єм втягнутого повітря в бетонній суміші, V _п	%	2,0	1,5
Водо- / розчиновідділення, Пв / Пр	%	0,5/0,5	0,5/1,8
Середня густина бетонної суміші, ρ _{сер}	кг/м ³	2420	2430
Пористість бетону, П	%	8,1	7,6
Міцність на стиск, f _{см} , у віці, діб	МПа		
1		23,0	43,9
2		32,1	66,6
7		42,4	85,9
28	56,9	92,3	
Оцінка питомої міцності, f _{см2} /f _{см28}		0,56	0,72
Призмova міцність, f _{ск, prism}	МПа	46,3	85,5
Модуль пружності, E _{см}	ГПа	41,2	53,6
Коефіцієнт Пуассона, ν		0,17	0,17
Усадка бетону, ε _y	мм/м	0,28	0,32
Водопоглинання за масою, W _m	%	1,7	2,1
Капілярне підсмоктування – індекс сорбції, SI	мм/год 0,5	0,07	0,05
Марка за водонепроникністю		W 18	W 20
Марка за морозостійкістю		F 300	F 300
Корозійна стійкість, КС ₆		1,2	1,1
Атмосферостійкість		0,81	0,82
Коефіцієнт конструктивної якості, ККЯ	МПа	24,2	38,0
Питома витрата портландцементу на одиницю проектної міцності	кг/МПа	6,15	4,65

Отже, розроблені швидкотверднучі високоміцні бетони на основі наномодифікованих портландцементних композицій, одержаних за технологіями нанокомпозитів „зверху-вниз” та „знизу-вверх”, характеризуються високими ранньою та марочною міцністю, щільністю, деформативними властивостями, морозостійкістю, що визначає їх довговічність та широкий спектр галузей використання при технічному обслуговуванні та новому будівництві громадських, житлових та дорожніх об’єктів.

Висновки до розділу

1. Встановлено вплив технологічних факторів на кінетику набору міцності дрібнозернистого бетону. Водоцементне відношення дрібнозернистого бетону з використанням піску Ясинецького родовища, що належить до групи дуже дрібних, збільшується на 18-25% порівняно з бетоном, дрібний заповнювач якого – пісок Жовківського родовища. Рання міцність бетону на основі ПЦ I-500 та піску Ясинецького родовища знижується у 2,5 раза та в 1,8 раза через 28 діб порівняно з дрібнозернистим бетоном з використанням жовківського піску.

2. Дослідженнями властивостей бетонних сумішей на основі наномодифікованих портландцементних композицій показано, що вони характеризуються маркою за легкоукладальністю Р4-Р5 та показниками водо- та розчиновідділення, що становить 0,5 та 0,5-1,8%, і відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-96-2000 щодо розшаровуваності.

3. Запроектвані швидкотверднучі бетони багаторівневої структури за технологією наносистем „зверху-вниз” Ц:П:Щ=1:2:3,37; витрата цементу 350 кг/м³, В/Ц=0,51 характеризуються маркою за легкоукладальністю бетонної суміші Р4, питомою міцністю $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54$ та класом за міцністю С35/45, що відповідає вимогам швидкотверднучих бетонів.

4. Встановлено, що рання міцність на стиск запроектованих бетонів на основі наномодифікованих за технологією „знизу-вверх” портландцементних

композицій номінального складу 1:1,37:2,79 (витрата в'язучої речовини 430 кг/м^3) з високорухливих сумішей (клас за легкоукладальністю P5) через 6 і 12 год становить 11,8 і 39,4 МПа відповідно, міцність через 28 діб – 92,3 МПа (клас за міцністю С 55/67), при цьому забезпечується висока швидкість набору міцності ($f_{\text{cm}2}/f_{\text{cm}28}=0,72$). При зменшенні витрати портландцементу на 22% міцність наномодифікованих бетонів відповідає класу С 55/67.

5. Методом низькотемпературної дилатометрії показано, що температура початку замерзання рідкої фази свіжозаморожених дрібнозернистих сумішей на основі ПЦ I-500 (В/Ц=0,5; РК=150 мм), порівняно з сумішами на основі наномодифікованих портландцементних композицій (В/Ц=0,38; РК=145 мм) зростає від -2 до -8°C. Використання наномодифікованих портландцементних композицій в умовах знакозмінних температур забезпечує одержання 70-80% марочної міцності бетонів.

6. Розроблені наномодифіковані бетони багаторівневої структури характеризуються середньою густиною $2420\text{-}2430 \text{ кг/м}^3$, водопоглинанням за масою 1,7-2,1 мас.%, підвищеними значеннями водонепроникності (W18–W20), морозостійкості (F300), атмосферостійкості та корозійної стійкості ($\text{КС}_6=1,1\text{-}1,2$).

7. Дослідженнями деформативних властивостей наномодифікованих швидкотверднучих бетонів встановлено, що їх модуль пружності складає 41,2–53,6 ГПа, а коефіцієнт Пуассона – 0,17. Деформації усадки швидкотверднучих високоміцних бетонів у повітряно-сухих умовах зберігання становлять 0,28–0,32 мм/м. Коефіцієнт тріщиностійкості дрібнозернистих швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій становить 0,15-0,18, що дозволяє класифікувати ці цементуючі системи як некрихкі.

РОЗДІЛ 5

ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

5.1. Промислова апробація наномодифікованих портландцементних композицій та швидкотверднучих бетонів на їх основі

Одним з пріоритетів сучасного будівельного виробництва є розроблення швидкотверднучих бетонів з покращеними технологічними та експлуатаційними властивостями для проектування, зведення та ремонту складних інженерних конструкцій і споруд житлового, дорожнього, гідротехнічного будівництва. Технологічна ефективність інноваційних конструкційних матеріалів визначається високими показниками рухливості, ранньої та проектної міцності, що забезпечує зниження енерго- та ресурсомісткості при їх виготовленні, укладанні, твердненні, а також необхідних темпів будівництва в різних температурних умовах. Експлуатаційна надійність бетонів пов'язана з довговічністю, збереженістю працездатності в процесі експлуатації, що забезпечується високою міцністю, низькою проникністю, підвищеною стійкістю до впливів навколишнього середовища. Вирішення задачі одержання швидкотверднучих бетонів з необхідними властивостями в значній мірі реалізується за рахунок впровадження наномодифікованих портландцементних композицій на основі ультра- та нанодисперсних мінеральних компонентів та суперпластифікатора – ефірів полікарбонатів (проект технічних умов ТУ У 23.5-02071010-172:2017 "Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю" – додаток А), що базуються на направленому формуванні

структури матеріалу як гетерогенної, багатофазної системи складної ієрархії від нано- до макроструктурного рівня.

Промислову апробацію наномодифікованих портландцементів проведено у виробничих умовах ТзОВ “Ферозіт” при випуску швидкотверднучих сухих клейових сумішей (група ЗК 4) для закріплення матеріалів та облицювання в складних природних умовах на основі суміші Ферозіт 115 у кількості 5 т (додаток Д). Технологічна схема приготування наномодифікованих сухих будівельних сумішей представлена на рис. 5.1, здійснення контролю за виробництвом наномодифікованої суміші – на рис. 5.2 та 5.3.

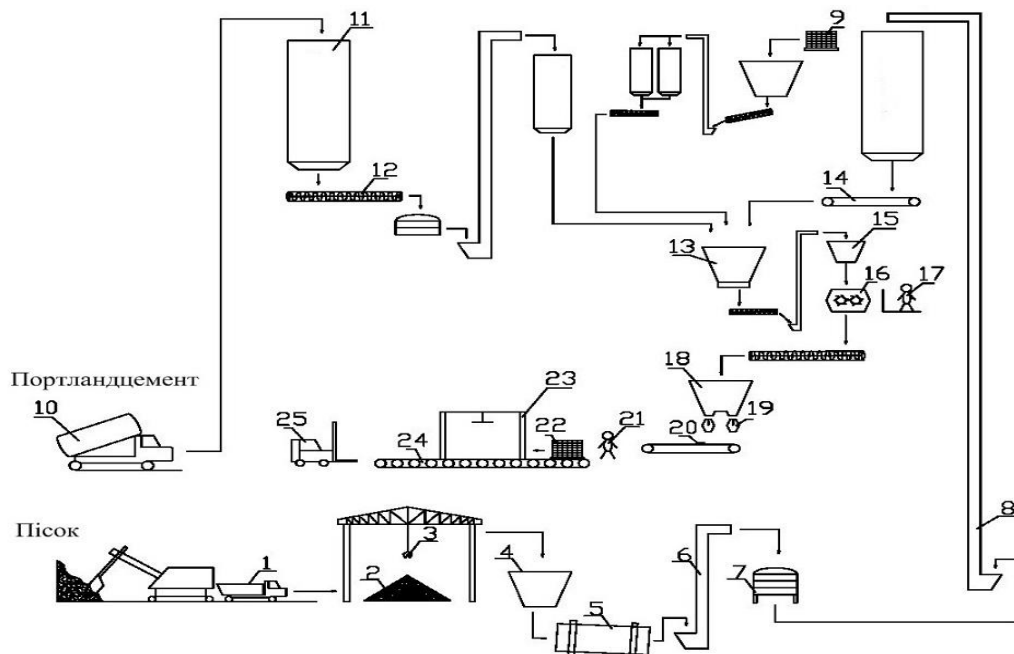


Рис. 5.1. Технологічна схема виготовлення сухих сумішей на ТзОВ “Ферозіт”:

1 – автосамоскид, 2 – пісок, 3 – грейферний кран, 4 – приймальна воронка, 5 – сушильний барабан, 6, 8 – ковшовий транспортер, 7 – віброрито, 9 – піддон з наповнювачами, 10 – автоцементовоз, 11 – силос, 12 – шнек, 13, 15 – бункер, 14, 20 – стрічковий транспортер, 16 – лопатевий змішувач, 17 – оператор змішувача, 18 – бункер пакувальної машини, 19 – пакувальний агрегат, 21 – фасувальник, 22 – піддон з готовою продукцією, 23 – лінія пакування, 24 – роликотий транспортер, 25 – автотавантажувач



Рис. 5.2. Контроль виробничого процесу приготування наномодифікованої портландцементної композиції

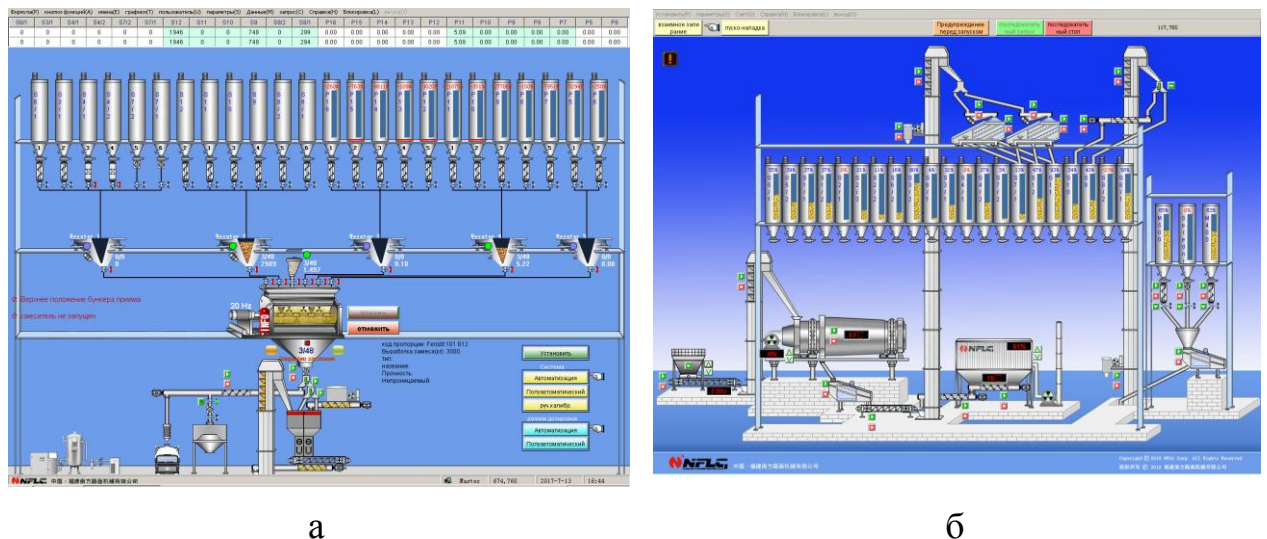


Рис. 5.3. Схема дозаторів та змішувачів для замісу партії наномодифікованої суміші (а) та схема заповнення силосів (б)

При виготовленні швидкотверднучої сухої клейової суміші на ТзОВ “Ферозіт” застосовували портландцемент ПЦ 500-І-Н ПАТ „Івано-Франківськцемент” з комплексними модифікаторами. В якості заповнювача використовувався фракційний пісок Жовківського та Ясинецького родовищ. Витрата цементу на 1 тону сухої суміші 470 кг, а у модифікованої 367 кг. Рецептури сумішей наведені в додатку Е, а результати випробувань і дані по виробництву пробної партії наведені в додатку Д.

За результатами випробувань технологічних властивостей клейової суміші на основі наномодифікованої портландцементної композиції довели ефективність її використання за показниками кінетики тверднення і кінцевої міцності (табл. 5.1). Приріст міцності модифікованого складу відбувається за рахунок пуцоланової реакції та додаткових центрів кристалізації. Використання наномодифікованої портландцементної композиції також дозволить зменшити витрату цементу без зниження міцності.

Таблиця 5.1

Фізико-механічні властивості наномодифікованої швидкотверднучої портландцементної композиції

$S_{\text{пит}}$, М ² /КГ	A_{008} , %	НГТ, %	Терміни		В/Ц	РК, ММ	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб					
			тужавіння, год-хв				9 год	12 год	1	2	7	28
			початок	кінець								
455	0,1	24,5	3-20	4-50	0,39	168	5,2	12,3	28,3	37,0	46,2	55,6

Промислову апробацію бетонів, класу С25/30 на основі наномодифікованих портландцементних композицій з ультра- та нанодисперсними мінеральними та хімічними добавками полікарбоксилатного типу у виробничих умовах проведено на ПП „Промтехімпекс” при монолітному бетонуванні перекриття, вертикальних конструкцій (колон, стін (рис. 5.4). Загальний об’єм укладеного бетону склав 47,8 м³ (Додаток Б).



Рис. 5.4. Бетонування монолітного перекриття

Як дрібний заповнювач використано пісок Жовківського родовища, як крупний - гранітний щебінь Клесівського родовища (фракції 5-20 мм). Витрата цементу на 1 м³ бетону C25/30 складала 245 кг. Для забезпечення досягнення заданого комплексу властивостей бетонних сумішей (легкоукладальність, водо- та розчиновідділення), а також отримання бетонів з високими ранньою та марочними міцностями на їх основі у складі наномодифікованої композиції використовували хімічну добавку полікарбоксилатного типу VaSF Glenium Ace 430 (рекомендована витрата даної добавки складає 1,5 мас.%), лужний активатор та ультрадисперсні мінеральні добавки на основі метакаоліну, мікрокремнезему та золи-винесення Бурштинської ТЕС.

Технологічна схема виготовлення бетонної суміші на основі наномодифікованої портландцементної композиції на ПП „Промтехімпекс” представлена на рис. 5.5. Портландцемент, ультрадисперсні активні мінеральні добавки та заповнювачі з витратних бункерів в кількості, необхідній для цього класу бетону, подавали через вагові дозатори в бетонозмішувач. При виробництві суміші хімічну добавку вводили з водою замішування.

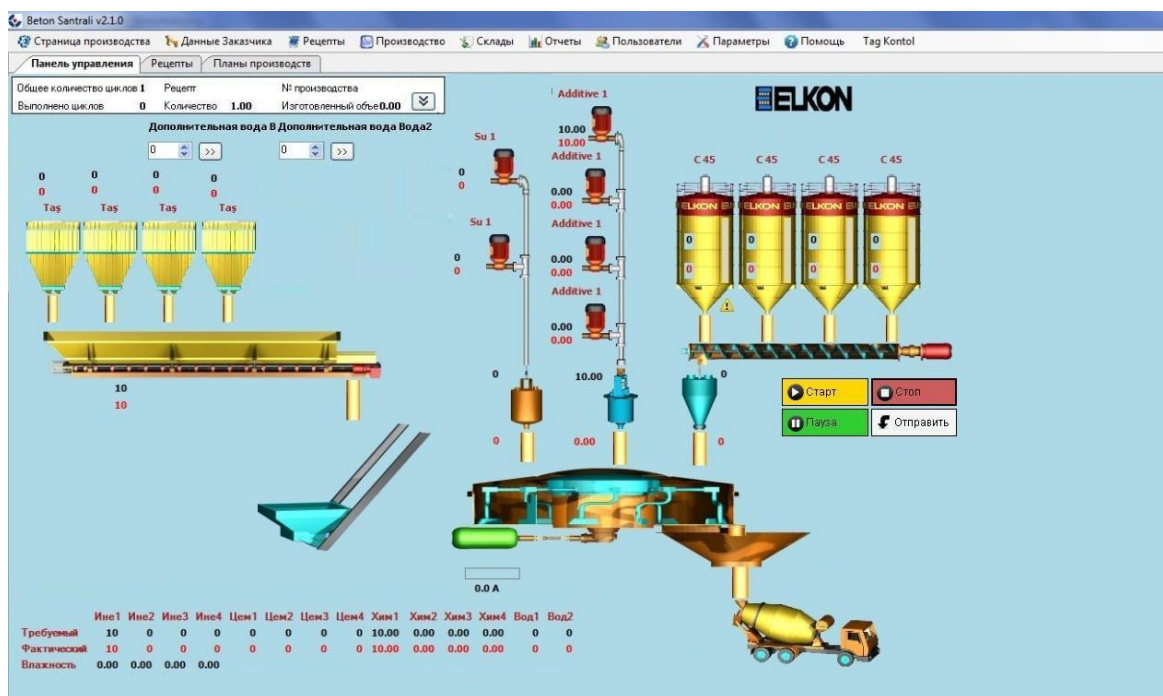


Рис. 5.5. Схема бетонного узла на ПП „Промтехімпекс”

При виконанні бетонних робіт із кожної партії бетонної суміші відбирали проби, перевіряли її рухливість і виготовляли зразки-куби бетону розміром 10×10×10 см. Зразки бетону тверднули в нормальних умовах. Результати випробувань бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій з ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками, суперпластифікатором на полікарбоксилатній основі, наведені в табл. 5.2.

Проведеними випробуваннями встановлено, що використання наномодифікованих портландцементних композицій забезпечує одержання бетонних сумішей марки за легковкладальністю Р4 із нормованими показниками розчино- та водовідділення при В/Ц на 14-16% нижчому, ніж контрольного складу, а також бетонів на їх основі з швидким наростанням міцності в нормальних умовах тверднення ($f_{cm2}/f_{cm28} \geq 0,5$).

Таблиця 5.2

Результати випробувань бетонів

Вид бетону	В/Ц	ОК, см	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб			
			1	2	7	28
Пластифікований бетон	0,55	17	2,1	10,5	20,3	38,8
Наномодифікований бетон	0,46	18	8,1	24,8	32,1	46,3

Отже, швидкий набір ранньої міцності модифікованих бетонів дозволяє скоротити терміни витримування бетону в опалубці, що збільшує її оборотність та пришвидшує темпи будівництва, а також зменшити витрату портландцементу до 21% при досягненні заданого класу за міцністю.

5.2. Техніко-економічні показники швидкотверднучих наномодифікованих бетонів

Розрахунок економічної ефективності промислового впровадження швидкотверднучих портландцементних композицій на ТзОВ “Ферозіт” відбувалося із використанням внутрішньої методики розрахунку яка наведена в додатку Е. З даних в додатку видно, що використання іншого складу матеріалів дозволяє видозмінити готову суху суміш і що найголовніше дозволяє зменшити витрату цементу, яка в контрольному складі є підвищеною для забезпечення ранньої міцності. Отож бачимо, що отримано зростання рентабельності на 4,78% та мінімального прибутку на 5,35 грн/ упаковці, що для вдосконалення виробництва є хорошим показником.

Розрахунок економічної ефективності промислового впровадження швидкотверднучих наномодифікованих бетонів на ПП “Промтехімпекс” проводили із застосуванням типової методики визначення економічної ефективності капітальних вкладень з допомогою програмного комплексу АВК-5. Як показали результати випробувань, використання наномодифікованих портландцементних композицій з ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками та полікарбоксилатним суперпластифікатором забезпечує інтенсивну кінетику набору міцності бетонів в нормальних умовах тверднення. Як базовий варіант прийнята діюча на ПП „Промтехімпекс” технологія виготовлення пластифікованого товарного бетону.

Аналіз процесу виготовлення і вкладання пластифікованого та наномодифікованого бетонів показує економію за рахунок скорочення термінів дозрівання бетону і як результат, швидкої розпалубки і підвищення оборотності опалубки. Оцінка економічної ефективності використання модифікованих бетонів при виготовленні і вкладанні для високорухливих

бетонних сумішей, що подаються бетононасосом, проводилась з урахуванням зниження трудомісткості, матеріаломісткості (Додаток В таблиця 1).

На основі вартостей та витрат основних компонентів та трудомісткості вкладання бетону з допомогою програмного комплексу АВК-5 проведено розрахунок повної вартості приготування важкого бетону (додаток В) для монолітної плити перекриття з вкладанням бетононасосом без модифікатора та з модифікатором та для вертикальних конструкцій (шахти, сходові марші, колони, стіни) з бетону без модифікатора та з модифікатором.

Аналіз витрат при бетонуванні монолітних конструкцій з використанням різних видів бетону, показує економічний ефект (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Економічний ефект використання модифікованих бетонів

№	Найменування показника	Вартість базового складу, грн.	Вартість модифіковано го складу, грн
1	Приготування та доставка важкого бетону класу С25/30	59 941	64 960
2	Роботи щодо вкладання бетону монолітного безбалкового перекриття товщиною 140 мм	3 051	3 051
	Оренда обладнання для монолітної плити (опалубка, електропідігрів, утеплені мати)	16 500	5 500
3	Роботи щодо вкладання бетону вертикальних монолітних конструкцій (стіни, колони, шахти)	2065	2065
	Оренда обладнання для монолітних вертикальних конструкцій (опалубка, електропідігрів, утеплені мати)	12 000	4 000
4	Сумарна кошторисна вартість будівельних робіт	93 557	79 576

Використання швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій для технологій монолітного будівництва забезпечує необхідну рухливість бетонної суміші та дозволяє вкладати її бетононасосом, що забезпечує економічний ефект від впровадження розробки на ПП «Промтехімпекс» 292,5 грн. на 1 м³ важкого бетону. Економічний ефект від впровадження швидкотверднучого

наномодифікованого бетону при випуску $47,8 \text{ м}^3$ складає 13,98 тис. грн. в цінах на IV квартал 2015 р.

Наведені в дисертаційній роботі теоретичні і практичні результати щодо особливостей проектування складів швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій використовуються у навчальному процесі при викладанні дисципліни “Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів” для студентів спеціальності 8.006010104 “Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів” (додаток 3).

Висновки до розділу

1. Проведення випробувань сухих сумішей на основі наномодифікованих портландцементів з комплексними модифікаторами у заводських умовах на ТзОВ “Ферозіт” показало, що їх використання дозволяє значно підвищити ранню міцність і, як наслідок, зменшити кількість цементу, що дозволило своєю чергою зменшити собівартість суміші.

2. Проведеними випробуваннями бетонів для монолітного будівництва на основі наномодифікованих портландцементних композицій у заводських умовах ПП „Промтехімпекс” показано, що їх використання дозволяє значно підвищити ранню міцність і, як наслідок, зменшити період технологічного циклу використання опалубки, одержувати більш однорідну бетонну суміш. при цьому одержуються бетони заданого класу C25/30.

3. Використання комплексного наномодифікатора дозволяє одержувати високорухливі бетонні суміші, забезпечуючи економію електроенергії, трудозатрат, можливість якісного вкладання бетонної суміші бетононасосами в конструкціях складної конфігурації, малих геометричних розмірів із замкнутими поверхнями, а також прискореної здачі об’єкта в експлуатацію.

4. Економічний ефект за собівартістю від впровадження модифікованих бетонів для монолітного будівництва та виготовлення залізобетонних виробів на ПП «Промтехімпекс» складає 292,5 грн. на 1 м^3 важкого бетону.

ВИСНОВКИ

1. У роботі теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання високотехнологічних і швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури за рахунок технологій нанопроєктованих цементів (nano-engineered cements) шляхом наномодифікування портландцементних композицій органо-мінеральними добавками на основі полікарбоксилатних суперпластифікаторів, ультра- та нанодисперсних мінеральних компонентів з переривчастим гранулометричним складом, що створює наносистеми як „знизу-вверх”, так і „зверху-вниз”, в яких за рахунок частинок нанометричного масштабу з високою надлишковою поверхневою енергією проявляються синергетичні ефекти підвищення ефективності дії ПАР, направленою формування структури кристалогідратів у ранній період тверднення, що в цілому спричиняє промислово значущі макроскопічні поліфункціональні ефекти.

2. Встановлено, що поверхнева активність ультрадисперсних систем при зміні розміру частинок в діапазоні 1,0 – 0,1 мкм зростає від 6 до 60 мкм⁻¹. Максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності для золи-винесення, високоактивного метакаоліну, мікрокремнезему та аеросилу становить 10,1; 15,82; 531,8 і 18518 мкм⁻¹·об.% відповідно, тоді як для ПЦ І-500 Р – 3,81 мкм⁻¹·об.%, що свідчить про суттєвий внесок у міжфазну поверхню частинок нанорозмірного масштабу менше ніж 1 мкм. Незначний вміст ультратонких фракцій у складі портландцементних композицій призводить до суттєвого збільшення надлишкової вільної поверхневої енергії дисипативних систем, визначаючи можливість перетворення в інші види енергії, зокрема хімічну, здатність до самоорганізації за рахунок адсорбції молекул дисперсійного середовища на активних центрах поверхневих шарів.

3. Технологія наномодифікування „зверху-вниз” реалізована шляхом механо- та лужної активації портландцементних композицій для отримання високої ранньої міцності. Наномодифікування механоактивованого портландцементу ПЦ П/А-Q оптимізованою органо-мінеральною добавкою „мікрокремнезем – аеросил – суперпластифікатор РСЕ - лужний активатор (натрію сульфат)” забезпечує одержання високої ранньої ($R_{ct1} = 28,3$ МПа) та стандартної ($R_{ct28} = 55,6$ МПа) міцностей з високорухливих сумішей (ПК=166 мм) згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009. За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta V/C = 23\%$) міцність такої наномодифікованої портландцементної композиції через 24 год зростає до 35,4 МПа (технічний ефект $\Delta R_{ct1} = 53,2\%$), а через 28 діб тверднення – до 60,8 МПа. При цьому наномодифікована композиція СЕМ П/А-Q* характеризується значним підвищенням ранньої міцності через 1 добу ($R_{ct1}/R_{ct28} = 58,2\%$) та через 2 доби ($R_{ct2}/R_{ct28} = 70,1\%$). За результатами випробувань згідно з ДСТУ EN 196–1:2007 (В/Ц=0,50) встановлено, що із забезпеченням пластифікуючого ефекту ($\Delta PK=85\%$) рання міцність системи зростає в 1,6 раза порівняно з ПЦ І-500 Р, а стандартна міцність становить $R_{ct28} = 55,5$ МПа. Наномодифіковані портландцементні композиції СЕМ П/А-Q* характеризуються високими темпами набору ранньої ($R_{ct1}/R_{ct28} = 56,2\%$; $R_{ct2}/R_{ct28} = 63,5\%$) та стандартної ($R_{ct28} = 66,9$ МПа) міцностей. За цими показниками вони відносяться до особливошвидкотверднучих і високоміцних.

4. Портландцементна композиція, одержана за технологією наномодифікування „знизу-вверх” за рахунок введення суспензії активних наночастинок спеціально синтезованих гідросилікатів кальцію та РСЕ, забезпечує значний технологічний ефект ($\Delta PK = 64,1\%$), а за показниками ранньої ($R_{ct2} = 30,1$ МПа) та стандартної ($R_{ct28} = 53,2$ МПа) міцностей належить до швидкотверднучих високоміцних (клас за міцністю 52,5 R згідно з ДСТУ EN 196–1:2007). Додаткові центри кристалізації С-S-H-фаз в міжзерновому просторі за рахунок ефекту зшивання зерен значно прискорюють розвиток ранньої міцності цементного каменю. За рахунок

водоредукуючого ефекту $\Delta B/C = 37,2\%$ міцність наномодифікованої портландцементної композиції через 10 год перевищує міцність контрольного складу в 3,4 раза, а через 24 год складає 54% стандартної міцності, що дозволяє класифікувати її як особливошвидкотверднучу. За показником стандартної міцності ($R_{ct28} = 84,8$ МПа) ця композиція відноситься до високоміцних. Результатами випробувань наномодифікованої портландцементної композиції згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що при забезпеченні водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C = 33,3\%$) рання міцність зростає в 1,5 раза, а стандартна міцність становить $R_{ct}^{28} = 60,6$ МПа.

5. Запроектвані швидкотверднучі бетони багаторівневої структури за технологією наносистем „зверху-вниз” Ц:П:Щ = 1:2:3,37; Ц = 350 кг/м³, В/Ц=0,51 характеризуються маркою за легковкладальністю бетонної суміші P4, питомою міцністю $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,54$ та класом за міцністю С 35/45. Встановлено, що рання міцність на стиск запроєктованих бетонів на основі наномодифікованих за технологією „знизу-вверх” портландцементних композицій номінального складу 1:1,37:2,79 (витрата в'язучої речовини 430 кг/м³) з високорухливих сумішей (клас за легковкладальністю P5) через 6 і 12 год становить 11,8 і 39,4 МПа відповідно, міцність через 28 діб – 92,3 МПа (клас за міцністю С 55/67), при цьому забезпечується висока швидкість набору міцності ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,72$).

6. Швидкотверднучі бетони на основі наномодифікованих портландцементних композицій характеризуються заданими будівельно-технічними властивостями: середньою густиною 2420 - 2430 кг/м³, водопоглинанням за масою 1,7 - 2,1 мас.%, підвищеними значеннями водонепроникності (W18-W20), морозостійкості (F300), атмосферостійкості та корозійної стійкості ($KC_6 = 1,1-1,2$), а також стійкістю до висолоутворення. Модуль пружності та коефіцієнт Пуассона складають $E_{cm} = 41,2 - 53,6$ ГПа, $\nu = 0,17$ відповідно. Деформації усадки швидкотверднучих високоміцних бетонів у повітряно-сухих умовах зберігання становлять 0,28 – 0,32 мм/м. Коефіцієнт тріщиностійкості дрібнозернистих швидкотверднучих бетонів на

основі наномодифікованих портландцементних композицій становить 0,15-0,18, що дозволяє класифікувати такі цементуючі системи як некрихкі.

7. Згідно з даними низькотемпературної дилатометрії температура початку замерзання рідкої фази свіжозамороженого дрібнозернистого швидкотверднучого бетону на основі сумішей на основі наномодифікованих портландцементних композицій ($V/C = 0,38$; $RK = 145$ мм), порівняно з сумішами на основі ПЦ І-500 Р ($V/C = 0,5$; $RK = 150$ мм) знижується від -2 до -8 °С, при цьому деформації розширення зменшуються в 1,6 рази. Використання наномодифікованих портландцементних композицій в умовах знакозмінних температур забезпечує одержання 70-80% марочної міцності бетонів.

8. Проведено випуск та промислову апробацію сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих портландцементних композицій у виробничих умовах ТзОВ “Ферозіт” (м. Львів) при ремонтних роботах на одному з об’єктів будівельного відділу підприємства. Економічний ефект склав 178,13 грн на 1т готової продукції, рентабельність зросла на 4,78%. Також швидкотверднучі бетони на основі наномодифікованих портландцементів з комплексними модифікаторами, були використані та виготовлені у заводських умовах ПП „Промтехімпекс”, для монолітного бетонування першого поверху складу для зберігання готової продукції ПАТ “Галка” (м. Львів). Ефективність від впровадження розроблених швидкотверднучих бетонів на ПП “Промтехімпекс” з врахуванням зниження трудомісткості, зменшення затрат на вкладання, прискорення розпалублення і підвищення оборотності опалубки складає 292,5 грн на 1 м^3 бетону, що при об’ємі виготовлення $47,8 \text{ м}^3$ забезпечує економічний ефект 13,98 тис. грн.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Баженов Ю. М. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов / Ю. М. Баженов, В. Р. Фаликман, Б. И. Булгаков // Вестник МГУ. – 2012. – № 12. – С. 125–133.
2. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М. : АСВ, 2006. – 368 с.
3. Баженов Ю. М. Технология бетона / Ю. М. Баженов. – М. : АСВ, 2011. – 529 с.
4. Батраков В. Г. Модификаторы бетона – новые возможности / В. Г. Батраков // Материалы Первой всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона «Бетон на рубеже третьего тысячелетия». – Кн. 1. – 2001. – С. 184-208.
5. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны / В. Г. Батраков. – М. : Стройиздат, 1998. – 768 с.
6. Бетонные полированные полы с уплотнителями / Н. В. Шпирько, С. В. Бондаренко, О. Э. Севастьянова, А. С. Бондаренко // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. – 2015. – Вып. 80. – С. 358–362.
7. Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд / З. Я. Бліхарський. – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2008. – 108 с.
8. Бикбау М. Я. Нано-, микро- и макрокапсуляция – новые направления получения материалов и изделий с заданными свойствами / М. Я. Бикбау // Сухие строительные смеси. – 2010. – № 1. – С. 33–36.
9. Большаков И. В. Терминологические аспекты нанотехнологии в строительстве / И. В. Большаков // Сб. науч. тр. SWorld “Искусствоведение, архитектура и строительство”. – Том 19. – Вып. 1, 2015. – С. 49-52.

10. Большаков В. И. Основы теории и методологии многопараметрического проектирования составов бетона / В. И. Большаков, Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Днепропетровск : ПГАСА, 2006. – 360 с.
11. Болотских О. Н. Европейские методы физико-механических испытаний бетона / О. Н. Болотских. – Харків : Торнадо, 2010. – 144 с.
12. Будівельне матеріалознавство : підручник / [Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Барановський В. Б. та ін.]. – К. : Ліра-К, 2012. – 624 с.
13. Високоміцні самоущільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, М. С. Стечишин // Будівельні матеріали і вироби. – 2015. – № 1. – С. 10-14.
14. Выровой В. Н. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства / В. Н. Выровой, В. С. Дорофеев, С. Г. Суханов. – Одесса : ГЕС, 2010. – 169 с.
15. Высокопрочный самоуплотняющийся бетон с использованием щебня фракции 5-10 / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Т. В. Ульченко и др. // Вісник ПДАБА. – №11 (176). – 2012. – С. 8-13.
16. Влияние кварцевого наполнителя и суперпластификатора GLENIUM® ACE 430 на раннюю прочность мелкозернистого бетона с ускорителем твердения / Л. М. Добшиц [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. - № 11, часть 9. – С. 1901–1905.
17. Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на структурообразование цементных паст / Л. М. Добшиц, О. В. Кононова, С. Н. Анисимов, А. Ю. Лешканов // Фундаментальные исследования, 2014. – № 5, часть 5. – С. 945–948.
18. Вовк А. И. Современные представления о механизме пластификации цементных систем / А. И. Вовк // Материалы II Всеросс. конф. по бетону и железобетону. – М., 2005. – С. 740–753.
19. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / Т. А. Мазурак [та ін.] // Вісник

- Національного університету "Львівська політехніка" : теорія і практика будівництва : зб. наук. праць. – № 823. – Львів, 2015. – С. 216–222.
20. В'язучі речовини / Р. Ф. Рунова, Л. Й. Дворкін, О. Л. Дворкін, Ю. Л. Носовський. – К. : Основа, 2012. – 448 с.
 21. Гоц В. І., Павлюк В. В., Шпилюк П. С. Бетони і будівельні розчини : підручник / В. І. Гоц, В. В. Павлюк, П. С. Шпилюк. – К. : Основа, 2016. – 568 с.
 22. Гоц В. І. Ефективні будівельні матеріали та вироби на основі активованих паливних зол і шлаків : автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.23.05. Київський національний університет будівництва і архітектури / В. І. Гоц. – К., 2009. – 36 с.
 23. Дворкін Л. Й. Будівельне матеріалознавство: підручник / Л. Й. Дворкін. – Рівне : НУВГП, 2009. – 309 с.
 24. 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.
 25. Добавки в бетон: технический каталог. – М. : BASF Construction Chemicals, 2009. – 136 с.
 26. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. – К., 2011. – 14 с.
 27. ДСТУ Б В.2.7-171:2008. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови. – К., 2010. – 93 с.
 28. Добшиц Л. М. Кинетика набора прочности цементного камня с модифицирующими добавками / Л. М. Добшиц, О. В. Кононова, С.Н. Анисимов. – Цемент и его применение. – 2011. – № 4. – С. 104-107.
 29. Жуков М. О. Исследование возможности применения модификаторов на основе углеродных наноструктур в технологии эффективных строительных материалов / М. О. Жуков, Ю. Н. Толчков, З. А. Михалева. – Молодой ученый. – 2012. – № 5. – С. 16–20.

30. Зайченко Н. М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой: монография / Н. М. Зайченко. – Макеевка : ДонНАСА, 2009. – 207 с.
31. Захаров С. А. Оптимизация составов бетонов высокоэффективными поликарбонатными пластификаторами / С. А. Захаров. – Строительные материалы. – 2008. – №3. – С. 42–43.
32. Ефективні швидкотверднучі бетони для монолітного та дорожнього будівництва / У. Д. Марущак, М. А. Саницький, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Международная научно-практическая конференция «Эффективные технологические решения в строительстве с использованием бетонов нового поколения». – Харків, 2015. – С.78–81.
33. Калашников В. И. Бетоны: Макро-, мікро-, нано- и пикомасштабные сырьевые компоненты. Реальные нанотехнологии бетонов // Праці конф. «Дні сучасного бетону. Від теорії до практики». – Хортиця, 2012. – С. 38-49.
34. Касимова С. С. Нанотехнологии в производстве цемента и бетона / С. С. Касимова, А. А. Тулаганов, Х. Х. Калимов. – Ташкент, 2008. – 44 с.
35. Коваль С. В. Моделирование и оптимизация состава и свойств модифицированных бетонов / С. В. Коваль. – Одесса : Астропринт, 2012. – 424 с.
36. Ковалёв А. И. Становление нанонауки отдельной отраслью знаний / А. И. / Интернет-журнал «Наукоедение». – 2013. – №4. – С. 1–9. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/79evn413.pdf> (дата звернення 22.10.15)
37. Комплексні модифікатори пластифікуюче-прискорюючої дії в технології бетонів / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич // Будівельні конструкції: міжвідомчий наук.-техн. зб. – К.: НДІБК, 2009. – Вип. 72. – С. 52-59.
38. Кондратьева Н. В. Нанотехнологии в производстве строительных материалов / Н.В. Кондратьева // Будівництво України. – 2012. – №6. – С. 2–9.

39. 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.
40. Королев Е. В. Нанотехнологии в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития / Е. В. Королев // Строительные материалы. – 2014. – №11. – С. 47–78.
41. Кузнецова Т. В. Состав, свойства и применение специальных цементов / Т. В. Кузнецова, Ю. Р. Кривобородов // Технологии бетонов. – 2014. - № 2 (91). - С. 8–11.
42. Кузьмина В. П. Нанобетоны в строительстве / В. П. Кузьмина // Нанотехнологии в строительстве: Интернет-журнал. – 2010. – № 1. – С. 61–70.
43. Лесовик В. С. Теоретические предпосылки создания цементных композитов повышенной непроницаемости / В. С. Лесовик, Р. С. Федюк. Вестник СибАДИ. – 2016. – Вып. 1 (47). – С. 65–72.
44. Лотов В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В. А. Лотов // Строительные материалы. – 2006. – № 8. – С. 5–7.
45. Лушнікова Н. В. Літі високоміцні бетони з добавкою поліфункціонального модифікатору на основі суперпластифікатору та метакаоліну : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.05 / Н. В. Лушнікова. Національний університет водного господарства та природокористування. – Одеса, 2006. – 18 с.
46. Мазурак Т. А., Марущак У. Д., Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів / Т. А. Мазурак, У. Д. Марущак, І. С. Івасів // Науковий вісник НЛТУ України. – 2012. – Вип. 24.7. – С. 202–206.
47. Мазурак Т. А. Гідрофобні бетони з покращеними показниками міцності, водонепроникності та морозостійкості / Т. А. Мазурак // Вісник Львівського національного аграрного університету: архітектура і сільськогосподарське будівництво. – 2014. – №15. – С. 138–148.

48. Марущак У. Д. Концепція наномодифікування цементуючих систем для швидкотверднучих високофункціональних бетонів / У. Д. Марущак // Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва : Зб. наук. пр. – Львів, 2016. - № 844. – С. 148–151.
49. Марущак У. Д. Пластифіковані портландцементи з високою міцністю в ранньому віці : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 / У. Д. Марущак. НУ "Львівська політехніка". – Львів, 2003. – 19 с.
50. Марціх А. С. Гідроізоляційні будівельні розчини на основі портландцементів, модифікованих комплексною добавкою, що містить неочищені вуглецеві нанотрубки : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.23.05 / А.С. Марціх. Київський національний університет будівництва і архітектури. – К., 2016. – 21 с.
51. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / [Дворкін Л. Й., Лушнікова Н. В., Рунова Р. Ф., Троян В. В.]. – К. : КНУБА, 2007. – 216 с.
52. Механоактивация в технологии бетонов / Выровой В. Н., Барабаш И. В., Дорофеев А. В., Бабий И. Н. [и др.]. – Одесса : ОГАСА, 2014. – 148 с.
53. Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны с улучшенными деформативными характеристиками / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, Г. С. Кардумян, В. Г. Дондуков // Бетон и железобетон. 2006. – № 2. – С. 2–7.
54. Наномодифіковані швидкотверднучі портландцементи та бетони на їх основі / У. Д. Марущак, Ю. В. Олевич, Т. А. Мазурак, В. Ф. Поп // III всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». – Львів, 2016. – С. 100-102.
55. Наномодификация структуры гипсовых вяжущих / В. Н. Деревянко, А. Г. Чумак, В. А. Тельянов, Н. В. Кондратьева // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ : ПГАСА, 2012. – № 6. – С. 31-36.

56. Несветаев Г. В. Оценка эффективности суперпластификаторов / Г. В. Несветаев // Дни современного бетона : Междунар. науч.-практ. конф. – Запорожье : Будиндустрия ЛТД, 2012. – С. 19–27.
57. О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона / Л. А. Урханова, С. А. Лхасаронов, С. Л. Буянтуев, А. Ю. Кузнецова // Нанотехнологии в строительстве. – Т. 8. – 2016. – №5. – С. 29–47.
58. Ольгинский А. Г. Особенности контактообразования в цементных бетонах с минеральным микронаполнителем / А. Г. Ольгинский // Вісник Донбаської державної академії будівництва та архітектури. – 2004. – Вип. 2004. – 1(43), Т.1. – С. 134–140.
59. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, Т. А. Мазурак // Вісник НУ “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. – 2013. – №755. – С. 385–390.
60. Каприелов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С. С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – №6. – С.16-20.
61. 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.
62. Пушкарьова К. К. Швидкотверднучі композиційні в'язучі речовини, модифіковані комплексною добавкою сульфатно-карбонатного складу / К. К. Пушкарьова, І. М. Павлюк // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 33. – С. 36–40.
63. Пушкарьова К. К. Використання комплексних добавок, що містять вуглецеві нанотрубки та пластифікатори, для модифікації цементних композицій / К. К. Пушкарьова, М. В. Суханевич, А. С. Марціх // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – К. : НДІБМВ, 2014. – №51. – С. 14–20.

64. Риффель З. Быстротвердеющий бетон для ремонта дорожного полотна, объектов в аэропортах и на железных дорогах / З. Риффель // Цемент и его применение. – 2014. – № 5. – С. 26–30.
65. Рунова Р. Ф. Анализ факторов, определяющих свойства товарных бетонных смесей. Товарный бетон / Р. Ф. Рунова, И. И. Руденко, В. В. Троян // Новые возможности в строительных технологиях: I Междунар. науч.-практ. конф. – Харьков, 2008. – С. 16–43.
66. 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.
67. Русин Б. Г. Швидкотверднучі бетони із комплексними модифікаторами пластифікуюче-прискорюючої дії / Б. Г. Русин, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Матеріали Всеукраїнської конференції молодих учених і студентів «Проблеми сучасного будівництва». – Полтава, 2014. – С. 99–100.
68. Русин Б. Г. Високофункціональні бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук за спец. 05.23.05 / Б. Г. Русин. Національний університет «Львівська політехніка». – Львів, 2014. – 21 с.
69. Саницький М. А. Енергозберігаючі технології в будівництві : навч. посіб. / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2012. – 236 с.
70. Саницький М. А. Модифіковані композиційні цементы / М. А. Саницький, Х. С.Соболь, Т. Є.Марків. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
71. Саницький М. Вплив мінеральних добавок на властивості цементуючих систем для високофункціональних бетонів / М. Саницький, О. Позняк, Б. Русин // Вісник НУ „Львівська політехніка”. „Теорія і практика будівництва”. – Львів, 2012. – № 737. – С. 184–192.

72. Саницький М. А., Марущак У. Д., Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Т. А. Мазурак // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – Вип. 57. – 2016. – С. 147–154.
73. Санчес Ф. Нанотехнологии в производстве бетонов: Обзор. / Ф. Санчес, К. Соколев // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 3. – С. 262–289.
74. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г. Б. Сергеев // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 22–29.
75. Соболев Х. С. Модифіковані композиційні цементы з додатками поліфункціональної дії : автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.17.11. / Х. С. Соболев; НУ «Львівська політехніка». – Львів, 2006. – 31 с.
76. Солодкий С. Й. Тріщиностійкість бетонів на модифікованих цементах / С. Й. Солодкий. – Львів : НУ „Львівська політехніка”, 2008. – 144 с.
77. Суханевич М. В. Особливості композиційної побудови цементної матриці для отримання гідроізоляційних покриттів / М. В. Суханевич // ScienceRise. – 2004. – №5/2(4). – С. 99-107.
78. Тейлор Х. Химия цемента [пер. с англ.] / Х. Тейлор. – М. : Мир, 1996. – 560 с.
79. Ткаченко Г. Г. Комплексна активація мікроструктури бетонів як відкритих складних систем : автореф. дис. на здобуття канд. техн. наук: 05.23.05 / Г. Г. Ткаченко; Одеська державна академія будівництва та архітектури. Одеса, 2011. – 20 с.
80. Толмачев С. Н. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах / С. Н. Толмачев, Е. А. Беличенко. Харьков : ХНАДУ, 2014. – 152 с.
81. Троян В. В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів / В. В. Троян. – Ніжин : Аспект-Поліграф, 2010. – 228 с.
82. Троян В. В. Технологічні основи підвищення та прогнозування довговічності бетонів масивних споруд : автореф. дис. д-ра. техн. наук: 05.23.05. / В. В. Троян; Київський національний університет будівництва і архітектури. – К., 2016. – 39 с.

83. Ушеров-Маршак А. В. Современный товарный бетон / А. В. Ушеров-Маршак // Междунар. науч.-практ. конф. «Товарный бетон. Новые возможности в строительных технологиях». – Харьков, 2008. – С. 8-15.
84. Фаликман В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах / В. Р. Фаликман // Промышленное и гражданское строительство. – 2013. – №1. – С. 31-34.
85. Фаликман В. Р. Поликарбосилаты: вчера, сегодня, завтра / В. Р. Фаликман // IX Междунар. науч.-практ. конф. – Запорожье : Будиндустрия ЛТД, 2008. – С. 72-76.
86. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів : навч. посібник / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В.Л. Беспалов // Макіївка : ДонНАБА, 2006. – 303 с.
87. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л. Г. Шпынова, В. И. Чих, М. А. Саницкий [и др.]. – Львов : Высш. шк., 1981. – 160 с.
88. Физические методы исследования материалов / А. А. Шубин, Ю. Б. Высоцкий, В. Г. Погребняк [и др.]. – Донецк : ДонГУЭТ, 2004. – 240 с.
89. Харченко І. Я. Особливості застосування в будівництві особливо-тонкомелених цементів / І. Я. Харченко // Будівництво України. – 2000. – № 6. – С. 18-20.
90. Химические и минеральные добавки в бетон / под ред. А. В. Ушерова-Маршака. – Харьков : Колорит, 2005. – 280 с.
91. Чернышов Е. М. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) / Е. М. Чернышов, Д. Н. Коротких // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2008. – № 5. – С 30-32.
92. Чарнецки Л. Будущее бетона / Л. Чарнецки, В. Курдовски // IX Міжнар. наук.-практ. конф. – Запоріжжя, 2007. – С. 13–21.

93. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У. Д. Марущак, Б. Г. Русин, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // Будівельні матеріали і вироби. – 2015. – № 3. – С. 36–39.
94. Шейнич Л. А. Процессы самоорганизации структуры строительных композитов / Л. А. Шейнич, Е. К. Пушкарева. – К. : Гамма-принт, 2009. – 153 с.
95. Штарк Й. Цемент и известь / Й. Штарк, Б. Вихт : [пер. с нем. А. Тулаганова; под ред. П. Кривенко]. – К. : Оранта, 2008. – 480 с.
96. Щелочные цементы : монография / П. В. Кривенко, Р. Ф. Рунова, М. А. Саницкий, И. И. Руденко. – К. : Основа, 2015. – 448 с.
97. Экономичность использования и влияние наноразмерных частиц на свойства легких высокопрочных бетонов / А. В. Фролов, Л. И. Чумадова, А. В. Черкашин, Л. И. Акимов // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2014. – № 4 (19). – С. 51-61.
98. Arteaga-Arcos J. C. High-energy ball mill parameters used to obtain ultrafine Portland cement at laboratory level / Arteaga-Arcos J. C., Chimal-Valencia O. A., Delgado-Hernandez D. J. // ACI Mater Journal. – 2011. – 108(4). – P. 371–377.
99. Ashani H. R. Role of Nanotechnology in Concrete a Cement Based Material: A Critical Review on Mechanical Properties and Environmental Impact / Ashani H. R., Parikh S. P., Markna J. H. // International Journal of Nanoscience and Nanoengineering. – 2015. – N. 2(5). – P. 32–35.
100. Bhuvaneshwari B. Iyer Nanoscience to Nanotechnology for Civil Engineering – Proof of Concepts / Bhuvaneshwari B., Saptarshi Sasmal, Nagesh R. // Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment and Biomedicine. – 2011 – P. 230–235.
101. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński // Opole : Wyd. Górażdże Cement, HEIDELBERGCEMENT Group, 2002. – 190 s.

102. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete / G. Quercia, A. Lazaro, J. W. Geus, H. J. H. Brouwers // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – № 44. – P. 77-92.
103. Chatterjee A. K. Chemistry and engineering of the clinkerization process. Incremental advances and lack of breakthroughs / A. K. Chatterjee // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 41. – Issue 7. – P. 624–641.
104. Collepari M. Recent Developments in Superplasticizers / M. Collepari, M. Valente // *The 8th International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. – Sorrento, 2006. – P. 1-14.
105. Colloidal chemistry examination of the steric effect of polycarboxylate superplasticizers / J. Plank, D. Vlad, A. Brandl [et al.] // *Cement international*. – 2005. – № 2. – P. 100-110.
106. Czarnecki L. Tendencje kształtujące przyszłość betonu / L. Czarnecki, W. Kurdowski // *Konferencja „Dni Betonu”*. – Wisła, 2006. – S. 3-18.
107. Diamond S. Densified silica fume: particle size and dispersion in concrete / S. Diamond, S. Sahu // *Materials and Structures*. – 2006. – Vol. 39. – № 9. – P. 849-859.
108. Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar / Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K. [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2014. – № 66. – P. 418-421.
109. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PEC compatibility with silica flume / Plank J. Schroefl C., Gruber M. [et al.] // *Journal of Advanced Concrete Technology*. – 2009. – Vol. 7. – № 1. – P. 5-12.
110. Effects of Amorphous calcium aluminate/anhydrite addition on the hydration reaction of ordinary Portland cement / Mori T., Higichi T., Moroika M., Hori A. // *IBAUSIL 17. Internationale Baustofftagung*. Bauhaus. Universitat Weimar, Bundesrepublik. – 2009. – Band 1. – P. 0325–0334.

111. Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar / Hou P., Kawashima S., Wang K. [et al.] // *Cement Concrete Composites*. – 2013. – 35(1). – P. 12–22.
112. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity / Habert G., Choupay N., Montel J.M. [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – № 38. – P. 963–975.
113. Experimental study on the development of compressive strength of early concrete age using calcium-based hardening accelerator and high early strength cement / Tae-Beom Min [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 64. – P. 208–214.
114. Felekoğlu B. Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizer on workability retention of self-compacting concrete / B. Felekoğlu, H. Sarikahya // *Construction and Building Material*. – 2008. – Vol. 22. – № 9. – P. 1972–1980.
115. Giergiczny E. Influence of siliceous fly ash variable quality on the properties of cement-fly ash composites / E. Giergiczny, Z. Giergiczny // *Cement-Wapno-Beton*. – 2010. – № 3. – P. 157–163.
116. Hajok D. Gdy liczy się jakość i szybkość wiązania. *Polski cement* / D/ Hajok // *Budownictwo, technologie, architektura*. – 2011. – № 3 (55). – S. 42–43.
117. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and pore structure of hardened cement / Sakai E., Kasuga T., Sugiyama T. [at el.] // *Cement and Concrete Research*. – 2006. – Vol. 36. - № 11. – P. 2049–2053.
118. Jasiczak J. *Betony ultrawysokowartosciowe. Wlasciwosci, technologie, zastosowania* / J. Jasiczak, A. Wdowska, T. Rudnicki *Krakow : SPC, 2008. 157 s.*
119. Kanchanason V. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement / V.Kanchanason, J. Plank 19 // *Internationale Baustofftagung*. – 2015. – Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 1. – P. 759–766.
120. Kaprielov S. Characteristics of the structure and properties of high-strength concrete, containing multicomponent modifiers including silica fume, fly ash

- and metakaolin / S. Kaprielov, A. Sheynfeld, H. Kardumian // 16 International Baustofftagung (IBAUSIL). – Weimar, 2006. – Band 2. – P. 77-84.
121. Kavalerova E. S. Alkali-activated cement production and “Best available techniques” / E. S. Kavalerova // 17 IBAUSIL. – Weimar, 2009. – Tagungsband 1. – P. 469-474.
122. Korpa A. Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives / Korpa A., Kowald T., Trettin R. // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38. – № 7. – P. 955–962.
123. Krivenko P. Alkaline Cements, Concretes and Structures: 50 Years of Theory and Practice. Alkali Activated Materials / P. Krivenko // Research, Production, Utilization. – Prague (Czech R.), 2007. – P. 313–347.
124. Kurdowski W. Chemistry of cement and concrete / W. Kurdowski. – Warszawa : Scientific Publishing PWN, 2010. – 728 p.
125. Land G., The Acceleration of the Hydration of Cements with and without supplementary cementitious materials by C-S-H seeds / G. Land, D. Stephan // 19 Internationale Baustofftagung. – 16-18 September, 2015. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 2. – P. 1011-1017.
126. Land G. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement / G. Land, D. Stephan // Journal of Material Science. – 2011. – № 47(2). – P. 1011–1017.
127. Lagier F. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin / F. Lagier, K. E. Kurtis // Cement and Concrete Research. – 2007. – № 37. – P. 1411–1417.
128. Lerch K. Superpucolana – wysokosprawny dodatek pucolanowy / K. Lerch, J. Zygadlewicz // XIX Międzynarodowa Konferencja Popioly z energetyki, 24 - 26 października. – Sopot, 2012. – S. 57-67.
129. Lothenbach B. Supplementary cementitious materials / B. Lothenbach, K. Scrivener, R. D. Hooton // Cement and Concrete Research. – № 41. – Vol. 3. – 2011. – P. 217-229.

130. Ludwig H.-M. Future cements and their properties / H.-M. Ludwig // *Cement International*. Verlag Bau + Technik GmbH. – 2012. – № 4. – P. 81-89.
131. Marushchak U. D. Rapid hardening modified concretes / U. D. Marushchak, B. G. Rusyn, T. A. Mazurak // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва*. – Львів, 2014. - № 781. – С. 121–124.
132. Mazurak T. Complex chemical admixtures for rapid hardening Portland cement compositions / T. Mazurak, I. Kirakevych // *Geodesy, Architecture & Construction: Proceedings of the 5th International Conference of Young Scientists GAC-2013*. – Lviv, 2013. – P. 84–85.
133. Mehta P. K. High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete for Sustainable Development. *Sustainable Development and Concrete Technology* / P. K. Mehta. – Beijing (Chine), 2004. – P. 3–13.
134. Middendorf B. Macro-Micro-Nano – Nanotechnology for Development of binder and concrete / B. Middendorf // *BFT*. – 2005. – № 2. – P. 16–17.
135. Middendorf B. Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials. B. Middendorf, N. B. Singh // *Cement international*. – 2006. – № 4. – P. 80-86.
136. Modification of cement-based materials with nanoparticles / Kawashima S., Hou P., Corr D. J., Shah S. P. // *Cement & Concrete Composites*. – 2013. – № 36, 2. – P. 8–15.
137. Mondal P. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials / Mondal P., Shah S. P., Marks L. // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – № 37. – P. 1440–1444.
138. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // *Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa*. – 2016. – № 2(18). – P. 61–66.
139. Nanotechnological improvement of structural materials – impact on material performance and structural design / Schmidt M., Amrhein K., Braun T. [et al.] // *Cement Concrete Composites*. – 2013. – № 36. – P. 3–7.

140. Neville A. M. Properties of concrete / A. M. Neville. – Kraków : Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2012. – 931 p.
141. Plank J. Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future? / J. Plank // 19 Internationale Baustofftagung. – 16-18 September, 2015. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 2. – P. 11–17.
142. Pushkarova K. Using of untreated carbon nanotubes in cement composition / Pushkarova K., Sukhanevych M., Marsikh A. // Materials Science Forum. – Brno, Czech Republic, 2016. – Vol. 865. – P. 6–11.
143. Quercia G. Water demand of amorphous nano-silica and their impact on the workability of cement paste / Quercia G., Brouwers H. J. H., Hüsken G. // Cement and Concrete Research. – 2012. – № 42. – P. 344-357.
144. Rapid-hardening cements with addition of anhydrite-lime sinters / Malolepshy J., Kotwica L., Konyk Z., Zak R. // Cement-Wapno-Beton. – 2014. – №1. – P. 40–45.
145. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / Sanytsky M., Marushchak U., Rusyn B., Mazurak T. // XV International Scientific Conference «Current issues of civil and environmental engineering and architecture». – Rzeszów – Lviv – Kosice, 2015. – P. 74-75.
146. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 6/6. – P. 50-57.
147. Sanytsky M. Concrete based on modified cementitious systems with fine ground cementitious systems with fine ground mineral additives / M. Sanytsky // Proceedings of the 4th International Conference : Non-Traditional Cement and Concrete, June 27-30, 2011. – P. 85-92.
148. Sanytsky M. High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials / Sanytsky M., Rusyn B., Marushchak U. // 19 Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. – 16-18 September, 2015. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Band 2. – P. 1051–1058.

149. Scrivener K. L. Hydration of cementitious materials, present and future / Scrivener K. L., Nonat A. // *Cement and Concrete Research*. – Vol. 41. – Issue 7. – 2011. – P. 651-665.
150. Shi C. Alkali-Activated Cements and Concretes. / C. Shi, P. V. Krivenko, D. Roy. – Abingdon : Taylor & Francis, 2006. – 376 p.
151. Snelson D. G., Wild S., O'Farrell M. Heat of hydration of Portland cement-metakaolin-fly ash (PC-MK-PFA) blends / Snelson D. G., Wild S., O'Farrell M. // *Cement and Concrete Research*. - 2008. – № 38. – P. 832-840.
152. Significance of Nanotechnology in Construction Engineering / Ashwani K. Rana, Shashi B. Rana, A. Kumari, V. Kiran // *International Journal of Recent Trends in Engineering*. – Vol. 1. № 4. – 2009. – P. 46–48.
153. Stark J. Nano and microstructure of Portland cement paste / J. Stark, B. Möser // *International workshop*. – Essen (Germany), 2002. – P. 15-25.
154. Szwabowski J. Technologia betonu samozagęszczalnego / J. Szwabowski, J. Gołaszewski. – Kraków : SPC, 2010. – 160 s.
155. Trettin R. Nanotubes for high performance concrete / R. Trettin // *BFT*. – 2005. – № 2. – P. 20-21.
156. Zdeb T. Aktywność pucolanowa mączek kwarcowych jako składnika betonów z proszkami reaktywnymi / T. Zdeb // *Cement Wapno Beton*. – 2007. – № 1. – S. 34-39.
157. Zhang J. The transition from macro-multiple cracking to micromultiple cracking in cementitious composites / J. Zhang, B. Leng // *Tsinghua Science and Technology*. – 2008. – №13(5). – P. 669-673.

Додатки

Додаток А

ДКПП 23.51.12

УКНД 91.100.10



ЗАТВЕРДЖУЮ

Професор з наукової роботи
 Національного університету
 "Львівська політехніка"

_____ Н.І. Чухрай

**НАНОМОДИФІКОВАНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИЦІЇ З
 ВИСОКОЮ РАННЬОЮ МІЦНІСТЮ**

Технічні умови

ТУ У 23.5-02071010-172:2017

(проект)

Без обмеження терміну дії

РОЗРОБЛЕНО:

Завідувач кафедри будівельне виробництво
 д. т. н., проф.

_____ Саницький М.А.

Відповідальний виконавець

к.т.н., доц. кафедри будівельне виробництво

_____ Марушак У.Д.

Виконавець


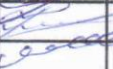

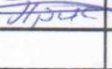
асистент кафедри будівельне виробництво

_____ Мазурак Т.А.

2017

ЗМІСТ

10.Сфера застосування.....	3
11.Нормативні посилання.....	3
12.Терміни понять та визначення.....	5
13.Технічні вимоги.....	6
14.Вимоги безпеки та охорони довкілля.....	8
15.Правила приймання.....	9
16.Методи випробувань.....	9
17.Пакування, маркування, транспортування і зберігання.....	10
18.Гарантії виготовлювача.....	10
Аркуш обліку змін.....	11

					ТУ У 23.5-02071010-172:2017					
Зм	Арк	№ документа	Підпис	Дата	Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю					
Розроб		Мазурак						Літ	Аркуш	Аркушів
		Марущак							2	11
Перев		Саницький						НУ «Львівська політехніка»		
Н контр		Приставський								
Затв										

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови поширюються на наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю (далі – наномодифіковані композиції), що виготовляються на основі портландцементу ДСТУ Б EN 197-1:2008 СЕМ І-42,5 з ультрадисперсними мінеральними добавками (мікрокремнезем, метакаолін), та добавками-модифікаторами, т. ч. нанодисперсними (пластифікуючі, прискорюючі), призначені для швидкотверднучих бетонів збірних залізобетонних конструкцій з підвищеною відпускнуою міцністю та з застосуванням короткочасного пропарювання, а також для монолітних конструкцій за необхідності скорочення термінів оборотності опалубки, зменшення витрат цементу, бетонування у зимових умовах, при ремонтних та аварійно-відновлювальних роботах. Вимоги щодо безпечності продукції для здоров'я і життя населення та охорони довкілля викладені в розділі 5.

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 3835-98 (ГОСТ 28507-99) Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від механічного діяння. Технічні умови

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 ССБП. Системи вентиляційні. Загальні вимоги

ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-112-2002 Цементи. Загальні технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-124-2004 Будівельні матеріали. Цемент для будівельних розчинів. Технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-126-2006 Будівельні матеріали. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-128:2006 Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-171:2008 Будівельні матеріали. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови (EN 934-2:2008, NEQ)

ДСТУ Б В.2.7-185:2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму

ДСТУ Б В.2.7-186:2009 Цементи. Метод визначення водовідділення

ДСТУ Б В.2.7-187-2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск

ДСТУ Б В.2.7-202:2009 Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу

ДСТУ Б В.2.7-239:2010 Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ)

ДСТУ Б В.2.7-274:2011 (ГОСТ 24640-91, MOD). Добавки для цементів. Класифікація

ДСТУ Б В.2.7-281:2011 Цементи. Класифікація

ДСТУ Б EN 196-1:2007. Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності (EN 196-1:2005, IDT)

ДСТУ Б EN 196-2:2008. Методи випробування цементу. Частина 2. Хімічний аналіз цементу (EN 196-2:2005, IDT)

ДСТУ Б EN 196-3:2007. Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2005)

ДСТУ Б EN 196-6:2007. Методи випробування цементу. Частина 6. Визначення тонкості помолу (EN 196-6:1989, IDT)

ДСТУ Б EN 197-1:2008 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів

ДСТУ ГОСТ 12.4.041:2006 Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги

ДБН А.3.2-2-2009 Система стандартів безпеки праці. Охорона праці і промислова безпека у будівництві. Основні положення

ДБН В.1.4-1.01-97 Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні

ДБН В.1.4-2.01-97 Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Радіаційний контроль будівельних матеріалів та об'єктів будівництва

ДБН В.25-28-2006 Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення

ДБН Г.1-4-95. Правила перевезення, складування та зберігання матеріалів, виробів, конструкцій і устаткування в будівництві

ДСН 3.3.6.042-99 Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень

ДСП 201-97 Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць від забруднення хімічними та біологічними речовинами

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (ССБП. Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря виробничої зони)

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація та загальні вимоги безпеки)

ГОСТ 12.3.009-76 ССБТ. Работы погрузочно-разгрузочные. Общие требования безопасности (ССБП. Роботи завантажувально-розвантажувальні. Загальні вимоги безпеки)

ГОСТ 12.4.010-75 ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия (ССБП. Засоби індивідуального захисту. Рукавиці спеціальні. Технічні умови)

ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация (ССБП. Засоби захисту працюючих. Загальні вимоги та класифікація)

ГОСТ 12.4.013-85 ССБТ. Очки защитные. Общие технические условия (ССБП. Окуляри захисні. Загальні технічні умови)

ГОСТ 12.4.028-76 ССБТ. Респираторы ШБ-1 "Лепесток". Технические условия (ССБП. Респіратори ШБ-1 "Лепесток". Технічні умови)

ГОСТ 12.4.034-2001 ССБТ. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка (ССБП. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація і маркування)

ГОСТ 12.4.068-79 ССБТ. Средства индивидуальной защиты дерматологические. Классификация и общие требования (ССБП. Засоби індивідуального захисту дерматологічні. Класифікація і загальні вимоги)

ГОСТ 14922-77 Аэросил. Технические условия (Аеросил. Технічні вимоги)

ГОСТ 21458-75 Сульфат натрия кристаллизационный. Технические условия (Сульфат натрію кристалізаційний. Технічні умови)

ГОСТ 27574-87 Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия (Костюми жіночі для захисту від загальних виробничих забруднень і механічних впливів. Технічні умови)

ГОСТ 27575-87 Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия (Костюми чоловічі для захисту від загальних виробничих забруднень і механічних впливів. Технічні умови)

СанПиН 4630-88 Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения (Санітарні правила і норми охорони поверхневих вод від забруднення)

СанПиН 42-128-4690-88 Санитарные правила содержания территорий населенных мест (Санітарні правила утримання територій населених місць)

3. ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

У цих технічних умовах використано терміни, установлені в ДСТУ Б В.2.7-112, ДСТУ Б В.2.7-46, ДСТУ Б В.2.7-218: портландцемент, цемент з високою ранньою міцністю (швидкотверднучий), речовинний склад, активна мінеральна добавка, стандартна міцність, рання міцність, клас за міцністю, будівельно-технічні властивості; ДСТУ Б В.2.7-126-2000: добавка-модифікатор; ДСТУ Б В.2.7-274: пластифікатор, прискорювач тверднення.

Нижче подано терміни та визначення понять, додатково використані в цих технічних умовах.

Ультрадисперсні добавки – активні мінеральні добавки, що містять частинки розміром менше 1 мкм.

Нанодисперсні добавки – матеріали, що містять структурні елементи, розміри яких хоч би в одному вимірі не перевищують 100 нм, і характеризуються якісно новими функціональними і експлуатаційними властивостями.

4. ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

4.1. Загальні положення

4.1.1. Наномодифіковані композиції повинні виготовлятися в процесі сумісного помелу або змішування компонентів відповідно до вимог цих технічних умов і технологічними регламентами виробництва, затвердженими у встановленому порядку.

4.1.2. Для виробництва наномодифікованих композицій використовують портландцемент, ультрадисперсні мінеральні добавки та добавки-модифікатори, в т.ч. нанодисперсні, що регулюють властивості портландцементних композицій.

4.2. Вимоги до компонентів та добавок

4.2.1. Матеріали, що використовують при виготовленні наномодифікованих композицій, повинні відповідати діючим стандартам. Сумарна питома активність природних радіонуклідів у матеріалах, що застосовуються, не повинна перевищувати встановленої ДБН В 1.4–1.01 для відповідного виду будівництва.

4.2.2. Для виготовлення наномодифікованих композицій застосовують:

- портландцемент ДСТУ Б EN 197-1 СЕМ І–42,5;
 - золу-винесення згідно з ДСТУ Б В 2.7-128;
 - метакаолін згідно з ТУ У В.2.7-16403272.005, ДСТУ Б В 2.7-128;
 - мікрокремнезем згідно з ТУ 5743-048-02495332, ДСТУ Б В 2.7-128.
- Добавки-модифікатори:

- прискорювач тверднення X-seed згідно з ДСТУ Б В.2.7-171;
- прискорювач тверднення натрію сульфат згідно з ТУ 2141-028-00204854 або ГОСТ 21458.
- аеросил А-380 згідно з ГОСТ 14922;
- суперпластифікатор на основі полікарбоксилатного ефіру згідно з ДСТУ Б В.2.7-171.

4.2.3. Дозування всіх складників при виготовленні наномодифікованих композицій ведеться за масою.

4.3. Класифікація і позначення

4.3.1. За речовинним складом наномодифіковані композиції відносяться до II типу портландцементів з добавками СЕМ II згідно з ДСТУ Б EN 197-1, вид яких залежить від використаних добавок та їх кількості.

Таблиця 1 – Склади наномодифікованих композицій

Позначення наномодифікованої композиції	Основна добавка		Добавки-модифікатори, % за масою
	Тип	Вміст, % за масою	
СЕМ II/A-Q	метакаолін (Q)	5–10	0,5–3,0
СЕМ II/A-D	мікрокремнезем (D)	5–10	0,5–3,0
СЕМ II/A-M	метакаолін (Q), мікрокремнезем (D), зола-винесення (V)	5–10	0,5–3,0

4.3.2. За стандартною міцністю з нормуванням ранньої міцності при стиску у віці 2 діб наномодифіковані композиції поділяють на класи позначенням високої ранньої міцності 42,5 R; 52,5 R.

4.3.3. Умовне позначення наномодифікованих пластифікованих портландцементних композицій з високою ранньою міцністю повинне включати позначення згідно з таблицею 1, клас за міцністю згідно з 4.3.2, позначення пластифікованої – ПЛ, номер цих технічних умов:

СЕМ II/A-Q 42,5 R-ПЛ ТУ У 23.5-02071010-172:2017

СЕМ II/A-D 42,5 R-ПЛ ТУ У 23.5-02071010-172:2017

СЕМ II/A-M (Q, D) 42,5 R-ПЛ ТУ У 23.5-02071010-172:2017

4.4. Вимоги до наномодифікованих композицій

4.4.1. Сумарна масова частка мінеральних добавок в наномодифікованих композиціях не повинна перевищувати 10 % маси портландцементу.

4.4.2. Для модифікування портландцементу вводяться добавки-модифікатори (пластифікуючі поверхнево-активні речовини та прискорювачі тверднення, в т.ч. нанодисперсні) в кількості не більше 3 % від маси цементу.

4.4.3. Фізико-механічні характеристики наномодифікованих портландцементних композицій повинні відповідати вимогам, наведеним у таблиці 2.

4.4.4. Наномодифіковані композиції повинні витримувати випробування на рівномірність зміни об'єму кип'ятінням у воді зразків цементного тіста. При визначенні рівномірності зміни об'єму згідно ДСТУ Б EN 196-3 розширення наномодифікованих композицій не повинно перевищувати 10 мм.

Таблиця 2 – Фізико-механічні вимоги

Клас за міцністю композиції	Міцність при стиску, МПа, у віці		Початок тужавлення, хв	Рівномірність зміни об'єму, мм
	Рання міцність	Стандартна міцність		
	2 доби	28 діб		
42,5 R	$\geq 20,0$	$\geq 42,5$ $\leq 62,5$	≥ 60	≤ 10
52,5 R	$\geq 30,0$	$\geq 52,5$ -	≥ 45	

4.4.5. За показниками втрати маси при прожарюванні, нерозчинного залишку, вмісту хлорид-іонів, вмісту сульфур триоксиду наномодифіковані композиції повинні відповідати вимогам ДСТУ Б EN 197-1.

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

5. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ

5.1. Наномодифіковані композиції є пожежовибухобезпечними, не утворюють токсичних сполук в повітряному середовищі та стічних водах в присутності інших речовин та матеріалів. В стічних водах дають слаболужну реакцію.

5.2. Наномодифіковані композиції відносяться до IV класу небезпечності згідно з класифікацією за ГОСТ 12.1.007. Цементний пил виявляє фіброгенну і шкіроподразнюючу дію.

5.3. У виробничих приміщеннях вміст цементного пилу не повинен перевищувати 6 мг/м^3 . Середньозмінний вміст пилу не повинен перевищувати величину гранично допустимої концентрації (ГДК). Періодичність контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони повинна відповідати вимогам ГОСТ 12.1.005.

5.4. Наномодифіковані композиції 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.

5.5. Працюючі повинні застосовувати засоби індивідуального захисту згідно з ДСТУ ГОСТ 12.4.041, спецодяг згідно з ГОСТ 27574 та ГОСТ 27575,

спецвзуття – ДСТУ 3835, захисні окуляри – ГОСТ 12.4.013, засоби захисту органів дихання – ГОСТ 12.4.028 і ГОСТ 12.4.034.

5.6. Параметри мікроклімату виробничих приміщень повинні відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042.

5.7. Виробничі приміщення повинні бути обладнані системами припливно-витяжної вентиляції, аспірації та опалення, елеватори і шнекові транспортери загерметизовані згідно з ДСТУ Б А.3.2-12, освітлення – згідно з ДБН В.25-28.

5.8. Вантажно-розвантажувальні роботи повинні здійснюватись відповідно до 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.

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

5.10. Охорона ґрунту і поверхневих вод від забруднення промисловими відходами повинна здійснюватись відповідно до СанПіН 4630 та СанПіН 4690.

6. ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

6.1. Приймання наномодифікованих композицій проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-112 виготовлювачем за результатом технічного контролю на виробництві.

6.2. Виготовлювач забезпечує проведення контролю всіх властивостей наномодифікованих композицій, що гарантуються, у визначені терміни і у встановлених обсягах за стандартними методиками.

6.3. Приймально-здавальні випробування включають випробування кожної партії наномодифікованих композицій за всіма показниками якості з мінімальною періодичністю згідно з ДСТУ Б В.2.7-46. Партією вважають кількість наномодифікованої композиції одного складу, виготовлену з одних вихідних матеріалів на одному технологічному обладнанні протягом однієї зміни.

6.4. Кожна партія наномодифікованих композицій (або частина її, що відвантажується одному споживачу) супроводжується документом про якість, в якому вказують:

- найменування і призначення продукції;
- найменування підприємства-виробника та його адресу;
- номер і дату видачі документа;
- дату виготовлення (число, місяць, рік);

- номер партії;
- масу нетто партії, що відвантажується, кг;
- запис про відповідність результатів приймально-здавальних випробувань;
- штамп служби технічного контролю (підпис представника підрозділу підприємства-виробника, який відповідає за технічний контроль).

7. МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

7.1. Визначення фізико-механічних властивостей наномодифікованих композицій проводять згідно з ДСТУ EN 196-1, ДСТУ EN 196-3, ДСТУ EN 196-6, ДСТУ Б В.2.7-185.

7.2. Хімічний аналіз наномодифікованих композицій здійснюють за ДСТУ Б В.2.7-202 та ДСТУ Б EN 196-2.

7.3. Будівельно-технічні властивості наномодифікованих композицій визначають:

- водовідділення згідно з ДСТУ Б В.2.7-186;
 - водоутримання згідно з ДСТУ Б В.2.7-124;
 - тепловиділення згідно з чинною нормативно-технічною документацією;
 - розшарування згідно з ДСТУ Б В.2.7-239;
 - деформації усадки і набухання згідно з чинною нормативно-технічною документацією;
 - морозостійкість згідно з чинною нормативно-технічною документацією на зразках, виготовлених та випробуваних на міцність згідно з ДСТУ Б В.2.7-187;
 - тріщиностійкість та корозійну стійкість згідно з чинною нормативно-технічною документацією.

8. ПАКУВАННЯ, МАРКУВАННЯ, ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ

8.1. Пакування наномодифікованих композицій здійснюють згідно з ДСТУ Б В.2.7-112.

8.2. Маркування наномодифікованих композицій в мішках виконують на лицевій стороні мішка відповідно до ДСТУ Б EN 197-1 зеленим кольором згідно з ДСТУ Б В.2.7-281.

8.3. Транспортування і зберігання наномодифікованих композицій проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-112 з урахуванням ДБН Г.1-4. При

завантаженні, транспортуванні і розвантаженні повинні бути прийняті заходи захисту від механічних пошкоджень.

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

9. ГАРАНТІЇ ВИГОТОВЛЮВАЧА

9.1. Підприємство-виробник гарантує відповідність наномодифікованих композицій всім вимогам цих 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 споживачем, але не більше 45 діб після відвантаження.

9.2. 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”
Директор ПП “Промтехімпекс”
Мишунівський Р.І.



А К Т

про впровадження результатів дисертації на
здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Мазурак Тараса Андрійовича

Ми, нижче підписані представник ПП «Промтехімпекс» виконроб Мних Р.П та представники Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., професор Саницький М.А., аспірант Мазурак Т.А., склали даний акт про те, що у період з серпня по жовтень 2015 року проведено монолітне бетонування несучих залізобетонних конструкцій першого поверху складу для зберігання готової продукції ПАТ «Галка» по вул. Східна у м. Львові.

Монолітне бетонування проходило при середньодобовій температурі 18-20⁰С із використанням портландцементу ПЦ І-500-Н ВАТ «Івано-Франківськцемент» з віброущільненням та подачею суміші в робоче місце бетононасосом

Загальний обсяг вкладеного бетону складав 47, 8 м³.

Використання портландцементів з комплексними полімінеральними модифікаторами для монолітного будівництва забезпечили необхідну рухливість бетонної суміші (Р4) та дозволили вкладати її бетононасосом.

Прискорений набір ранньої міцності модифікованими бетонами дозволило скоротити терміни витримування бетону в опалубці, що збільшило її оборотність та підвищило темпи будівництва

Застосування модифікованих портландцементів у складі бетонів дозволило забезпечити виготовлення і вкладання бетону заданого класу при зниженому вмісті в'язучого і підвищити оборотність опалубки.

Акт підписали

Виконроб ПП «Промтехімпекс»

Професор НУ «Львівська політехніка»

Аспірант НУ «Львівська політехніка»

Мних Р.П

Саницький М.А.

Мазурак Т.А.

Додаток В

”ЗАТВЕРДЖУЮ”
 Директор ІІП “Промтехімпекс”
Мишулівський Р.І.

РОЗРАХУНОК

економічної ефективності від впровадження дослідної партії важкого бетону
 на основі портландцементу з комплексними модифікаторами

Виявлення, призначення та область застосування нової техніки.

Запропонована технологія базується на використанні портландцементів з комплексними модифікаторами на основі полі мінеральних компонентів, полікарбоксилатів і високорозчинних електролітів як прискорювачів тверднення - натрію тіосульфату та роданіду. Застосування портландцементів з комплексними модифікаторами при порційному введенні до бетонних сумішей дозволяє вкладати їх бетононасосом, що забезпечує вищу продуктивність праці, суттєво скорочує терміни виробництва та покращує якість будівництва.

Область застосування даної технології поширюється на монолітне та каркасно-монолітне будівництво, також на виготовлення з/б виробів безпропарочною технологією, спеціальні високоміцні бетони для різного роду агресивних середовищ.

Вибір базового варіанту.

В якості базового варіанту прийнята технологія вкладання бетонної суміші на портландцементі ПЦ І-500-Н ВАТ “Івано-Франківськцемент” з віброущільненням та попередньою подачею її на об’єкт бетононасосом.

Розрахунок економічного ефекту.

Розрахунок економічної ефективності проводили за допомогою програмного комплексу АВК-5.

Оцінка економічної ефективності використання портландцементів, з комплексними модифікаторами при виготовленні і вкладанні високорухливих бетонних сумішей бетононасосом проводилась з врахуванням зниження трудомісткості та вартості робіт (див. таблицю 1)

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

де E - економічний ефект від впровадження нової технології; C_1 і C_2 - собівартість одиниці продукції виготовленої за базовою та новою технологією; A - об'єм випуску продукції, що виготовляється за новою технологією в розрахунковий період, м³.

Таблиця 1

Розрахунок економічної ефективності використання бетонів

№	Найменування показника	Вартість базового складу			Вартість модифікованого складу		
		на 1 м ³ бетону	На 1 поверх		на 1 м ³ бетону	На 1 поверх	
			Обсяг, м ³	Вартість, грн		Обсяг, м ³	Вартість, грн
1	Приготування та доставка важкого бетону класу C25/30	1254	47.8	59 941	1359	47.8	64 960
2	Роботи по вкладанню бетону монолітного безбалкового перекриття товщиною 140 мм	87.2	35	3 051	87,2	35	3 051
	Оренда обладнання для монолітної плити (опалубка, електропідігрів, утеплені мати)	5.5 грн/м ² за добу	$\frac{250}{12}$ діб	16 500	5.5 грн/м ² за добу	$\frac{250}{4}$ до би	5 500
3	Роботи по вкладанню бетону вертикальних монолітних конструкцій (стіни, колони, шахти)	172	12	2065	172	12	2065
	Оренда обладнання для монолітних вертикальних конструкцій (опалубка, електропідігрів, утеплені)	25 грн/м ² за добу	$\frac{40}{12}$ діб	12 000	25 грн/м ² за добу	$\frac{40}{4}$ до би	4 000
4	Сумарна кошторисна вартість будівельних робіт	1957,3	47,8	93557	1664,8	47,8	79576
Економічний ефект на 1 м ³ бетону $E_1 = 1957,3 - 1664,8 = 292,5$ грн. Загальний економічний ефект на 47,8 м ³ бетону $E_{\text{заг}} = 13981$ грн.							

На основі ринкових цін та витрат основних компонентів та трудомісткості

вкладання бетону приведено розрахунок статей витрат та собівартості 1 м^3 та на 1 поверх ($47,8 \text{ м}^3$) звичайного товарного і модифікованого бетонів, відповідно: $E_1=292,5$ грн.; $E_{\text{заг}}=13,98$ тис. грн.

Отже, використання портландцементів з комплексними полі мінеральними модифікаторами для монолітного будівництва забезпечує необхідну рухливість бетонної суміші та дозволяє вкладати її бетононасосом, що забезпечує економічний ефект від впровадження розробки на ПП «Промтехімпекс» 292,5 грн. на 1 м^3 важкого бетону. Економічний ефект від впровадження при випуску $47,8 \text{ м}^3$ бетону з модифікатором складає в порівнянні з портландцементом без додатків -13,98 тис. грн. в цінах на ІV квартал 2015 р.

Розрахунок підписали від ПП «Промтехімпекс»

Виконроб ПП «Промтехімпекс»


Мних Р.П

Від Національного університету «Львівська політехніка»

д.т.н., професор


Саницький М.А.

Аспірант


Мазурак Т.А.

Таблиця 2

Локальний кошторис на виконання монолітного перекриття із звичайного бетону

Замовник (назва організації)									
Підрядник (назва організації)									
ДОГОВІРНА ЦІНА									
на будівництво Влаштування монолітного перекриття , що здійснюється в 2015 році									
Вид договірної ціни: динамічна.									
Визначена згідно з ДСТУ Б Д.1.1-1-2013									
Складена в поточних цінах станом на 21 листопада 2015 р.									
№ з / п	Найменування робіт і витрат	Обґрунтування (шифр і № позиції нормативу)	Одиниця виміру	Кількість	Поточна ціна одиниці виміру, грн.			Виконано робіт (витрати), грн.	Витрати
					Всього	у тому числі			Витрати
						Заробітна плата	Експлуатація машин та механізмів		
							у тому числі	Витрати	
							Заробітна плата	Експлуатація машин та механізмів	робітників, що обслуговують машини, на обсяг робіт, люд.-год.
							у тому числі	Заробітна плата	машиністів
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<u>Локальний кошторис 2-1-1 на Монолітне перекриття Розділ 1. Бетон звичайний</u>								
1	Укладання бетонної суміші в конструкції бетононасосами. Перекриття безбалочні при площі між осями колон, м2, до 10	ЕД6-66-16	100м3	0,35	8716,04	3897,40	<u>4805,90</u> 2779,15	3051	<u>45,5</u> 23,87
2	Суміші бетонні готові важкі, клас бетону В25	С1424-11615 варіант 2	м3	35,7	1254,00	-	- -	44768	- -

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	250м2х5,5гр/м2х12днів=16500грн Оренда опалубки	C123-51-P варіант 1	м2	250	66,00	-	-	16500	-
	Разом по розділу будівельні роботи, грн.							64319	208,11
								64319	45,5
									23,87
	Разом за локальним кошторисом: будівельні роботи, грн.							64319	208,11
								64319	45,5
									23,87
№ п/п	Обґрунтування	Найменування витрат				Вартість, тис. грн.			
						всього	у тому числі: будівельних робіт	інших витрат	
1		Прямі витрати (вартості - з "Підсумкової відомості ресурсів") в тому числі				64,318	64,318	-	
	Розрахунок N1	Заробітна плата				1,364	1,364	-	
	Розрахунок N2	Вартість матеріальних ресурсів				61,272	61,272	-	
	Розрахунок N3	Вартість експлуатації будівельних машин і механізмів				1,682	1,682	-	
2	Розрахунок N4	Загальновиробничі витрати				0,915	0,915	-	
3	Розрахунок N5	Витрати на зведення (пристосування) та розбирання титульних тимчасових будівель і споруд				-	-	-	
4	Розрахунок N6	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у зимовий період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у зимовий період)				-	-	-	
5	Розрахунок N7	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у літній період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у літній період)				-	-	-	
6	Розрахунок N8	Інші супутні витрати				-	-	-	
		Разом				65,233	65,233	-	
7	Розрахунок N9	Прибуток				0,278	0,278	-	
8	Розрахунок N10	Кошти на покриття адміністративних витрат будівельно-монтажних організацій				0,111	-	0,111	
9	Розрахунок N11	Кошти на покриття ризику				-	-	-	
10	Розрахунок N12	Кошти на покриття додаткових витрат, пов'язаних з інфляційними процесами				-	-	-	
		Разом (пп. 1-10)				65,622	65,511	0,111	
11	Розрахунок N13	Податки, збори, обов'язкові платежі, встановлені чинним законодавством і не враховані складовими вартості будівництва (крім ПДВ)				-	-	-	
		Разом договірна ціна крім ПДВ				65,622	65,511	0,111	
12		Податок на додану вартість				13,1244	-	13,1244	
		Всього договірна ціна				78,7464			

Таблиця 3

Локальний кошторис на виконання монолітного перекриття із модифікованого бетону

ДОГОВІРНА ЦІНА

на будівництво **Влаштування монолітного перекриття**, що здійснюється в 2015 році

Вид договірної ціни: динамічна.

Визначена згідно з ДСТУ Б Д.1.1-1-2013

Складена в поточних цінах станом на 21 листопада 2015 р.

№ з / п	Найменування робіт і витрат	Обґрунтування (шифр і № позиції нормативу)	Одиниця виміру	Кількість	Поточна ціна одиниці виміру, грн.			Виконано робіт (витрати), грн.	Витрати труда робітників-будівельників на обсяг робіт, люд.-год.
					Всього	у тому числі			
						Заробітна плата	Експлуатація машин та механізмів у тому числі заробітна плата машиністів		
1	Укладання бетонної суміші в конструкції бетононасосами. Перекриття безбалочні при площі між осями колон, м2, до 10	ЕД6-66-16	100м3	0,35	8716,04	3897,40	4805,90 2779,15	3051	45,5 23,87
2	Суміші бетонні готові важкі, клас бетону В25 з комплексним модифікатором 250м2х5,5гр/м2х4днів=5500гр	С1424-11615 Вар-3	м3	35,7	1359,00	-	- -	48516	- -
3	Оренда опалубки Разом по розділу будівельні роботи, грн.	С123-51-Р	м2	250	22,00	-	-	5500 57067 57067	- 208,11 45,5 23,87
	Разом за локальним кошторисом: будівельні роботи, грн.							57067 57067	208,11 45,5 23,87

№ п/п	Обґрунтування	Найменування витрат	Вартість , тис. грн.		
			всього	у тому числі: будівельних робіт	інших витрат
1	2	3	4	5	6
1		Прямі витрати (вартості - з "Підсумкової відомості ресурсів") в тому числі	57,067	57,067	-
	Розрахунок N1	Заробітна плата	1,364	1,364	-
	Розрахунок N2	Вартість матеріальних ресурсів	54,021	54,021	-
	Розрахунок N3	Вартість експлуатації будівельних машин і механізмів	1,682	1,682	-
2	Розрахунок N4	Загальновиробничі витрати	0,915	0,915	-
3	Розрахунок N5	Витрати на зведення (пристосування) та розбирання титульних тимчасових будівель і споруд	-	-	-
4	Розрахунок N6	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у зимовий період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у зимовий період)	-	-	-
5	Розрахунок N7	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у літній період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у літній період)	-	-	-
6	Розрахунок N8	Інші супутні витрати	-	-	-
		Разом	57,982	57,982	-
7	Розрахунок N9	Прибуток	0,278	0,278	-
8	Розрахунок N10	Кошти на покриття адміністративних витрат будівельно-монтажних організацій	0,111	-	0,111
9	Розрахунок N11	Кошти на покриття ризику	-	-	-
10	Розрахунок N12	Кошти на покриття додаткових витрат, пов'язаних з інфляційними процесами	-	-	-
		Разом (пп. 1-10)	58,371	58,26	0,111
11	Розрахунок N13	Податки, збори, обов'язкові платежі, встановлені чинним законодавством і не враховані складовими вартості будівництва (крім ПДВ)	-	-	-
		Разом договірна ціна крім ПДВ	58,371	58,26	0,111
12		Податок на додану вартість	11,6742	-	11,6742
		Всього договірна ціна	70,0452		

Керівник підприємства
(організації) замовника

Керівник генеральної
підрядної організації

Таблиця 4

Локальний кошторис на виконання монолітних конструкцій із звичайного бетону

Замовник (назва організації)									
Підрядник (назва організації)									
ДОГОВІРНА ЦІНА									
на будівництво Бетонні роботи , що здійснюється в 2015 році									
Вид договірної ціни: динамічна.									
Визначена згідно з ДСТУ Б Д.1.1-1-2013									
Складена в поточних цінах станом на 21 листопада 2015 р.									
№ з / п	Найменування робіт і витрат	Обґрунтування (шифр і № позиції нормативу)	Одиниця виміру	Кількість	Поточна ціна одиниці виміру, грн.			Виконано робіт (витрати), грн.	Витрати труда робітників-будівельників на обсяг робіт, люд.-год.
					Всього	у тому числі			
						Заробітна плата	Експлуатація машин та механізмів у тому числі заробітна плата машиністів		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Локальний кошторис 2-1-1 на Бетонні роботи Розділ 1. Бетон звичайний Укладання бетонної суміші в конструкції кранами в баддях. Колони і стійки рам при найменшій стороні поперечного перетину, мм, понад 300 до 500	ЕД6-65-10	100м3	0,12	17211,00	6745,50	<u>10442,88</u> 5299,20	2065	<u>27</u> 17,63

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	Суміші бетонні готові важкі, кл ас бетону В25	С1424-11615 варіант 2	м3	12,24	1254,00	-	-	15349	-
3	40м2х25гр/м2х12днів=12000грн Оренда опалубки	С123-51-Р варіант 2	м2	40	300,00	-	-	12000	-
	Разом по розділу будівельні роботи, грн.							29414	133,89
	Разом за локальним кошторисом: будівельні роботи, грн.							29414	133,89
								29414	17,63
								29414	27
								29414	17,63
№ п/п	Обґрунтування	Найменування витрат	Вартість, тис. грн.						
			всього	у тому числі: будівельних робіт	інших витрат				
1	2	3	4	5	6				
1	Розрахунок N1	Прямі витрати (вартості - з "Підсумкової відомості ресурсів") в тому числі	29,414	29,414	-				
	Розрахунок N2	Заробітна плата	0,809	0,809	-				
	Розрахунок N3	Вартість матеріальних ресурсів	27,352	27,352	-				
	Розрахунок N4	Вартість експлуатації будівельних машин і механізмів	1,253	1,253	-				
2	Розрахунок N5	Загальновиробничі витрати	0,575	0,575	-				
3	Розрахунок N6	Витрати на зведення (пристосування) та розбирання титульних тимчасових будівель і споруд	-	-	-				
4	Розрахунок N7	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у зимовий період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у зимовий період)	-	-	-				
5	Розрахунок N8	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у літній період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у літній період)	-	-	-				
6	Розрахунок N9	Інші супутні витрати	-	-	-				
7	Розрахунок N10	Разом	29,989	29,989	-				
8	Розрахунок N11	Прибуток	0,179	0,179	-				
9	Розрахунок N12	Кошти на покриття адміністративних витрат будівельно-монтажних організацій	0,071	-	0,071				
10	Розрахунок N13	Кошти на покриття ризику	-	-	-				
11	Розрахунок N14	Кошти на покриття додаткових витрат, пов'язаних з інфляційними процесами	-	-	-				
		Разом (пп. 1-10)	30,239	30,168	0,071				
		Податки, збори, обов'язкові платежі, встановлені чинним законодавством і не враховані складовими вартості будівництва (крім ПДВ)	-	-	-				
		Разом договірна ціна крім ПДВ	30,239	30,168	0,071				

1	2	3	4	5	6
12		Податок на додану вартість Всього договірна ціна	6,0478 36,2868	-	6,0478
<p>Керівник підприємства (організації) замовника</p> <p>Керівник генеральної підприємної організації</p>					

Таблиця 5

Локальний кошторис на виконання монолітних конструкцій із модифікованого бетону

Замовник (назва організації)									
Підрядник (назва організації)									
ДОГОВІРНА ЦІНА									
на будівництво Бетонні роботи , що здійснюється в 2015 році									
Вид договірної ціни: динамічна.									
Визначена згідно з ДСТУ Б Д.1.1-1-2013									
Складена в поточних цінах станом на 21 листопада 2015 р.									
№ з / п	Найменування робіт і витрат	Обґрунтування (шифр і № позиції нормативу)	Одиниця виміру	Кількість	Поточна ціна одиниці виміру, грн.			Виконано робіт (витрати), грн.	Витрати
					Всього	у тому числі			Витрати
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Локальний кошторис 2-1-1 на Бетонні роботи Розділ 1. Бетон з комплексним модифікатором Укладання бетонної суміші в конструкції кранами в баддях. Колони і стійки рам при найменшій стороні поперечного перетину, мм, понад 300 до 500	ЕД6-65-10	100м3	0,12	17211,00	6745,50	<u>10442,88</u> 5299,20	2065	<u>27</u> 17,63

№ п/п	Обґрунтування	Найменування витрат	Вартість, тис. грн.		
			всього	у тому числі:	
				будівельних робіт	інших витрат
1	Розрахунок N1	Прямі витрати (вартості - з "Підсумкової відомості ресурсів") в тому числі	22,699	22,699	-
2	Розрахунок N2	Заробітна плата	0,809	0,809	-
3	Розрахунок N3	Вартість матеріальних ресурсів	20,637	20,637	-
4	Розрахунок N4	Вартість експлуатації будівельних машин і механізмів	1,253	1,253	-
5	Розрахунок N5	Загальновиробничі витрати	0,575	0,575	-
6	Розрахунок N6	Витрати на зведення (пристосування) та розбирання титульних тимчасових будівель і споруд	-	-	-
7	Розрахунок N7	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у зимовий період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у зимовий період)	-	-	-
8	Розрахунок N8	Кошти на додаткові витрати при виконанні будівельних робіт у літній період (на обсяги робіт, що плануються до виконання у літній період)	-	-	-
9	Розрахунок N9	Інші супутні витрати	-	-	-
10	Розрахунок N10	Разом	23,274	23,274	-
11	Розрахунок N11	Прибуток	0,179	0,179	-
12	Розрахунок N12	Кошти на покриття адміністративних витрат будівельно-монтажних організацій	0,071	-	0,071
13	Розрахунок N13	Кошти на покриття ризику	-	-	-
14	Розрахунок N14	Кошти на покриття додаткових витрат, пов'язаних з інфляційними процесами	-	-	-
15	Розрахунок N15	Разом (пп. 1-10)	23,524	23,453	0,071
16	Розрахунок N16	Податки, збори, обов'язкові платежі, встановлені чинним законодавством і не враховані складовими вартості будівництва (крім ПДВ)	-	-	-
17	Розрахунок N17	Разом договірна ціна крім ПДВ	23,524	23,453	0,071

1	2	3	4	5	6
12		Податок на додану вартість Всього договірна ціна	4,7048 28,2288	-	4,7048

Керівник підприємства
(організації) замовника

Керівник генеральної
підрядної організації

Додаток Д

“ЗАТВЕРДЖУЮ”



Директор з виробництва

ТзОВ НВП “Ферозіт”

Терлига С.Ю.

А К Т

про випуск дослідної партії на основі наномодифікованих швидкотверднучих
портландцементних композицій

Нами, представником ТзОВ НВП “Ферозіт” начальником випробувальної лабораторії та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., аспірантом Мазураком Т.А. складено даний акт в тому, що в період з жовтня по грудень місяць 2015 на ТзОВ “Ферозіт” проведено випуск дослідної партії сухої суміші на основі наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій в кількості 5 т.

Для виготовлення партії сухої суміші з наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій використано портландцемент ПЦ І-500 ПАТ «Івано-Франківськцемент», ультрадисперсні активні мінеральні добавки (мікрокремнезем, метакаолін) золу-винесення Бурштинської ТЕС. Як хімічні модифікатори використано суперпластифікатор полікарбоксилатного типу та луговмісний прискорювач натрію сульфат.

Суміш з наномодифікованими швидкотверднучими портландцементними композиціями одержували шляхом змішування дозованих компонентів у заданому співвідношенні у змішувачі планетарно-роторного типу .

Фізико-механічні властивості виготовленої сухої суміші на основі наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій

визначали згідно з ДСТУ Б.В. 2.7-185:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-187:2009 та ДСТУ Б.В. 2.7-188:2009 (табл.1).

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості сухої суміші з наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій

S _{пит.} М ² /КГ	A ₀₀₈ , %	НГТ, %	Терміни		В/Ц	РК, мм	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб					
			тужавіння, год-хв				9 год	12 год	1	2	7	28
			початок	кінець								
455	0,1	24,5	3-20	4-50	0,39	168	5,2	12,3	28,3	37,0	46,2	55,6

За результатами випробувань розроблена суміш на основі наномодифікованої швидкотверднучої портландцементної композиції відповідають вимогам ДСТУ Б.В.2.7-46:2010 "Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови" щодо тонини розмелювання, термінів тужавіння, та за показниками ранньої та стандартної міцності відносяться до швидкотверднучих марки 500.

Представники ТзОВ НВП "Ферозіт":


Технічний директор

ТзОВ "Ферозіт"

Начальником цеху виробництва СБС

Начальник випробувальної лабораторії

 Хіта С.І.

 Швець Т.І.


 Мельник А.Я.

Представники Національного університету "Львівська політехніка"

Професор, д.т.н.

Аспірант

 Саницький М.А.

 Мазурак Т.А.

Додаток Е

Таблиця 1

Розрахунок вартості 1 т продукції Ф115

Матеріали	4 007,86
Інші загальновиробничі затрати	220,83
Внески на соціальні події	8,20
Витрата на оплату праці (ОПЗ):	11,69
Дод. зарплата:	1,17
Всього затрат:	4 249,75
Собівартість 1т. (з ПДВ):	5 099,70
Собівартість 1уп. (з ПДВ):	127,49

Прибуток на 1 тонні, грн	474,70
Прибуток на 1 уп., грн	11,87
Рентабельність, %	9,308
Відпускна ціна 1 тонни	5 574,40
Відпускна ціна 1 уп.	139,36

Складник	Одиниця		Ціна за од.	Віартість
	виміру	Кількість		
Метилцелюлоза	кг	2,500	110,00	275,00
Мука вапнякова	т	0,190	645,00	122,55
Вапно пушонка (Натура)	т	0,050	645,00	32,25
Пісок	т	0,607	64,29	39,02
Цемент білий	т	0,470	4 416,67	2075,83
Порошок полімерний	кг	20,00	55,00	1100,00
Волокна ВАП	кг	0,80	280,00	224,00
Мішок	шт.	40,000	3,48	139,20
			Всього:	4007,86

Розрахунок вартості 1 т продукції модифікованого Ф115

Матеріали	3 829,73		
Інші загальновиробничі затрати	220,83		
Внески на соціальні події	8,20		
Витрата на оплату праці (ОПЗ):	11,69		
Дод. зарплата:	1,17		
Всього затрат:	4 071,62		
Собівартість 1т. (3 ПДВ):	4 885,94		
Собівартість 1уп. (3 ПДВ):	122,15		
		Прибуток на 1 тонні, грн	688,46
		Прибуток на 1 уп., грн	17,21
		Рентабельність, %	14,091
		Відпускна ціна 1 тонни	5 574,40
		Відпускна ціна 1 уп.	139,36

Складник	Одиниця		Ціна за од.	Вартість
	виміру	Кількість		
Метилцелюлоза	кг	2,000	110,00	220,00
Мікрокремнезем	кг	32,000	6,25	200,00
Метакаолін	кг	36,400	12,90	469,56
Прискорювач (полімінеральні солі натрію)	кг	26,500	8,70	230,55
Сухий пластифікатор	кг	4,500	29,00	130,50
Пісок	т	0,700	64,29	45,00
Порошок полімерний	кг	10,00	55,00	550,00
Цемент білий	т	0,367	4 416,67	1620,92
Волокна ВАП	кг	0,80	280,00	224,00
Мішок	шт.	40,000	3,48	139,20
		1179,2	Всього:	3829,73

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

- 1 U. Marushchak. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016, № 6/6 (84). – P. 50–57. – ISSN 1729-3774, Scopus.
- 2 U. Marushchak. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa. – 2016, № 2(18) – S. 61-66. (ISSN 2299-8535, Index Copernicus, Baz Tech).
- 3 М.А. Саницький. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів // М.А. Саницький, У.Д. Марущак, І.І. Кіракевич, Т.А. Мазурак / Вісник НУ “Львівська політехніка” : “Теорія і практика будівництва”. – 2013. – № 755. – С. 385–390. – ISSN 0321-0499
- 4 U.D. Marushchak. Rapid hardening modified concretes/ Marushchak U.D., Rusyn V.G., Mazurak T.A. // Вісник НУ "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. – 2014. – № 781. – С. 121–124. – ISSN 0321-0499.
- 5 Т.А. Мазурак. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів / Т.А. Мазурак, У.Д. Марущак, І.С. Івасів // Науковий вісник НЛТУ України. – 2014. – Вип. 24.7– С. 202–206. – ISSN 1994-7836
- 6 Т.А. Мазурак. Гідрофобні бетони з покращеними показниками міцності, водонепроникності та морозостійкості / Т.А. Мазурак // Архітектура і сільськогосподарське будівництво : Вісник Львівського національного аграрного університету. – № 15. – 2014. – С. 138-148.
- 7 У.Д. Марущак. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У.Д. Марущак, Б.Г. Русин, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич. – Будівельні матеріали і виробы, 2015. – № 3. – С. 36–39. – ISSN 2413-9890.

- 8 Т.А. Мазурак. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / Мазурак Т.А., Марущак У.Д., Олевич Ю.В. та ін.. – Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. – № 823. – 2015. – С. 216–222. – ISSN 0321-0499.
- 9 М. А. Саницький. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / М. А. Саницький, У.Д. Марущак, Т.А. Мазурак / Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка : наук.-техн. зб. – Вип. 57. – 2016. – С. 147–154. – ISSN 2413-7693.
- 10 Т. Mazurak. Complex chemical admixtures for rapid hardening Portland cement compositions / Т. Mazurak, I. Kirakevych // Geodesy, Architecture & Construction: Proceedings of the 5th International Conference of Young Scientists GAC-2013. – Lviv, 2013. – P. 84-85. ISBN 978-617-607-516-5.
- 11 Б.Г. Русин. Швидкотверднучі бетони із комплексними модифікаторами пластифікуюче-прискорюючої дії / Б.Г. Русин, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич // Матеріали Всеукраїнської конференції молодих учених і студентів «Проблеми сучасного будівництва». – Полтава, 2014. – С. 99–100.
- 12 М. Sanytsky. Rapid hardening concrete modified ultrafine additives / М. Sanytsky, U. Marushchak, B. Rusyn, T. Mazurak // XV International Scientific Conference «Current issues of civil and environmental engineering and architecture, Rzeszow – Lviv – Kosice». – Rzeszow, 2015. – P. 74–75.
- 13 У.Д. Марущак. Ефективні швидкотверднучі бетони для монолітного та дорожнього будівництва / У.Д. Марущак, М.А. Саницький, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич // Международная научно-практическая конференция «Эффективные технологические решения в строительстве с использованием бетонов нового поколения». – Харків, 2015. – С. 78–81.
- 14 У.Д. Марущак. Наномодифіковані швидкотверднучі портландцементи та бетони на їх основі / У.Д. Марущак, Ю.В. Олевич, Т.А. Мазурак, В.Ф. Поп // III всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». - Львів, 2016. - С. 100-102.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на конференціях:

V Міжнародній конференції молодих вчених ГАС “Геодезія, архітектура та будівництво” (Львів, 21–23 листопада 2013); Міжнародній науковій конференції “Сучасні технології використання цеолітових туфів у промисловості” (Львів, 2014); Всеукраїнській конференції молодих учених і студентів “Проблеми сучасного будівництва” (Полтава, 17 грудня 2014); XV Міжнародній науковій конференції “Current issues of civil and environmental engineering and architecture. Rzeszow – Lviv – Kosice” (Rzeszow, 9-10 September 2015); Міжнародній науково-практичній конференції “Ефективні технологічні рішення у будівництві з використанням бетонів нового покоління” (Харків, 28-29 жовтня 2015); I Міжнародній науково-практичній конференції “Наноматеріали і нанотехнології у виробництві будівельних матеріалів” (Київ, 20 квітня 2016); III всеукраїнській науково-технічній конференції “Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів” (Львів, 5-8 вересня 2016), XIII Міжнародній науково-практичній конференції “Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym” (Ченстохова, 7-9 грудня 2016)

Додаток 3



З А Т В Е Р Д Ж У Ю

Проректор

з науково-педагогічної роботи
НУ "Львівська політехніка"

Давидчак О.Р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Мазурака Т.А.
на тему **“Наномодифіковані портландцементні композиції та
швидкотверднучі 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 Мазурака Т.А. впровадженні в навчальний процес на кафедрі будівельного виробництва, зокрема в курсі «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів» (розділ «Загальні принципи побудови сучасних композиційних матеріалів»), що викладається для студентів спеціальності 8.06010104 «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів», використовуються результати дисертаційної роботи щодо принципів побудови швидкотверднучих бетонів з покращеними експлуатаційними характеристиками шляхом їх наномодифікування.

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.