

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАРУЩАК УЛЯНА ДМИТРІВНА

УДК 666.942.32:666.9.035

ДИСЕРТАЦІЯ
НАНОМОДИФІКОВАНІ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧІ ЦЕМЕНТУЮЧІ
СИСТЕМИ ТА ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНІ БЕТОНИ НА ЇХ ОСНОВІ

05.23.05 «Будівельні матеріали та вироби»

19. Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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



У.Д. Марушак

Науковий консультант Саницький Мирослав Андрійович,
доктор технічних наук, професор

АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби (19 – «Архітектура та будівництво»). – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2019.

Основний зміст дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота присвячена розробленню теоретичних основ одержання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для ефективних високофункціональних бетонів на їх основі з покращеними будівельно-технічними властивостями в умовах різних експлуатаційних впливів. Встановлено принципи наномодифікування високорухливих цементних матриць для синтезу підвищеної міцності в ранній період тверднення за рахунок використання комплексних органо-мінеральних наномодифікаторів на основі ультрадисперсних мінеральних компонентів, а також полікарбоксилатних суперпластифікаторів з наноспроекованими ланцюгами. Показано, що формування структури цементного каменю в умовах підвищеної рухливості на ранніх стадіях визначається складом, розміром вихідних цементних зерен, кількістю фізичних і фізико-хімічних контактів в одиниці об'єму матеріалу, а також процесами взаємодії в неклінкерній частині в'язучого, і може бути досягнуто створенням ієрархічної структури з врахуванням ступеня дисперсності та взаємозв'язку елементів з величиною порового простору. На основі мультипараметричного аналізу гранулометричного розподілення ультрадисперсних компонентів поглиблено наукові уявлення про формування ієрархічної структури цементних систем на мікро- і нанорівні з врахуванням ступеня дисперсності і взаємозв'язку елементів матриці та порового простору, які визначаються рівномірним заповненням міжзернових пустот цементного каменю

ультрадисперсними частинками, що забезпечує наповнення системи, оптимальне зменшення відстані між частинками, які мають хімічну спорідненість з продуктами гідратації і є центрами кристалізації, для прискореного протікання процесів гідратації та синтезу міцності портландцементного каменю.

Встановлено, що механізми наномодифікування ґрунтуються на розмірному ефекті нанодисперсних частинок, який обумовлюється особливістю енергетичного стану поверхневих атомів, який визначає надлишок поверхневої енергії та зміну властивостей в системі, пов'язану з фізичною природою міцності наночастинок і обумовлену силами взаємодії між атомами або іонами. Показано, що варіювання складу мінеральної частини цементуючих систем дозволяє обмежити ріст кристалів в напрямку перпендикулярному до суміжних поверхонь до 100-200 нм в широкому діапазоні водотвердих співвідношень, що дозволяє проектувати склади портландцементних систем з врахуванням технологічних та технічних критеріїв. Механізм наномодифікування добавками полікарбоксилатів зумовлений їх високою поверхневою активністю, яка визначає їх адсорбційну здатність на межі розділу фаз. Адсорбуючись на поверхні цементних частинок, молекули полікарбоксилатів створюють мономолекулярний шар з покращеними структурно-механічними властивостями, забезпечуючи реалізацію структурно-механічного ефекту стабілізації портландцементних систем. У присутності високоефективних полікарбоксилатних етерів знижується поверхневий натяг на границі розділу фаз, що зумовлює зменшення рівня флуктуації для утворення зародків кристалізації при гомогенному зародкоутворенні, і можливість утворення більшої кількості зародків. Адсорбційні шари полікарбоксилатів з високою поверхневою активністю значно уповільнюють процес росту монокристалів портландиту, що викликає підвищення їх дисперсності. Направлене формування структури кристалогідратів у ранній період тверднення в напрямку підвищення їх дисперсності за рахунок адсорбційного

модифікування сприяє кольтатації міжзернового простору, зростанню міжмолекулярної взаємодії із підвищенням міцності.

Вивчено фізико-хімічні особливості процесів гідратації і тверднення наномодифікованих цементуючих систем, що полягають в направленому формуванні мікроструктури цементуючої матриці з прискореним формуванням гідросилікатного гелю при більш однорідному розподілі гідратів в обмеженому міжзерновому просторі та утворенням однорідної дрібнокристалічної структури цементного каменю. Встановлено закономірності формування структури цементних систем, що полягає у зменшенні кількості і розмірів кристалічної складової, підвищення щільності і міцності основної маси новоутворень, збільшення кількості гелевих пор, зменшення капілярних пор, створення умов для самоорганізації структури нанооб'єкта – гідросилікатного гелю, контролюючи процес формування структури на нанорівні, забезпечуючи направлений ріст нанорозмірних кристалогідратів цементного каменю.

Подальшого розвитку набули фізико-хімічні основи композиційної побудови високофункціональних бетонів з регламентованими будівельно-технічними властивостями на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем, що полягають в направленому керуванні структурою цементної матриці за рахунок заповнення міжзернового простору та зниження капілярної пористості, перш за все основним носієм міцності – нанодисперсними С-S-H фазами із забезпеченням максимальної структурної щільності та однорідності, досягненням технологічних та технічних ефектів.

На основі аналізу результатів досліджень розроблено наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи за типом формування наноструктур „зверху–вниз”, „знизу–вверх”, „синергія”. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи „зверху–вниз” характеризується високими темпами набору ранньої міцності ($R_{c1}/R_{c28}=56,2\%$; $R_{c2}/R_{c28}=63,5\%$)

і підвищеною стандартною міцністю ($R_{c28}=60,6$ МПа); за цими показниками вони відносяться до надшвидкотверднучих і високоміцних.

Надшвидкотверднучі високоміцні цементуючі системи, одержані за технологією наномодифікування „знизу-вверх” шляхом введення суспензії активних нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію, які є центрами кристалізації С-S-H фаз в міжзерновому просторі, та полікарбоксилатних суперпластифікаторів, характеризуються високими темпами розвитку ранньої міцності цементного каменю в умовах високої рухливості – 54% стандартної міцності через 24 год та високою стандартною міцністю $R_{c28}=84,8$ МПа.

У дисертації розроблено системний підхід до створення ефективних високофункціональних бетонів багаторівневої структури, що полягають у полімасштабному модифікуванні та армуванні структури композиту для одержання необхідних технологічних, міцнісних та експлуатаційних властивостей. Запроектвані самоущільнювальні, дисперсно-армовані самоущільнювальні бетонні суміші задовольняють вимоги щодо класу за розпливанням SF3 і характеризуються однорідністю та стійкістю до седиментації, а бетони на їх основі швидким наростанням міцності в нормальних умовах тверднення ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,55-0,62$) та високою міцністю в проектному віці – клас за міцністю С 55/67- С60/75.

Обґрунтовано наукові основи розроблення дисперсно-армованих високофункціональних бетонів з підвищеною ударною в'язкістю, що полягають у зниженні дефектності структури поверхневого шару та перехідної зони, зростання кількості твердої фази при оптимізації системи введенням елементів різних масштабних рівнів структури, а також формування підвищеної кількості гідратних новоутворень в матриці зі зміною ступеня закристалізованості, порівневого дисперсного армування структури, що створює структурні умови гальмування тріщин та дисипації енергії зовнішніх впливів, в т.ч. високошвидкісного удару. Високофункціональні бетони на основі наномодифікованих

надшвидкотверднучих цементуючих систем за рахунок підвищення щільності цементного каменю, прискорення процесу гідrataції та пуцоланової реакції характеризуються високою ранньою і стандартною міцністю; при дії підвищених температур до 400 °С їх міцність додатково зростає на 20–30%.

Здійснено промислову апробацію та розраховано техніко-економічну ефективність використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів на їх основі з вирішенням завдань одержання необхідних технологічних властивостей бетонних сумішей, в т.ч. при безвібраційній технології бетонування, міцнісних та будівельно-технічних характеристик бетону як у ранні терміни тверднення, так і в проектному віці в різних температурних умовах експлуатації.

За результатами досліджень розроблено технічні умови ТУ У 23.5-02071010-172:2017 «Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю» та ТУ У 23.5-02071010-174:2018 «Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи», на основі яких у виробничих умовах ТзОВ «Ферозіт» та ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» проведено випуск сухих будівельних сумішей з покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками для влаштування покриттів, ремонту та відновлення бетонних і залізобетонних конструкцій. Промислову апробацію бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем здійснено при бетонуванні вертикальних та горизонтальних конструкцій житлового комплексу «Софіївка» (м. Львів), промислових підлог, ремонті мостів (Львівська обл.).

Отримані в дисертації теоретичні і методологічні розробки щодо особливостей проектування складів високофункціональних дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів використовуються в навчальному процесі при підготовці студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія»

спеціалізації «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів» у курсах лекцій та лабораторних робіт з дисциплін «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів», «Фізична хімія та хімія силікатів», «Матеріали будівельної хімії», при виконанні магістерських робіт у Національному університеті «Львівська політехніка».

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

ABSTRACT

Marushchak U. D. Nano-modified ultrarapid hardening cementitious systems and High Performance concrete on their base. 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, 2019.

The main content of the thesis.

The thesis is devoted to the development of theoretical bases for obtaining nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems for efficient high performance concrete on their basis with improved building and technical properties in conditions of various operational influences. The principles of nanomodification of high flowability cement matrices for the synthesis of high strength in the early period hardening have been established due to the use of complex organic and mineral nanomodifiers on the basis of ultrafine mineral components, as well as polycarboxylate superplasticizers with nano-engineered chains. It is shown that the formation of the structure of high flowability cement paste of at the early stages is determined by the composition, the size of the initial cement grains, the number of physical and physical-chemical contacts per unit volume of the material, as well as the processes of interaction in the non-clinker

part of the binder, and may be achieved by the creation of a hierarchical structure taking into account the degree of dispersion and the relationship of elements with the pore space. On the basis of the multiparametric analysis of the granulometric distribution of ultrafine components scientific understanding of the formation of the hierarchical structure of cement systems on the micro- and nanolevels, taking into account the degree of dispersion and the relationship between the elements of the matrix and pore space is expanded. The control of early structure formation is determined by the uniform filling of the intergranular voids of the cement paste of the ultrafine particles, that ensures the filling of the system, the optimal reduction of the distance between the particles. Such particles have a chemical affinity to hydrate products and are the centers of crystallization for accelerate of hydration processes and synthesis of Portland cement strength.

It was established that nanomodification mechanisms are based on the dimensional effect of ultrafine particles, which is determined by the peculiarity of the energy state of surface atoms, the excess of surface energy and the change of properties in the system associated with the physical nature of the strength of nanoparticles and caused by the interaction between atoms or ions. It is shown that variation of mineral composition of cementitious systems allows to limit the growth of crystals in the direction perpendicular to adjacent surfaces to 100-200 nm in a wide range of water-solid ratios, which allows designing of Portland cement systems taking into account technological and technical criteria. The mechanism of nanomodification with the polycarboxylate additives is due to their high surface activity, which determines their adsorption capacity at the interface of the phases. The molecules of polycarboxylates, which adsorbed on the surface of cement particles, create a monomolecular layer with improved structural and mechanical properties, providing the implementation of "steric" (structural-mechanical) effect of stabilization of Portland cement systems. In the presence of highly effective polycarboxylate ethers, the surface tension at the boundary of the phase separation decreases, which results in a decrease in the level of fluctuation for the formation of crystal nuclei in a homogeneous nucleation and the possibility

of forming a larger number of nuclei. Adsorption layers of polycarboxylates with high surface activity considerably slow down the growth process of single crystals of portlandite and increase their dispersion. Directional formation of the structure of crystalline hydrates in the early period of hardening in the direction of increasing their dispersion due to adsorption modification causes the colmatation of intergranular space, the growth of intermolecular interaction with increased strength.

The physical and chemical peculiarities of the processes of hydration and hardening of nanomodified cementitious systems, which consist in the directed formation of the microstructure of a cement matrix with accelerated formation of a hydrosilicate gel with a more homogeneous distribution of hydrates in a limited intergranular space and the formation of a homogeneous fine-crystalline structure of cement paste, are studied. The regularities of the structure formation of cement systems, which consists in reducing the number and size of the crystalline component, increasing the density and strength of the major mass of hydrate products, increasing the number of gel pores, reducing the capillary pores, creating conditions for the self-organization of the nanoobject structure - hydrosilicate gel, controlling the formation of the structure at the nanoscale, providing directional growth of nanosized crystalline hydrates of Portland cement paste.

Physical and chemical bases of composite construction of High Performance concrete with regulated constructional and technical properties on the basis of nanomodified ultrarapid hardening Portland cement systems, which consist in directional control of cement matrix structure due to filling of intergranular space and decrease of capillary porosity, first of all, the main strength carrier - ultrafine CSH phases to ensure maximum structural density and homogeneity, the achievement of technological and technical effects.

On the basis of the analysis of the research results nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems were developed based on the nanostructure formation types "top-down", "bottom-up", "synergy". Nanomodified ultrarapid hardening cementitious "top-down" systems are characterized by a significant

increase in early strength after 1 and 2 days $R_{c1}/R_{c28}=56.2\%$; $R_{c2}/R_{c28}=63.5\%$ respectively and standard strengths ($R_{c28} = 60.6$ MPa). According to these indicators they relate to ultra-rapid and high-strength systems.

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

The thesis has developed a systematic approach to the creation of effective High Performance concrete of a multi-level structure consisting in polyscale modification and reinforcement of the structure of the composite for obtaining the necessary technological, strength and operational properties. Designed nanomodified self-compacting, fiber-reinforced self-compacting concrete mixtures meet the requirements for flow class SF3 and are characterized by homogeneity and resistance to sedimentation, and concrete on their basis characterized a rapid increase in strength under normal hardening conditions ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0.55-0.62$) and class strength C 55/67-C60/75.

The scientific basis for the development of fiber-reinforced High Performance concrete with high impact resistance, which consists in reducing the defect of the structure of the surface layer and the transition zone, the growth of the solid phase during the optimization of the system by introducing elements of various scale of structure levels, as well as the formation of an increased number of hydrated products in matrix with a change in the degree of crystallinity, comparative dispersion reinforcement of the structure, which creates structural conditions for cracking deceleration and dissipation energy of external influences, including high-speed impact. High Performance concrete on the basis of nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems at the expense of increasing the density of cement paste, accelerating the process of hydration and

pozzolanic reaction are characterized by high early and standard strength; under the elevated temperatures up to 400⁰C their strength further increases by 20-30%.

Industrial testing was carried out and technic and economic efficiency of using nanomodified ultrarapid hardening cementitious systems and High Performance concrete on their basis with the decision of tasks of obtaining the necessary technological properties of concrete mixtures, including with the non-vibration technology, strength and construction and technical characteristics of concrete under different temperature conditions.

According to the results of research the technical specifications TU U 23.5-02071010-172:2017 "Nano-modified Portland Cement Compositions with High Early Strength" and TU U 23.5-02071010-174:2018 "Nanomodified Ultrarapid Hardening Portland Cements" were developed, on the basis of which on LLC "Ferozit" and LLC WFI "Henkel Bautechnik Ukraine" were produced dry mixtures with improved technological and operational characteristics for coatings, repair and restoration of concrete and reinforced concrete structures. Industrial testing of concrete on the basis of nanomodified ultrarapid hardening systems was carried out during concreting of vertical and horizontal structures of the residential complex "Sofiyivka" (Lviv city), industrial floors, repair of bridges (Lviv region).

Obtained theoretical and methodological developments concerning the design features of High Performance fiber-reinforced concrete on the basis of nanomodified ultrarapid hardening cements are used in the educational process in preparing students of specialty 192 "Construction and civil engineering" specialization "Technologies of building structures, products and materials" in lecture courses and laboratory works on some disciplines, while performing master's work at the Lviv Polytechnic National University.

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

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

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

1. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016, № 6/6 (84). P. 50–57. (Scopus).

2. Development of nanomodified rapid hardening fiber reinforced concretes for structure of special purpose / U. Maruchchak, M. Sanytsky, S. Korolko, Y. Shabatura, N. Sydor // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. № 2/6 (92). P. 34–41. (Scopus).

3. Effectiveness of complex modifiers using in concretes / O. Pozniak, U. Marushchak, O. Mazurak, Z. Medvedyk // Budownictwo i inżynieria środowiska : Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej. N 265. z. 53. 2009. S. 125-130. (Baz Tech).

4. Structure formation and properties of rapid-hardening self-compacting concrete / I. Kirakevych, U. Marushchak, I. Kirichenko, M. Sanytsky // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym : pr. zbior. Częstochowa, 2011. S. 80–85. (Baz Tech).

5. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym: Praca zbiorowa. 2016, № 2(18). S. 119–128. (Index Copernicus, Baz Tech).

6. Технология комплексной переработки техногенных отходов // В. Л. Челядын, П. В. Новосад, Л. И. Челядын, У. Д. Марущак / Вісник Білоруського університету. Серія №5. №1, 2016. С. 5-12. ISSN 2218-0311.

7. Marushchak U., Sanytsky M., Sydor N. Design of rapid hardening engineered cementitious composites for sustainable construction. SSP – Journal of Civil Engineering. 2017. Vol. 12. Issue 2. P. 107–112. ISSN 1338-7278.

Статті у наукових фахових виданнях України:

8. Фізико-хімічні особливості гідратації портландцементів з комплексними модифікаторами системи “Релаксол” / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис // Будівельні матеріали та вироб. 2003. № 3 (17). С. 17–20.

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

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

11. Модифікатори нової генерації для бетонів / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, О. Т. Мазурак, Г. Райман, Р. Татариневич // Будівельні матеріали та вироб. 2006. № 1 (36). С. 5–7.

12. Позняк О. Р., Мазурак О. Т., Марущак У. Д. Особливості процесів гідратації портландцементних систем з модифікаторами на основі полікарбоксилатів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2008. № 609. С. 310–314.

13. Комплексні модифікатори пластифікуюче-прискорюючої дії в технології бетонів / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич // Будівельні конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. / Держ. п-во «Держ. н.-д. ін-т буд. конструкцій». Київ, 2009. Вип. 72 : Сучасні технології бетону. С. 52–59.

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

15. Кіракевич І. І., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Самоущільнювальні бетони з високими експлуатаційними властивостями // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. 2011. № 697. С. 138–144.

16. Самоущільнювальні бетони зі швидким наростанням міцності / І. І. Кіракевич, У. Д. Марущак, М. А. Саницький, М. С. Стечишин // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. 2012. № 737. С. 153–158.

17. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів // М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, Т. А. Мазурак / Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : “Теорія і практика будівництва”. 2013. № 755. С. 385–390.

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

19. Методи оцінки енергетично-екологічних показників будинків індивідуальної забудови / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Р. Секрет, М. Вуйцікевич, В. В. Гоц // Будівельні конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. / Держ. п-во «Держ. н.-д. ін-т буд. конструкцій». Київ, 2013. Вип. 77. С. 323–327.

20. Marushchak U. D., Rusyn V. G., Mazurak T. A. Rapid hardening modified concretes. Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2014. № 781. С. 121–124.

21. Мазурак Т. А., Марущак У. Д., Івасів І. С. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів. Науковий вісник НЛТУ України. 2014. Вип. 24.7. С. 202–206.

22. 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.

23. Високоміцні самоущільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, М. С. Стечишин // Будівельні матеріали і вироби. 2015. № 1 (88). С. 6–9.

24. 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.

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

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

27. Марущак У. Д., Саницький М. А., Королько С. В. Наномодифіковані швидкотверднучі бетони, армовані дисперсними волокнами. Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2017. № 877. С. 136–144.

Патенти:

28. Пат. 11208 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис. у 200505413 ; заявл. 06.06.2005 ; опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12. С. 5.

29. Пат. 61106 Україна. Зв'язуюче. М. А. Саницький, І. І. Кіракевич, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. у 201014685 ; заявл. 07.12.2010 ; опубл. 11.07.2011, Бюл. № 13. 4 с.

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

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

31. Саницький М. А., Марущак У. Д., Чемерис М. М. Сучасні шляхи модифікування портландцементів для монолітного бетонування // Матеріали ІІІ науково-практичного семінару “Структура, властивості і склад бетону”. Рівне. 2003. С. 180–183.

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

33. The influence of complex modifiers on Portland cement hydration and hardening / M. Sanytsky, U. Marushchak, M. Chemerys, E. Sanakevych // IX International Scientific Conference “Current issues of civil and environmental engineering”. Rzeszów, 2004. P. 349–355.

34. Комплексные модификаторы для цементных систем на основе тиосульфата и роданида натрия / М. А. Саницкий, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, В. А. Пристай // Материалы II Международной конференции “Бетон и железобетон. Пути развития”. Том 6. М.: Дипак, 2005. С. 130–140.

35. Ефективність використання комплексних модифікаторів у дорожніх бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак та ін. // Матеріали науково-практичної конференції «Ефективність використання в бетонах сучасних добавок». Київ, 2009. С. 35–39.

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

37. Самоущільнювальні бетони на основі модифікованих цементуючих систем / Саницький М. А., Позняк О. Р., Марущак У. Д., Кіракевич І. І. / Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції «Дні сучасного бетону». Запоріжжя, 2010. С. 103–108.

38. Кіракевич І. І., Марущак У. Д. Самоущільнювальні бетони на основі пластифікованих цементних композицій / Матеріали ІІ Міжнародної конференції «Геодезія, архітектура та будівництво 2010» (GAC-2010). Львів, 2010. С. 90–91.

39. Sanytsky M., Pozniak O., Marushchak U. Advances in hydration reactions of modified cementitious systems // IX International Scientific Conference of Faculty of civil engineering. Kosice, 2012. P. 52–57.

40. High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials / M. Sanytsky, B. Rusyn, U. Marushchak, I. Kirakevych // 19. Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. 2015. Band 2. P. 1051–1058.

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

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

43. Наномодифіковані швидкотверднучі портландцементи та бетони на їх основі / У. Д. Марущак, Ю. В. Олевич, Т. А. Мазурак, В. Ф. Поп // Матеріали ІІІ всеукраїнської науково-технічної конференції «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». Львів, 2016. С. 100–102.

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

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

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

47. Marushchak U., Sanytsky M., Olevych Y. Effects of elevated temperatures on the properties of nanomodified rapid hardening concretes / *MATEC Web of Conference. Volume 116*, 2017. P. 010008 (1–5). (Scopus).

48. Марущак У. Д., Олевич Ю. В. Модифіковані бетони для енергоефективних технологій збірного залізобетону // *Актуальні задачі сучасних технологій : збірник тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів*. Т. 1. Тернопіль, 2017. С. 138–139.

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

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

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

51. Саницький М. А., Марущак У. Д. Физико-химические особенности гидратации портландцементов с комплексными модификаторами системы «Релаксол» // «Химические и минеральные добавки в бетон» под ред. А. В. Ущерова-Маршака. Харьков: «Колорит», 2005. С. 160–175.

52. Эффективность использования комплексных модификаторов в дорожных бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницкий, У. Д. Марущак, Т. В. Олійник, А. Я. Мельник // Бетон и асфальт. 2009. № 2. С. 22–24.

53. Дрібнозернисті самоущільнювальні бетони в монолітному будівництві / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб. / Держ. п-во "Укр. н.-д. і проект.-конструкт. ін-т буд. матеріалів та виробів "НДІБМВ". Київ : Знання, 2010. Вип. 35. С. 78–83.

54. Енергозберігаючі технології в будівництві : навчальний посібник / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2013. 236 с.

ЗМІСТ

| | |
|---|-----|
| ВСТУП | 23 |
| РОЗДІЛ 1. ПРОБЛЕМАТИКА НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ В'ЯЖУЧИХ ДЛЯ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ВДОСКОНАЛЕННЯ | 32 |
| 1.1. Сучасні тенденції розвитку технологій будівельного виробництва..... | 32 |
| 1.2. Особливості складів та властивості швидкотверднучих і надшвидкотверднучих цементів..... | 39 |
| 1.3. Фізико-хімічні основи наномодифікування цементуючих систем та бетонів..... | 53 |
| 1.4. Шляхи підвищення експлуатаційних показників високофункціональних бетонів..... | 63 |
| 1.5. Постановка проблеми, обґрунтування напрямків досліджень та наукова гіпотеза..... | 70 |
| РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ І ТЕХНОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ | 72 |
| 2.1. Розроблення загальної блок-схеми досліджень | 72 |
| 2.2. Обґрунтування вибору вихідних матеріалів та їх характеристика..... | 76 |
| 2.3. Методологічна база досліджень..... | 93 |
| Висновки до розділу..... | 100 |
| РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБґРУНТУВАННЯ ПРИНЦИПІВ КОМПОЗИЦІЙНОЇ ПОБУДОВИ НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ | 101 |
| 3.1. Оцінка ефективності ультрадисперсних мінеральних добавок для надшвидкотверднучих портландцементних систем | 102 |
| 3.2. Нанотехнологічні принципи моделювання процесів | |

| | |
|--|------------|
| | 21 |
| раннього структуроутворення цементуючих систем..... | 115 |
| 3.3. Фізико-хімічні процеси взаємодії в модельних системах, модифікованих органо-мінеральними нанодобавками..... | 133 |
| 3.4. Регулювання властивостей цементуючих систем комплексними наномодифікаторами..... | 151 |
| Висновки до розділу..... | 159 |
| РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ..... | 162 |
| 4.1. Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементні системи, одержані за технологіями «знизу-вверх» та «зверху-вниз»..... | 162 |
| 4.2. Надшвидкотверднучі портландцементні композиції з механо-хімічною активацією..... | 176 |
| 4.3. Портландцементні системи, модифіковані вуглецевими нанотрубками..... | 187 |
| 4.4. Суперпластифіковані швидкотверднучі портландцементні системи з органо-мінеральними добавками..... | 194 |
| 4.5. Швидкотверднучі цементуючі системи, армовані дисперсними волокнами..... | 206 |
| Висновки до розділу..... | 214 |
| РОЗДІЛ 5. ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ..... | 218 |
| 5.1. Високофункціональні бетони багаторівневої структури на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем..... | 218 |
| 5.2. Самоущільнювальні бетони з швидким наростанням міцності..... | 241 |
| 5.3. Дисперсно-армовані самоущільнювальні бетони..... | 251 |

| | |
|--|------------|
| 5.4. Надшвидкотверднучі бетони з підвищеною ударною в'язкістю для споруд спеціального призначення..... | 260 |
| 5.5. Інженерні цементуючі композити на основі наномодифікованих цементуючих систем..... | 273 |
| 5.6. Високофункціональні композити, стійкі в умовах підвищених температур..... | 278 |
| Висновки до розділу | 290 |
| РОЗДІЛ 6. ПРАКТИКА ВИКОРИСТАННЯ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ..... | 294 |
| 6.1. Промисловий випуск та апробація високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем..... | 294 |
| 6.2. Техніко-економічні показники високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем..... | 309 |
| 6.3. Перспективи використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів на їх основі..... | 316 |
| Висновки до розділу..... | 320 |
| ВИСНОВКИ..... | 322 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 327 |
| ДОДАТКИ..... | 359 |

ВСТУП

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

Принципово новим підходом до керування процесами раннього структуроутворення портландцементних систем у напрямку розв'язання задач синтезу та формування регламентованих експлуатаційних характеристик є впровадження нанотехнологічної концепції, що ґрунтується на застосуванні прийомів управління структурою матеріалу на ультрамікромасштабному рівні побудови твердої фази і порового простору за

рахунок введення первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів або утворення наномасштабних об'єктів у об'ємі матеріалу. Використання такої концепції стає актуальним напрямом експериментальних досліджень та розроблення наукових і технологічних засад створення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних композитів з необхідними показниками якості, що вирішує проблеми економії енергетичних і матеріальних ресурсів, підвищення довговічності, надійності будівельних конструкцій у різних умовах експлуатаційних впливів, зокрема дії підвищених температур та ударних навантажень.

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

Дисертацію виконано в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Розроблення малоенерговмісних полікомпонентних цементуючих матеріалів для високофункціональних будівельних розчинів та бетонів» (номер держреєстрації 0113U001370) та «Основи технології створення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів та високоміцних дисперсно-армованих композитів з підвищеною ударною в'язкістю на їх основі» (номер держреєстрації 0117U004446) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України, а також в межах НДР «Розробка та дослідження модифікованих бетонів різного функціонального призначення на основі портландцементів ПАТ «Івано-Франківськцемент» відповідно до договору № 0532 (номер держреєстрації 0116U006710), які виконувались на кафедрі будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка». Автор була виконавцем та відповідальним виконавцем зазначених робіт.

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

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

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

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

– обґрунтувати та запропонувати рецептурні рішення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем;

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

– на основі комплексного аналізу математичних моделей запроектувати ефективні склади наномодифікованих високотехнологічних бетонів з багаторівневим армуванням;

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

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

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

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

Методи досліджень. Експериментальні результати одержано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної гранулометрії, рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії, низькотемпературної дилатометрії та ін. Фізичні, фізико-механічні та будівельно-технічні властивості наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем та високофункціональних бетонів на їх основі визначено згідно з чинними нормативними документами і загальноприйнятими методиками. Оптимізацію складів наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів на їх основі проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту з урахуванням впливу рецептурних факторів.

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

- вперше розроблено теоретичні основи створення високорухливих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів, суть яких полягає у розкритті та використанні закономірностей направлено керування процесами раннього структуроутворення та синтезу міцності цементного каменю шляхом наномодифікування органічно-мінеральними модифікаторами для формування наноструктури за технологіями різних типів;

- поглиблено наукові уявлення про формування ієрархічної структури цементних систем на мікро- і нанорівнях на основі мультипараметричного аналізу гранулометричного розподілення ультрадисперсних компонентів з врахуванням ступеня їхньої дисперсності, взаємозв'язку елементів матриці та порового простору із зменшенням усередненої відстані між частинками в 2,6–3,5 рази за рахунок введення 0,5–

0,7% нанорозмірних частинок, що створює умови самоорганізації, реалізації контактної-конденсаційних явищ у процесі синтезу міцності цементного каменю у ранній період тверднення;

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

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

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

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

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі, впровадження яких при безвібраційній технології бетонування та вирішенні завдань підвищення показників ранньої міцності ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,52\text{--}0,72$), забезпечує скорочення виробничого циклу, збільшення оборотності опалубки, прискорення зведення монолітних будівельних конструкцій;
- запропоновано технологічні рішення використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем у складі бетонів для монолітного бетонування безбалкового перекриття та вертикальних конструкцій (ТЗОВ «ТВД», ПП «Полібуд-06»), для промислових підлог (ТЗОВ «Бауербуд» (Львівська обл.)), для ремонту мостів (ТЗОВ «Волинська мостобудівельна компанія»). Результати випробувань підтвердили забезпечення необхідних технологічних властивостей бетонної суміші на основі наномодифікованих цементуючих систем та підвищених міцнісних характеристик бетону в ранні терміни тверднення, зокрема в умовах знакозмінних температур ($-9\text{...}+10^\circ\text{C}$). Укладено ліцензійний договір з ТЗОВ «Вестбетонбуд» на передавання патенту України № 121367 на корисну модель;

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

– результати дисертаційної роботи використано під час розроблення складів модифікованих бетонів спеціального призначення, серед яких, зокрема, товарні бетонні суміші для монолітного будівництва, самоущільнювальні високоміцні дисперсно-армовані бетони, швидкотверднучі високоміцні бетони для роботи в умовах підвищених температур до 300 оС згідно з договором на створення науково-технічної продукції між ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та Національним університетом «Львівська політехніка»;

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

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

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

науково-дослідної роботи кафедри будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка» у 2008–2018 рр. Автору належать постановка мети і завдань дисертації, виконання, оброблення, аналіз та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, узагальнення інформації, формулювання висновків, розроблення технічних умов. Здобувач брала безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих систем, високофункціональних бетонів з підвищеними експлуатаційними характеристиками на їх основі. Основні наукові результати дисертації одержані здобувачем особисто, окремі складові теоретичних та експериментальних досліджень виконано із співавторами наукових праць, що вказано в списку публікацій.

Дисертація здобувача не містить матеріалів кандидатської дисертаційної роботи.

У наукових працях, що опубліковані у співавторстві, здобувачеві належать:

- аналіз та узагальнення впливу рецептурних факторів на раннє структуроутворення портландцементних систем в умовах підвищеної рухливості, а також обґрунтування системного підходу до створення наномодифікованих цементуючих систем [1, 10-12, 14, 18, 19, 26, 29-32, 35, 36, 44];

- експериментальне дослідження, узагальнення та аналіз процесів раннього структуроутворення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, ролі наномодифікаторів у формуванні властивостей цементуючої матриці [6, 7, 9, 13, 25, 34, 37, 40, 51, 54];

- встановлення принципів композиційної побудови високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, дослідження та аналіз їх експлуатаційних характеристик [2-5, 8, 15-17, 20-24, 28, 33, 38, 39, 41-43, 45-48, 50, 52, 53].

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

Матеріали, представлені автором в дисертації, розроблені самостійно, а також при участі співробітників кафедри будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка», зараз кандидатів технічних наук Кіракевич І.І., Русина Б.Г., Стечишина М.С., Мазурака Т.А.

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

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМАТИКА НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ В'ЯЖУЧИХ ДЛЯ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ВДОСКОНАЛЕННЯ

1.1. Сучасні тенденції розвитку технологій будівельного виробництва

Основні тенденції світового розвитку будівельної галузі визначають збільшення рівня застосування портландцементів та бетонів на їх основі згідно із зростаючими потребами економіки, житлового, дорожнього та промислового будівництва. Світове щорічне виробництво цементу досягло понад 3 млрд. т, а конструкційного бетону 25 млрд. т на рік [261, 296]. За прогнозами до 2050 р. рівень використання бетону досягне чотирикратного рівня 1990 р. [290, 292]. Бетон як найпоширеніший будівельний матеріал визначає рівень розвитку суспільства. Так, у розвинутих країнах річне виробництво бетону становить понад 2 м³ бетону за рік в перерахунку на одну особу [194]. У той же час, в Україні даний показник не перевищує 1 м³ бетону.

Аналіз напрямків впровадження бетонів показав, що сегмент житлового сектору становить найбільшу частку ринку, крім цього бетон все більше застосовують у транспортному, промисловому, енергетичному, гідротехнічному та інших видах будівництва, що дає новий імпульс для проектування тонкостінних, шаруватих, профільних, гібридних будівельних конструкцій нового покоління [140, 163, 188, 237, 265].

Разом з тим, збільшення обсягів виробництва бетону призводить до підвищення екологічного навантаження за рахунок значного застосування природних енергетичних та матеріальних ресурсів. Тому тенденції сучасних

будівельних технологій орієнтовані на мінімізацію енергетичних та матеріальних затрат і спрямовані на інтеграцію вимог Директиви 2008/1/ЄС Європейського парламенту та Ради, що передбачає впровадження концепцій сталого розвитку (Sustainable Development) [243, 244], найкращих доступних технологій (BAT – Best Available Techniques) [223], а також “життєвого циклу” будівельних конструкцій (Life Cycle Approach) [133, 255]. Відповідно до цих концепцій разом з постійно зростаючими вимогами та потребами суспільства, економіки необхідно враховувати екологічні наслідки і принципи довговічності при проектуванні та виготовленні будівельних конструкцій [95, 188, 194, 235, 243, 254].

Розроблення технологій і методологій проектування, зведення будівель та споруд для досягнення балансу між захистом навколишнього середовища, соціальним прогресом, економічним зростанням забезпечує створення будівельного потенціалу для мінімізації впливу на споживання енергії та природної сировини. У напрямку реалізації стратегії сталого розвитку в світовій практиці будівництва запропоновано індекс використання бетону (concrete usage index – CUI), що стосується оптимального застосування бетону в будівельних конструкціях, будівлях та спорудах [287]. Однак низькі значення індексу використання бетону в будівлях повинні бути досягнені за умови забезпечення їх експлуатаційних характеристик та безпеки.

Зростання вимог щодо безпечної експлуатації та надійності будинків і споруд в різних умовах зовнішнього впливу призвели до необхідності підвищення фізико-механічних показників і довговічності конструкційних бетонів, застосовуваних при новому будівництві, реконструкції й ремонті існуючих будівельних об'єктів [15, 194, 265]. Пріоритетним напрямком розроблення та використання конструкційних матеріалів нового покоління є забезпечення високих показників технологічності, що зумовлює максимальне уникнення трудомістких операцій вкладання при спорудженні будівельних об'єктів, а також розширення спектру функціональних можливостей і

властивостей, які окреслюють довговічність конструкцій при мінімальних енергетичних та матеріальних затратах [10, 71, 102, 136, 152, 163, 226].

Тенденція застосування в світовій практиці будівництва бетонів з регламентованими технологічними та експлуатаційними властивостями є очевидною і безповоротною, що зумовлено зростаючою необхідністю в унікальних та надійних інженерних конструкціях у різних умовах експлуатації [32, 34, 36, 82]. Світовою концепцією розвитку великих міст та архітектурного розширення мегаполісів є будівництво висотних будівель висотою понад 100 м, що пов'язано з дефіцитом земельних ресурсів, особливо в комерційно привабливих районах. Висотна будівля належить до об'єктів підвищеного рівня складності проектування та будівництва, що пов'язано з суб'єктивними, об'єктивними, соціальними, технічними факторами [3, 159]. Разом з тим, зростання навантажень на основу, частки тимчасових навантажень (вітрове навантаження, температурні кліматичні впливи, навантаження від руху ліфтів, сейсмічні дії та деформація основи, що супроводжується зміною структури ґрунту) у висотних будівлях вимагають від проектувальників підвищення вимог до стандартів якості будівельних матеріалів, зокрема використання особливо міцних металевих конструкцій та високоякісних бетонів нового покоління із забезпеченням технологічності суміші для ефективного вкладання її на об'єкті, високої міцності бетону (клас С50/60 та вище) та довговічності [41, 194].

У контексті оптимального використання бетону в будівельних конструкціях значний практичний інтерес представляє розроблення високофункціональних бетонів нового покоління (High Performance Concrete – НРС), які задовольняють критерії надійності протягом регламентованого життєвого циклу [171]. Принципи проектування таких бетонів, розроблені наприкінці ХХ століття, дозволили здійснити перехід від традиційних матеріалів з обмеженими властивостями до ефективних композитів із багаторівневою структурою та необхідними властивостями на

основі полікомпонентних систем, що забезпечує досягнення суттєвих технологічного, технічного та економічного ефектів [24, 171, 180, 191].

Високофункціональні бетони концептуально об'єднують групу багатокомпонентних композитів з регламентованими будівельно-технічними властивостями, одержаних з високорухомих бетонних сумішей, зокрема високоміцні [218, 222], самоущільнювальні [186], самоущільнювальні дисперсно-армовані [172, 304], реакційно-порошкові бетони [229], інженерні цементуючі композити (ЕСС – engineered cementitious composites) [185, 234, 271]. Основними характеристиками високофункціональних бетонів є високі реологічні (марка за консистенцією бетонної суміші P4–P5) та будівельно-технічні властивості (марка за морозостійкістю F300 і вище, клас за міцністю на стиск C50/60 і вище, високі показники водонепроникності, корозійної стійкості, надійні захисні властивості щодо сталеві арматури, низька пористість, усадка та стиранність) [171, 180, 229]. Разом з тим, важливим критерієм для будь-якого типу будівництва є швидкість виконання процесу, що вимагає застосування будівельних композитів з швидкими темпами набору ранньої міцності.

Інтенсивні способи зведення будівель вимагають впровадження сучасних технологій, які б забезпечили розпалублення монолітних конструкцій у короткі терміни, збільшення оборотності опалубки, підвищення ефективності будівельних робіт у різних температурних умовах тверднення, скорочення виробничого циклу. Враховуючи особливості монолітного будівництва, коли тверднення бетону відбувається без використання або з обмеженням теплового впливу, обов'язковим при швидкісній технології є впровадження швидкотверднучих в'язучих з отриманням високої міцності бетону через одну–дві доби, з забезпеченням підвищення міцності бетону в проектному віці, що може призводити до зменшення маси виробів та конструкцій, економії бетону на 8-30%, сталі – до 15% і зниження вартості на 3-15% [7, 39, 163]. При збереженні високої

міцності бетону досягається зменшення питомої витрати цементу, що призводить до зниження тепловиділення та усадки в конструкціях [188].

Крім цього, 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 [36, 98, 140]. У зв'язку з цим, виникає потреба у розробленні високоефективних швидкотверднучих будівельних композитів для забезпечення введення об'єктів в експлуатацію в короткі часові періоди та їх надійної роботи протягом усього життєвого циклу. Ремонт, реставрація та реконструкція 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 [15, 25, 114, 116, 118].

В умовах актуальних воєнно-політичних викликів, яким протистоїть Україна, використання захисних споруд цивільного захисту є найефективнішим способом захисту населення від небезпеки внаслідок надзвичайних ситуацій від дії засобів ураження в особливий період [4, 42, 125, 162]. При цьому пріоритетним напрямком є проектування й виготовлення ефективних ресурсозберігаючих конструкцій швидкоспоруджуваних захисних споруд як об'єктів, призначених для захисту широкого загалу населення у випадку виникнення надзвичайних ситуацій. Основними вимогами при проектуванні і будівництві таких споруд є можливість раннього навантаження конструкцій, швидке введення в експлуатацію, забезпечення захисних властивостей в умовах ударної та фугасної дії засобів ураження, простота конструкцій, що вимагає застосування високорухливих швидкотверднучих бетонів з підвищеними експлуатаційними властивостями [42, 125, 162].

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}) у нормальних температурних умовах тверднення більше 0,5. Крім високої швидкості набору ранньої міцності, такі бетони повинні характеризуватись високими показниками міцності у подальші терміни (швидкотверднучі високоміцні бетони), експлуатаційних характеристик (швидкотверднучі водонепроникні бетони), рухливості та експлуатаційних характеристик (високофункціональні бетони – НРС) [181, 229].

Як зазначають автори [9, 188], економічний ефект впровадження швидкотверднучих бетонів реалізується за рахунок зниження матеріаломісткості, зменшення енерго- і трудовитрат, значного зростання довговічності. При цьому подовжується термін міжремонтної експлуатації і знижуються експлуатаційні витрати, пов'язані з функціонуванням будівель і споруд, а також з проведенням відновлювальних та ремонтних робіт.

Розроблення інноваційних високотехнологічних будівельних матеріалів у будівництві створює можливість вирішення і виконання задач у контексті архітектури і дизайну, викликаних соціальними та економічними змінами. Впровадження новітніх технологій полягає у створенні оригінальної архітектурної концепції з врахуванням містобудівних, функціонально-планувальних та об'ємно-просторових рішень. Впровадження такої концепції дає змогу забезпечити різноманітність об'ємно-планувальних і конструктивних рішень, архітектурних форм, індивідуальну виразність будинків та вимагає застосування високорухливих бетонних сумішей [174]. Разом з тим, фундаментальною проблемою розроблення та впровадження бетонів нового покоління є забезпечення покращених будівельно-технічних властивостей в умовах високої технологічності бетонних сумішей, що передбачає максимальне уникнення трудомістких та енергозатратних операцій їх вкладання та ущільнення [9, 25, 39, 180, 218]. Факторами, які ускладнюють використання литих бетонів, виготовлених за традиційною технологією, є значне водо- та розчиновідділення, невисока життєздатність бетонних сумішей, низькі темпи набору ранньої міцності, понижена

морозостійкість та високі усадочні деформації бетону порівняно із бетонами на основі сумішей меншої рухливості при зниженні водовмісту [120].

У зв'язку з цим, задоволення потреб сучасного інноваційного будівництва вимагає розширення використання високофункціональних конструкційних бетонів на основі високотехнологічних сумішей марки за консистенцією P5 (осадка конуса більше 20 см), а також бетонів, здатних до самоущільнення (самонівелювання) (Self-Compacting Concrete – SCC). Технічні ефекти використання самоущільнювальних бетонних сумішей полягають у здатності ущільнюватися під дією сил гравітації без механічного впливу в густоармованих каркасах конструкцій та конструкціях складної конфігурації, забезпеченні після розпалублення високої якості поверхні конструкції, заповнення порожнин старого бетону та якісне зчеплення з ним [33, 84, 105, 186, 204]. Самоущільнювальний бетон забезпечує скорочення часу будівництва, зниження рівня шуму, зменшення впливу на сусідні споруди і трудомісткості виконання робіт [229].

Однак, як відзначає J. Szwabowski та ін. [289], складність проектування самоущільнювального бетону полягає в забезпеченні високих технологічних властивостей суміші та експлуатаційних характеристик затверділого бетону. При цьому пріоритетною вимогою є покращені реологічні показники бетонної суміші – рухливість, в'язкість, сегрегація, нівелювання у густоармованих конструкціях, видалення захопленого повітря. Тому сучасні технології монолітного бетонування з використанням самоущільнювального бетону вимагають розроблення сильно- та суперпластифікованих портландцементів (розплив стандартного конуса відповідно не менше 150 та 180 мм) [28, 61, 86]. Проте такі портландцементи характеризуються високим повітрязахопленням, сповільненими термінами тужавіння та тверднення в ранній період, особливо при понижених додатних та від'ємних температурах, зростанням втрат маси зразків та значними усадочними деформаціями [24, 102, 105, 135].

Г.В. Несветаєв показав [105], що деформації усадки самоущільнювального бетону дещо збільшуються, а початковий модуль пружності зменшується порівняно з показниками бетонів однакового класу, одержаних за традиційною технологією. Самоущільнювальний бетон класу С32/40 одержано С.В. Ковалем та ін. [66] з використанням вапнякового мікронаповнювача, при цьому міцність такого бетону через 3 доби не перевищує 50% марочної. Р.Ф. Руновою та ін. [121, 123, 151], розроблено карбонатвмісний високофункціональний бетон для зведення масивних конструкцій класу за міцністю на стиск С20/25, що характеризується пониженими тепловиділенням та деформаційними напруженнями, проте такі бетони не задовольняють вимоги щодо самоущільнення та швидкості тверднення.

Отже, актуальним завданням будівельної галузі є розроблення та впровадження швидкотверднучих високофункціональних будівельних композитів, які характеризуються високими показниками ранньої та проектної міцності, а також будівельно-технічних властивостей для забезпечення швидких темпів зведення будівельних об'єктів, в т.ч. захисних споруд з підвищеним рівнем тріщиностійкості, опором до різних видів силових впливів, а також проведення ремонтних та відновлювальних робіт. Вирішення проблеми забезпечення високих темпів набору ранньої міцності в умовах високої рухливості бетонної суміші зумовлює необхідність розроблення швидкотверднучих та надшвидкотверднучих в'язучих.

1.2. Особливості складів та властивості швидкотверднучих і надшвидкотверднучих цементів

У сучасних технологіях будівництва в умовах підвищеної рухливості бетонних сумішей важливим критерієм є забезпечення інтенсивної кінетики набору міцності бетону в ранній період тверднення. Отримання бетонів, які характеризуються високою міцністю в ранні терміни тверднення (1-3 доби) у

нормальних умовах, виходячи з фізичних основ структуроутворення, забезпечується застосуванням швидкотверднучих і надшвидкотверднучих в'язучих [7, 79, 168, 229, 255].

Згідно з класифікацією за швидкістю тверднення (ДСТУ Б В.2.7-281:2011) до швидкотверднучих відносяться цементи з нормуванням міцності при стиску через 2 доби, що є підвищеною порівняно з нормальнотверднучим цементом, та у віці 28 діб, а до надшвидкотверднучих – цементи з нормуванням міцності при стиску у віці 1 доби та менше, що підвищена порівняно з нормальнотверднучим цементом, та у віці 28 діб. У той же час, згідно класифікації швидкотверднучих в'язучих (група ТВ2) за ДСТУ Б В.2.7-91-99 встановлено вимогу щодо міцності через 2 доби, яка повинна бути не менше 55% від 28-ми добової міцності.

Й. Штарком, Б. Віхтом [168] запропоновано класифікацію швидкотверднучих цементів за типом основних компонентів або мінералів. Як основні компоненти, що характеризуються високою швидкістю гідратації, у складі швидкотверднучих цементів є силікати кальцію (портландцементний клінкер з високим вмістом аліту та цементи на його основі); алюмінати кальцію (глиноземисті цементи); алюмосульфат кальцію $C_4A_3\check{S}$ (кальцій алюмосульфатний цемент); алюмофторид кальцію $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (кальцій алюмофтористий цемент, Regulated Set Cement, розроблений в США, та Jet Cement, одержаний в Японії); алініт $Ca_{11}(Si_{0,75}Al_{0,24})O_{18}Cl$ (алінітовий цемент).

Згідно з класифікацією портландцементів загальнобудівельного призначення (ДСТУ Б В.2.7-46:2010) портландцемент з високою ранньою міцністю марок 400 і 500 при стандартних випробуваннях повинен характеризуватись границею міцності при стиску через 2 доби відповідно не менше 15 і 20 МПа [51]. Разом з тим, Європейські норми EN 197-1 та ідентичний до них стандарт України ДСТУ Б EN 197-1:2015 встановлюють вимоги щодо показників міцності через 2 доби для портландцементів з

високою ранньою міцністю класів 32,5R, 42,5R, 52,5R відповідно більше 10, 20 чи 30 МПа. При цьому міцність портландцементів визначається відповідно до EN 196-1 при В/Ц=0,5, що більшою мірою відповідає технологіям високофункціональних бетонів [5].

Міцність глиноземистих цементів згідно з ДСТУ Б В 2.7-258:2011 через одну добу повинна перевищувати значення 22,5; 27,4; 32,4 МПа та 40,0; 50,0; 60,0 МПа через 3 доби відповідно для марок 40, 50, 60. Висока рання міцність даних в'язучих обумовлюється утворенням гідроалюмінатів C_3AH_6 при гідратації монокальцієвого алюмінату CA , який є основною фазою глиноземистого цементу. Однак гексагональні гідроалюмінати можуть перекристалізовуватися в кубічний гідроалюмінат C_3AH_6 , що супроводжується зниженням міцності каменю [35, 143]. Крім того, використання глиноземистого цементу суттєво підвищує собівартість бетонів на їх основі.

Всі спеціальні цементы, отримані на основі алюмосульфату кальцію $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$, характеризуються високою ранньою міцністю (через 1 добу 35-40 МПа), контрольованим розширенням або компенсацією усадки, що значною мірою обумовлюється швидким утворенням еtringіту. Алюмінатно-білітовий цемент (Porsal cement) за рахунок наявності фаз CA , $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ та C_2S характеризується високою міцністю як в ранньому, так і пізньому віці [35, 143, 237]. Однак стабільність сульфоалюмінатів є обмеженою, високий вміст сульфатів призводить до їх значної внутрішньої рециркуляції в пічних системах, що створює проблеми з футеруванням, крім того, такі цементы є недовговічними в сульфатному середовищі.

Фторвмісні Regulated Set Cement і Jet Cement характеризуються міцністю 4-15 МПа через 2-6 год, а через 28 діб – до 45 МПа [168]. Авторами [221] одержано швидкотверднучий фторвмісний цемент з показниками міцності 5,2; 18,8 і 57,5 МПа через 3 год, 1 та 3 доби відповідно. Однак, такі цементы характеризуються прискореними термінами тужавіння, а зростаюча

кількість алюмінатів у клінкері спричиняє погіршення довговічності бетонів і розчинів на їх основі.

При виробництві алінітового цементу сировинну суміш модифікують додаванням хлориду кальцію в кількості до 10 мас.%, що дозволяє знизити максимальну температуру випалу до 1000–1100°C [168, 229]. У Німеччині алінітовий цемент одержували з використанням відходів очистки димових газів сміттєспалювальних установок [300]. Фазовий склад алінітового клінкеру представлений 60–80% алініту, який є високоосновним алюмо- і хлорвмісним силікатом кальцію $\text{Ca}_{11}(\text{Si}_{0,75}\text{Al}_{0,24})\text{O}_{18}\text{Cl}$, 10–30% беліту, 5–10% $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$, 2–10% феритної фази. Алінітовий цемент – це швидкотужавіюче і надшвидкотверднуче в'язуче. Разом з тим, недоліками бетонів на його основі є невисока морозостійкість, підвищена усадка. Крім цього, Європейськими вимогами обмежується вміст хлоридів у армованому бетоні, особливо попередньо напруженому, тому використання алінітового цементу є обмеженим.

В.Д. Глуховським, П.В. Кривенком, Р.Ф. Руновою, К.К. Пушкарьовою та ін. [21, 78, 169, 228] розроблені особливошвидкотверднучі високоміцні лужні цементы, які одержують при замішуванні меленого шлаку водними розчинами солей лужних металів, а в якості активатора додатково вводять 2-6 мас.% портландцементного клінкеру. Бетони на основі шлаколуужних в'язучих характеризуються високою водо- та сульфатостійкістю, водонепроникністю та довговічністю [25, 77, 278, 293], проте такі лужні в'язучі ще не отримали широкого застосування при монолітному будівництві.

А.Р. Блажис та ін. [14, 76] розроблені надшвидкотверднучі високоміцні лужні клінкерні в'язучі на основі портландцементного клінкеру, рідкого скла та добавки-регулятора термінів тужавіння – фториду калію. Такі в'язучі через 5 хв. набувають міцності 8, через 1 год – 25, через 1 добу – 86 МПа. Однак бетони на основі лужних клінкерних в'язучих швидко

втрачають рухомість, що обмежує їх використання в технологіях монолітного бетонування.

Л.Г. Шпиноюю, М.А. Саницьким та ін. [144] розроблено пластифіковані швидкотверднучі безгіпсові портландцементи на основі портландцементного клінкеру з використанням комплексних хімічних добавок на основі лігносульфонатів технічних та прискорювачів тверднення. Разом з тим, випуск спеціальних швидкотверднучих цементів потребує створення спеціальних технологічних ліній помелу, транспортування та зберігання, їх використання суттєво підвищує собівартість бетонів, що обмежує широке впровадження.

З вище вказаного слідує, що швидкотверднучі цементі на основі клінкерів спеціального мінералогічного складу та спеціальні швидкотверднучі цементі характеризуються підвищеною собівартістю, вони можуть спричиняти швидку втрату рухливості бетонних сумішей, зниження довговічності бетонів на їх основі. У зв'язку з цим, значний практичний інтерес представляє одержання цементів з високою ранньою міцністю на основі портландцементного клінкеру.

Як зазначають автори [35, 143, 144, 229], основні напрямки отримання надшвидкотверднучих портландцементів базуються на забезпеченні необхідних хіміко-мінералогічного складу та структурних особливостей клінкеру, дисперсності цементу, введенні спеціальних кристалізаційних затравок, механо-хімічній активації цементів з введенням в процесі помелу суперпластифікаторів.

Один з методів одержання портландцементів з високою міцністю в ранньому віці ґрунтується на формуванні в складі цементного каменю підвищеної кількості речовин типу гідросульфоалюмінату кальцію, що швидко кристалізуються і створюють міцний кристалічний каркас [143, 168]. Такі швидкотверднучі цементі, одержані змішуванням чи розмелюванням портландцементу, алюмінатів кальцію (синтезований $C_{12}A_7$, алюмінатний цемент) та сульфату кальцію (ангідрит, випалена ангідрито-вапняна добавка,

фосфогіпс), характеризуються зростанням ранньої міцності на 50–60% порівняно з портландцементом [106, 198, 202, 267]. Проте такі в'язучі характеризуються прискореними термінами тужавіння, що обмежує їх використання у високофункціональних бетонах.

Технології високоміцних швидкотверднучих цементів спрямовані на поглиблення процесів гідратації та зниження пористості [144, 255]. Для прискорення протікання реакцій, зростання їх швидкості необхідно збільшувати ступінь дисперсності портландцементу, в результаті чого константа швидкості процесів гідратації зростає обернено пропорційно квадрату радіуса частинок [96]. Фундаментальними дослідженнями В.В. Болдирева і Є.Г. Аввакумова [158] показано, що механічне подрібнення матеріалів зумовлює протікання фізико-хімічних процесів, які зумовлюють збільшення потенціальної та поверхневої енергії речовини і зростання її хімічної активності, при цьому отримані механоактивовані матеріали характеризуються термодинамічною метастабільністю, що сприяє зростанню їх здатності вступати в хімічну взаємодію.

Отримання особливошвидкотверднучих в'язучих, що характеризуються високою ранньою ($R_{c3} \geq 45$ МПа) та марочною міцністю 70 МПа і вище стає можливим при розмелюванні портландцементу до питомої поверхні 500–600 м²/кг [160]. Однак, до недоліків тонкомелених портландцементів відносять суттєве (до 40–50%) зниження продуктивності мелючих агрегатів, зростання витрат електроенергії на розмелювання та швидке зниження активності при зберіганні.

У США одержують особливошвидкотверднучий цемент з міцністю 10–13 МПа через 6 год нормального тверднення. Проте технологічний процес його одержання є складним та дорогим і полягає у виділенні з цементу частинок розміром більше 20 мкм, їх домелюванні та змішуванні з відсепарованою дрібнодисперсною фракцією [168, 175].

При надтонкому подрібненні можливим є спад міцності портландцементу внаслідок агрегування його частин та перекристалізації

гідратних новоутворень, про що свідчать дослідження вчених [158, 160]. Спостерігається також зниження сульфатостійкості та морозостійкості портландцементу, збільшення його водопотреби, посилення усадочних деформацій. У зв'язку з цим, доцільним є розмелення портландцементу до питомої поверхні до $500 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Перспективним напрямком виробництва високоміцних швидкотверднучих цементів є технології, що поєднують можливість забезпечення їх високої гідратаційної активності і максимально низької водопотреби. Перевагами таких технологій є знижена енергоємність, пов'язана із заміною частини клінкеру мінеральними компонентами [138, 181]. Дослідженнями властивостей портландцементів з механо-хімічною активацією та бетонів на їх основі присвячені праці Ю.М. Баженова, І.В. Барабаша, В.І. Батракова, М.А. Саницького та ін. [7, 9, 96, 135]. Здійснення механо-хімічної активації в'язучого у присутності ефективних поверхнево-активних речовин передбачає інтенсифікацію хімічних процесів під дією механічної енергії.

В'язучі, отримані сумісним помелом портландцементного клінкеру, мінеральних компонентів та добавок пластифікуючої групи з утворенням органо-мінеральних комплексів між портландцементними мінералами і молекулами ПАР, стали відомими як в'язучі низької водопотреби (ВНВ). Такі матеріали зберігають переваги тонкомелених цементів при значному зниженні їх водопотреби. ВНВ характеризуються високою міцністю до 100 МПа, високою дисперсністю ($S_{\text{пит}}=500-600 \text{ м}^2/\text{кг}$) і регламентованим зерновим складом [9, 35, 283]. Разом з тим, процеси раннього структуроутворення ВНВ можуть сповільнюються за рахунок наявності суперпластифікатора, крім того, виробництво ВНВ пов'язане з певними ускладненнями технологічного процесу, обумовленими необхідністю введення при помелі в'язучого суперпластифікатора, а також забезпечення умов помелу, що запобігають його термічній деструкції.

Одним з ефективних методів активації тверднення портландцементів є використання добавок-електролітів [39, 50, 71, 161, 179]. Механізм їх дії полягає у зміні іонної сили порового розчину, в результаті чого зростає розчинність в'язучого та продуктів гідратації. О.О. Пащенко, М.А. Саницький та ін. [144] показали, що за впливом на раннє структуроутворення портландцементу добавки-електроліти можна поділити на дві групи. До першої відносять солі натрію: хлорид, нітрит, нітрат, які суттєво не впливають терміни тужавіння. До другої групи належать солі калію, карбонат і силікат натрію. Катіон калію характеризується здатністю до комплексоутворення з катіоном кальцію у ранній період гідратації, а карбонати і силікати лужних металів вступають в обмінні реакції, в результаті цього гіпс не здійснює своєї основної функції як сповільнювача тужавіння трикальцієвого алюмінату.

Добавки-електроліти у вигляді іонів у розчині діють на в'язучі на молекулярному рівні та впливають на процес виникнення зародків і швидкість росту кристалів [24, 39, 150, 179]. Деякі добавки-прискорювачі реагують з в'язучим з утворенням малорозчинних сполук [9, 202], що зумовлює прискорення процесу гідратації за рахунок швидкого утворення гелю, коагуляції порового розчину, при цьому відбувається зближення зерен цементу та гідратних новоутворень. Разом з тим, прискорювачі тверднення можуть викликати корозію арматури чи зниження довговічності бетону [39, 229, 255, 259].

Фундаментальними дослідженнями процесів тверднення цементу і формування структури цементного каменю визначено основні напрямки одержання швидкотверднучих і високоміцних в'язучих, що базуються на уявленнях про цементний камінь як капілярно-пористе тіло. Міцність цементної матриці значною мірою залежить від розміру та кількості пор, що визначається водоцементним відношенням. У цьому плані розроблені DSP та MDF-матеріали [144, 229]. В'язуче DSP з ущільненою системою гомогенно розміщених ультрадисперсних частинок, одержують змішуванням

портландцементу, мікрокремнезему та суперпластифікатора. При зниженні водопотреби до $V/C=0,12-0,22$ цементний камінь характеризується міцністю 350-400 МПа. Проте така технологія потребує застосування високошвидкісних змішувачів, при цьому суміш характеризується низькою рухливістю, а цементний камінь – підвищеною здатністю до тріщиноутворення.

Матеріал MDF – цемент без макродефектів, одержується змішуванням портландцементу та водорозчинного полімеру. Міцність на стиск такого матеріалу досягає 350 МПа, міцність на згин – 150 МПа, при цьому пористість знижується до 2-5% [229]. Разом з тим, використання полімеру значно підвищує собівартість в'язучого, а низька рухливість суміші вимагає застосування роликового формування у поєднанні з пресуванням при тиску 5 МПа.

Тому розвиток бетонних технологій, який базується на використанні високорухливих сумішей, вимагає їх модифікування високоефективними водоредукуючими добавками для зменшення водоцементного відношення [9, 45, 50, 173]. Основою таких добавок є поверхнево-активні речовини (ПАР), які характеризуються поверхневою активністю по відношенню до води внаслідок особливості їх будови [104, 150, 161, 204]. Молекули ПАР мають полярну частину, представлену функціональними групами $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$, $-O-$, $-SO_2OH$ та ін., і неполярну, представлену аліфатичними або ароматичними вуглеводневими радикалами. 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 пластифікування бетонної суміші [28, 204].

Разом з тим, гідрофільні адсорбційні шари полімерів, одержаних конденсацією з формальдегідом сульфопохідних конденсованих поліциклічних бензолів, сульфованих меламін- та нафталінформальдегідних смол, модифікованих лігносульфонатів гальмують гетерогенні процеси

гідратації та гідролізу цементу в початковий період внаслідок виникнення значного дифузійного опору в перехідних шарах.

Ефективними водоредукуючими добавками у портландцементних системах є полікарбоксилатні ефіри [155, 197]. Вивченням складу і механізму дії полікарбоксилатів [54, 187, 204, 297] встановлено, що молекула полікарбоксилатного ефіру складається з головного ланцюга з карбоксилатними групами, заряджених негативно, і бічних ланцюгів, які відповідають за просторове відштовхування. За рахунок збільшення довжини 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 плівок полімеру, що забезпечує доступ води до клінкерних мінералів, на відміну від пластифікаторів на основі сульфованих меламін- і нафталінформальдегідних смол [204, 214]. Разом з тим, автори [26, 27] відзначають сповільнення процесів гідратації портландцементу в ранній період.

Дослідженнями Л.Г. Шпинової та ін. [157] було показано, що частинки цементу розміром до 10 мкм при взаємодії з водою замішування повністю гідратуються, а крупніші частинки гідратуються тільки на поверхні. Негідратовані частинки портландцементу вбудовуються в мікроструктуру цементуючої матриці як мікронаповнювач [138, 144]. У результаті цього утворюється гідроізоляційна оболонка зі щільного цементного каменю, майже нерозчинного у воді, зупиняється дифузія води до непрореагованих з дисперсійним середовищем частинок цементу та подальший процес гідратоутворення практично зупиняється, тому частину цементу можна замінити ультрадисперсними добавками, що не призводить до спаду міцності модифікованого бетону [124, 135, 181, 193, 236, 275, 288].

На думку авторів [275] мінеральні добавки знижують пористість цементної матриці за рахунок заповнення порожнин, ефективного

блокування капілярів ультрадисперними частинками та посилення міжфазної перехідної зони заповнювач-цементна матриця, забезпечуючи щільну упаковку частинок. С.С. Капрієлов та ін. [58] відзначають, що частинки ультрадисперсного матеріалу в цементуючих системах не повинні огортати поверхні нових фаз та перешкоджати утворенню кристалогідратів, що досягається за рахунок оптимізації кількості та дисперсності мінерального компонента. Ефективність упакування частинок залежить від гранулометричного розподілення частинок [167]. При цьому перевага надається бінарній чи потрійній системі з контрольованим розподілом окремих фракцій в різному діапазоні розмірів частинок, так званий переривчастий гранулометричний склад [199, 262, 274].

При розробленні високорухливих високоміцних матеріалів на основі портландцементу автори [167] звертають увагу на необхідність застосування принципів формування надщільної упаковки, що реалізується шляхом використання мінеральних добавок, зокрема золи-винесення, метакаоліну та мікрокремнезему, при введенні яких до складу портландцементу відбувається самоущільнення на мікрорівні і значне підвищення характеристик портландцементу [9, 38, 58, 181, 225, 227, 275].

Згідно з даними [135, 201, 208, 243], зола-винесення позитивно впливає на легкоукладальність сумішей, знижує їх водовідділення, покращує якість поверхні бетону, сульфатостійкість, стійкість до лужної та хлоридної корозії, знижує тепловиділення і деформації усадки, підвищує міцність та тріщиностійкість бетону на пізніх термінах тверднення. Проте характеризується пониженою пуцолановою активністю та потребує активації [38, 138, 274].

Використанню метакаоліну в портландцементних системах присвячено ряд досліджень [84, 94, 222, 227, 230], при цьому ефекти дії метакаоліну переважно пов'язуються з його пуцолановою активністю та ефектом ущільнення цементної матриці, що дозволяє підвищити її стійкість до різних агресивних впливів. Позитивний вплив добавок метакаоліну та

мікрокремнезему підтверджується дослідженнями S. Kaprielov та ін. [222], згідно з якими введення ультрадисперсних матеріалів призводить до зміни балансу між гелевими та капілярними порами на користь перших та обумовлює відсутність висолоутворення.

При застосуванні аморфного мікрокремнезему (побічного продукту виробництва феросиліцію), частинки якого є дисперснішими від частинок цементу, відбувається заповнення пустот між цементом та заповнювачами [225]. Рівномірно розподіляючись між зернами цементу, мікрокремнезем завдяки його високій питомій поверхні на ранніх стадіях реагує з гідроксидом кальцію, утворюючи низькоосновні гідросилікати кальцію в міжзерновому просторі з ущільненням цементного каменю [192, 195, 306]. Дрібнодисперсні частинки в цементних системах виконують роль центрів кристалізації та прискорюють тверднення [222]. Разом з тим, одним із недоліків ультрадисперсних добавок вважають підвищену водопотребу та здатність до агрегації, внаслідок чого портландцементні системи втрачають рухливість, що призводить до застосування підвищеної кількості суперпластифікаторів для забезпечення пластифікуючого ефекту [150, 197]. Добавка метакаоліну одержується із спеціальної сировини та з використанням спеціального обладнання, що збільшує його собівартість.

У зв'язку з цим, застосування однокомпонентних добавок у технології бетонів не завжди визначається технологічною і економічною ефективністю, що зумовлено проявом негативних властивостей, крім позитивного впливу на показники бетону і розчину. Зокрема, добавки пластифікуючої групи, які підвищують рухливість, одночасно призводять до зниження ранньої міцності. Зменшення негативного впливу монодобавок досягається введенням компонента, який знижує або усуває негативний ефект монодобавки, при цьому може досягатися як адитивна, так і синергетична дія, при підсиленні основного ефекту добавки та нейтралізації його негативного побічного ефекту [7, 9, 34, 117].

Значний практичний інтерес представляє застосування комплексних добавок, що поєднують пластифікатор та прискорювач тверднення [37, 90]. Ефективність дії таких добавок обумовлена прискореним формуванням субмікропористої однорідної структури з максимально рівномірним розподіленням твердої фази [48]. Разом з тим, при використанні комплексних модифікаторів пластифікуюче-прискорюючої дії в умовах підвищеної рухливості слід враховувати їх компатибельність (сумісність) із в'язучими, а також можливість забезпечення стабільності сумішей [24, 153].

Концепція швидкотверднучих портландцементних систем для високофункціональних бетонів передбачає створення модифікованої цементуючої матриці для управління реологією високорухливих однорідних сумішей з неодмінною умовою підвищення міцності та довговічності матеріалу [181, 188, 289]. Дослідженнями, проведеними Ю.М. Баженовим, Л.Й. Дворкіним, В.І. Калашкіковим, С.В. Ковалем, Р.Ф. Руновою та ін. [6, 18, 57, 66, 120], показано, що розроблення литих бетонів зумовлює багатокомпонентність цементуючої матриці за рахунок введення пластифікуючих та мінеральних добавок для попередження розшарування, седиментації суміші та забезпечення міцнісних показників [45, 84, 306].

В.Р. Фалікманом [154] обґрунтовано, що синтез міцності та довговічності портландцементного каменю визначаються забезпеченням оптимальної мікроструктури цементуючої матриці, зменшенням макропористості, зміцненням контактних зон цементного каменю та заповнювача за рахунок цілеспрямованого використання комплексів хімічних модифікаторів, ультрадисперсних матеріалів з підвищеною пуцолановою активністю. Ю.М. Баженов та ін. [7] наголошують, що саме мікроструктура бетонів визначає їх властивості. Тому існуючі технологічні рішення керування властивостями портландцементів приймаються на рівні мікроструктури [1, 31, 53, 122, 146, 166, 212].

Міцність каменю як у ранній, так пізній період визначається фазовим складом гідратних новоутворень, а стабільність утворених гідратів

обумовлює інтенсивність деструкційних процесів у цементуючій матриці. Авторами [67, 143, 144, 157] показано, що кристалічний скелет гідроксиду кальцію, гідросульфоалюмінату кальцію, гідроалюмінатів кальцію відіграє армувальну роль в цементному камені та сприяє утворенню міцних зв'язків між продуктами гідратації цементу в ранній період, підвищує щільність та механічну міцність цементного каменю. Проте такі кристалогідрати можуть перекристалізовуватись з часом або піддаватися корозії, що призводить до зниження міцності каменю.

В той же час, при введенні ультрадисперсних мінеральних добавок до складу портландцементних систем відбувається зміна балансу між гідратними фазами в бік збільшення дисперсності з переходом від мікро- до наномасштабного рівня за рахунок зростання кількості більш міцних та стійких низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH(I) замість портландиту та високоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH(II) [6, 8, 154, 164, 294]. При цьому синергетичний ефект комплексної органічної добавки забезпечує водоредукуюча основа, що сприяє скороченню тривалості пластичного стану цементного тіста, відповідно, інтенсифікації гідратації і набору міцності цементного каменю з створенням високощільної, мікропористої, дрібнодисперсної структури за рахунок формування нанорозмірних гідросилікатних фаз [58, 176, 225, 245]. Тому сучасні технології швидкотверднучих портландцементних систем повинні передбачати управління процесами гідратації та синтезу міцності на кожному структурному рівні в'язучого.

Зменшення розмірів частинок до нанорівня дозволяє одержувати матеріали з новим рівнем показників властивостей за рахунок направлено керування процесами раннього структуроутворення із зменшенням дефектності та дисперсності структури. У зв'язку з цим, значний практичний інтерес для одержання високотехнологічних цементуючих систем з інтенсивним набором ранньої міцності викликає застосування прийомів

наномодифікування для цілеспрямованого формування багатофазної системи складної ієрархії.

1.3. Фізико-хімічні основи наномодифікування цементуючих систем та бетонів

Сучасні досягнення в області досліджень цементів та бетонів дозволили розглядати бетон з точки зору нанорівня як матеріал, що 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. Згідно В. Middendorf, N. B. Singh, M. J. Setzer [246, 276] спектр частинок і пор бетону охоплює розміри від нанометра до декількох сантиметрів. В той же час, Н. М. Jennings, J. W. Bullard [219] запропонували методологію моделювання властивостей бетону «знизу–вгору», яка виходить з найменших атомних масштабів, у деяких випадках це масштаби електронних взаємодій між атомами та іонами, і в подальшому інтегрується з моделями поведінки в мезо- і макроскопічних масштабах.

Атомарний рівень керування процесами раннього структуроутворення базується на кристалохімічному підході до регулювання гідратаційної активності цементних мінералів, розробленому М. А. Саницьким [128, 144], що обумовлюється структурними особливостями будови мінералів і визначається ведучою роллю катіону кальцію в формуванні гідратних новоутворень. Такий підхід дозволяє поглибити уявлення про природу в'язучих властивостей портландцементів і визначити шляхи направленої синтезу міцності штучного каменю. На

основі кристалохімічного аналізу структури силікатів кальцію виявлено, що процесами, які визначають механізм їх гідратації є поліконденсація $[\text{SiO}_4]$ -тетраєдрів в твердій фазі каменю, вилуговування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та його кристалізація в порах. Кристалохімічний підхід дозволяє керувати стабільністю гідроалюмінатних фаз цементного каменю, які створюють в початковий період тверднення первинний кристалічний зросток і визначають фізико-механічні властивості портландцементу.

На думку Ю.М. Баженова та В.Р. Фалікмана [6, 154] нанорівень розташовується відразу за атомним і представлений гідросилікатним гелем (до 100 нм). Міцність цементного каменю забезпечується кристалами і їх зростками, розміри яких знаходяться в межах 10^{-7} – 10^{-9} м. У проміжках між кристалами розміщуються продукти гідратації, розміри яких менші, ніж 10^{-9} м [143, 285]. Вони ущільнюють вільний простір, омонолічуючи всі новоутворення.

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 [111, 302]. З позицій формування всього комплексу фізико-механічних характеристик цементної матриці і цементних бетонів виявлені три основні елементи нанометричного масштабу: гідросилікати кальцію, гелеві пори та мікрокапілярні пори діаметром до 200 нм [6, 154].

Проміжні і мікрокапілярні пори діаметром до 200 нм, які в умовах нормальної вологості практично завжди заповнені фазоутворюючою рідиною, де протікають процеси перекристалізації первинних і утворення вторинних кристалогідратів, визначають здатність цементної системи зберігати можливість до реалізації продовження процесів структуроутворення, самозаліковування і зміцнення [144, 237, 276].

З позицій поромеханіки гель C-S-H, що містить до 18% внутрішніх нанопор, заповнених структурною водою, відповідає за поропружні властивості. C-S-H фаза характеризується шаруватою структурою, шари якої

розділені порами гелю, заповненими міжшаровою та адсорбованою водою [143]. Елементарна тверда фаза, що має розміри близько $(5-10) \cdot 10^{-9}$ м і відповідає за поропружні властивості системи, зумовлює поведінку цементних матеріалів при висушуванні, під навантаженням і при старінні, що робить бетон об'єктом нанонауки та нанотехнологій [154, 245, 249, 251].

Гідросилікатна фаза утворюється шляхом гідратації силікатних мінералів або внаслідок пуцоланових реакцій та існує у цементному камені у формі C-S-H(I) – недосконало кристалічних структур з співвідношеннями C/S=1–1,5, які мають форму фольги і утворюються внаслідок реакції $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з SiO_2 ; та CSH(II) - недосконало кристалічних структур з відношенням C/S = 1,5–2,0, які мають форму ниток і утворюються внаслідок гідратації C_3S [143, 144, 224, 229]. Гідросилікатна фаза характеризується ізометричними взаємозв'язаними частинками з площею поверхні близько $250 \text{ м}^2/\text{г}$ [207]. Дослідженнями Й. Штарка та ін. [168] показано, що C-S-H фази є голчастими волокнами довжиною 1,5 мкм діаметром 10 нм з гострими кінцями, які з'єднані між собою. Таке сполучення за принципом замка-блискавки зумовлює високе наростання міцності цементного каменю.

В той же час, кристалічні гідратні фази – гідроалюмінати, гідросульфалюмінати кальцію, гідроксид кальцію внаслідок крупнокристалічного характеру і неідеальної зв'язності є слабкою ланкою в структурі цементного каменю [142, 168].

У зв'язку з цим, протягом останніх кількох років у будівництві акценти перейшли до нанотехнологій [176, 178, 203, 213, 253, 282, 303]. Об'єктами нанотехнологій можуть бути як безпосередньо нанoelementи з характерними розмірами як мінімум в одному вимірі (наночастинки, нанопорошки, нанотрубки, нановолокна, наноплівки), так і макроскопічні об'єкти, структура яких контрольовано створюється на рівні окремих нанoelementів [59, 205, 242, 256, 270]. При цьому основною задачею наномодифікування є забезпечення керованого структуроутворення з більшою кількістю нанорозмірних продуктів гідратації.

Нанотехнології у широкому значенні охоплюють область науки та технології, які стосуються елементів менших 100 нм ($100 \cdot 10^{-9}$ м), у будівництві ця область розширюється до 200 нм та супутніх нановзаємодій (явищ) [6, 19, 65, 245, 254, 303]. Наноматеріали належать до колоїдних частинок з різним рівнем дисперсності і підпорядковуються законам колоїдної хімії [67, 111, 302]. При цьому дисперсні системи, що містять понад 10% (за об'ємом) нанoeлементів належать до наноматеріалів, а при вмісті наночастинок менше, ніж 10 % – до наномодифікованих матеріалів [65].

Нанорозмірні частинки характеризуються значною часткою атомів поверхні, які виявляють більшу спорідненість до інших атомів, у них змінені міжатомні відстані, щільність електронних станів, що впливає на значне збільшення активності та реакційної здатності частинок і визначає об'ємні властивості матеріалу [44, 52, 137, 203, 270, 280]. Значна кількість поверхневих атомів у наночастинках забезпечує істотний внесок в енергію системи, що зумовлено відмінністю енергетичного стану поверхневих атомів, який визначається надлишком поверхневої енергії та поширюється на 0,1 нм вглиб об'єму [74, 83, 178, 283], при цьому суттєво зростає роль міжфазної поверхні. Розмірний ефект також визначає зміну властивостей в системі, що пов'язано з фізичною природою міцності наночастинок і обумовлено силами взаємодії між атомами або іонами [137]. Руновою Р.Ф. [119] показано, що основою тверднення мінеральних систем є контактно-конденсаційні принципи, які розкривають суть взаємозв'язку між конденсацією дисперсних частинок речовини і їх енергетичним та фізичним станом, при цьому енергетичний стан є вагомим причиною її здатності до активних хімічних процесів.

При переході до наномасштабного рівня також зростає роль електроповерхневого потенціалу речовин, електрогетерогенних взаємодій в дисперсних системах та електрогетерогенних контактів між протилежно зарядженими поверхнями кристалогідратів та гідросилікатів кальцію у

формуванні міцності цементного каменю, на що вказують А.М. Плугін та А.А. Плугін та ін. [67].

Наномодифікування охоплює сукупність прийомів, хімічних і фізико-хімічних способів, спрямованих на синтез в об'ємі або на поверхні матеріалу структур, які хоча б в одному напрямку є нанорозмірними [59, 70, 248] і може бути виконане на одному або всіх етапах структуроутворення: тверда фаза, рідка фаза або межі розділу рідина-тверде тіло [81, 213].

Наномодифікування цементних систем можна здійснювати двома способами [183, 253]. Першим із них є просте модифікування, яке полягає в одностадійному введенні наномодифікаторів, другим – комплексне модифікування, яке є складним, багатоступеневим процесом з отриманням синергетичних ефектів (пуцоланізація, мікроармування, покращення зчеплення).

У той же час, нанотехнології передбачають наномодифікування за напрямком «зверху–вниз» («top–down»), коли матеріали диспергуються до об'єкта розміром у кілька нанометрів [178, 282, 298]. Для наноцементів, одержаних за технологіями «зверху–вниз» шляхом механо-хімічної активації до питомої поверхні 300-900 м²/кг при підвищеній кількості мінеральних кремнеземвмісних добавок, в присутності модифікатора нафталінсульфонатного типу, характерне формування на частинках портландцементу суцільних нанооболонок товщиною 20-100 нм, які структуровані катіонами кальцію, що призводить до прискорення тверднення та підвищення будівельно-технічних властивостей порівняно з портландцементом [12, 13, 283]. Разом з тим, наноцемент з пластифікатором нафталінформальдегідного типу є менш ефективний, так як нанокapsули утворюються тільки на поверхні крупних частинок цементу.

Інша технологія наноцементів полягає в одержанні дрібнодисперсного цементу з вмістом наночастинок 24,0% (Fine Cement) і ультрадисперсного портландцементу з вмістом частинок менших 1 мкм – 39,0% (UltraFine Cement) [183]. Використання таких наноцементів дозволяє підвищити ранню

та марочну міцність бетонів на їх основі в 1,5-2 рази. Разом з тим, така технологія вимагає використання високоенергетичних млинів, що підвищує витрату електроенергії на розмелювання [175, 298].

Метод отримання нанооб'єктів «знизу–вверх» («bottom–up») полягає у введенні синтезованих наночастинок для формування макроструктури матеріалу [178, 242, 248]. При цьому відбувається оптимізація розподілу зерен за розміром, що призводить до одержання високонаповненої та компактної цементної матриці з меншою кількістю пор [195, 254, 270].

Як зазначено в роботах [205, 242], введення готових нанорозмірних центрів кристалізації – неорганічних мікродисперсних компонентів – продуктів гідратації портландцементу або споріднених речовин зумовлює прискорення тверднення портландцементів. Проведеними дослідженнями показано [231, 279], що енергія активації, необхідна для утворення нової фази, знижується при зростанні міжфазної поверхні твердої фази та наближенні кристалохімічних характеристик поверхонь, що утворюють границю розділу фаз та нової фази.

В.М. Вировой, Л.О. Шейніч, К.К. Пушкарьова та ін. [31, 166] відзначають, що формування структури композитів є процесом самоорганізації, при якому значна частина енергії, переданої компонентам композиту, витрачається на структуроутворення і протікання в дисперсному середовищі складних фізико-хімічних процесів. Явище самоорганізації переважно зумовлено надлишком поверхневої вільної енергії в дисперсній системі. Трансформація структурних характеристик бетонів, зміна енергетичного потенціалу поверхні твердої фази і порового простору може вплинути на інтенсивність експлуатаційних процесів зміни властивостей матеріалів.

Введення наночастинок може істотно змінювати фізико-хімічні взаємодії в цементуючій матриці, відіграючи роль каталізаторів або центрів кристалізації залежно від хімічного складу поверхні і концентрації. Типовими нанодобавками в портландцементні системи є мікро- та

нанокремнезем SiO_2 , наноглини, TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , шунгіт, таурит і вуглецеві наноматеріали (вуглецеві нанотрубки і нановолокна) [8, 44, 73, 81, 176, 184, 250, 256].

До поширених синтезованих нанорозмірних модифікаторів належать вуглецеві наномодифікатори: фулерени, одно- та багатостінні нанотрубки (ВНТ) та ін., які поєднують властивості молекул і твердого тіла, обумовлюючи високі фізико-механічні характеристики, зокрема такі, як міцність і модуль пружності [178, 180]. Дослідженнями С.М. Толмачова, О.А. Беліченко [147, 148] показано, що при введенні незначної кількості ВНТ (0,0045 та 0,0225%) відбувається підвищення міцності як на стиск, так і на згин в 1,2 та 1,5 рази відповідно, зниження водопоглинання на 27–31%, підвищення морозостійкості пресованих та віброущільнених дрібнозернистих бетонів. Проте при цьому не наведені результати для бетонів з високорухомих сумішей.

У роботах К.К. Пушкарьової, М.В. Суханевич [141, 263] показано, що введення багаточарових вуглецевих нанотрубок сумісно з пластифікатором С-3 в цементний розчин призводить до збільшення міцності на згин і до зниження пористості. Причому розподіл пор стає більш рівномірним, як і їх розміри [141]. При введенні ВНТ спостерігається інтенсифікація кристалізації новоутворень та має місце формування більш щільного водонепроникного гідросилікатного та гідроалюмосилікатного шару для отримання гідроізоляційних будівельних розчинів з покращеними експлуатаційними властивостями [93]. Разом з тим, нерівномірно розподілені частинки ВНТ викликають утворення пустот і зон з високою концентрацією напружень, які згодом призводять до руйнування конструкції [40]. Тому при створенні композитів на неорганічній основі, модифікованих ВНТ, необхідно вирішити ряд науково-технічних завдань, пов'язаних з питаннями їх схильності до агломерації в агрегати, рівномірності розподілу в об'ємі матеріалу; захисту від окислення; забезпечення формування міцних зв'язків

між хімічно інертною і гідрофобною нанодобавкою та полярною матрицею [57, 74, 81].

У зв'язку з цим, В.П. Кузьміна [80] виділяє третій метод одержання наноструктур – синергія, що базується на поєднанні двох технологій «знизу–вверх» та «зверху–вниз», шляхом сумісного розмелювання або змішування (премікси) нанодобавок та портландцементу або мінеральних добавок, і дозволяє підвищити рівномірність розподілення наномодифікаторів. Однак при механічній активації може відбуватися деструкція вуглецевих нанотрубок.

Формування будівельних композитів багаторівневої будови з модифікуванням наноструктурами четвертого типу «золь–гель» реалізується при замішуванні будівельної суміші золев кремнієвої кислоти [147, 233, 256]. Разом з тим, цей метод чутливий до рН середовища і характеризується незначним виходом готового продукту [85].

Прискорення тверднення портландцементу при введенні TiO_2 , Fe_2O_3 чи вуглецевих наномодифікаторів відбувається за фізичним механізмом – збільшення кількості центрів кристалізації. У зв'язку з цим, значний інтерес представляє наномодифікування портландцементних систем реакційними наномодифікаторами (нано-, мікрокремнезем, С-S-H наночастинки), які крім ефекту наповнювача контролюють на нанорівні процеси утворення гідросилікатів кальцію в структурі цементної матриці як основного носія експлуатаційних властивостей будівельних композитів [143, 168, 215, 242].

Використання мікро- і нанокремнезему дозволяє значно підвищити характеристики портландцементних систем за рахунок щільної упаковки частинок і зниження водоцементного відношення, що призводить до зменшення капілярної пористості [182, 184, 195]. При підвищенні дисперсності кремнезему до нанорозмірів суттєво прискорюються процеси гідратації із зміною мікроструктури затверділого цементного каменю з формуванням більш щільних та дисперсних частинок С-S-H [184, 257].

Введення частинок нанокремнезему в портландцементні системи також має вплив на інші властивості, зокрема на термічну стійкість, стійкість до стирання або вилигування. Для наномодифікованих портландцементів спостерігається покращення термічної стійкості при дії температур до 500 °С з меншою втратою міцності [30, 281]. Проведено дослідження [189] щодо вивчення стійкості до стирання бетонних сумішей, модифікованих нанокремнеземом, і встановлено, що наномодифікування бетону дозволяє зменшити повноту зносу на 25%.

Унікальна технологія нового прискорювача тверднення X-SEED (Crystal Speed Hardening concept) базується на введенні синтетично отриманих наночастинок C-S-H, які є готовими центрами кристалізації гідросилікатів і забезпечують їх ріст без енергетичного бар'єру в поровому просторі між цементними зернами [210, 220, 231, 299].

Модифікаційні ефекти та механізми впливу введених наноматеріалів за технологією «знизу-вверх» на особливості гідратації та властивості цементних матеріалів пов'язані з реалізацією ефектів посіву центрів кристалізації (seeding effect) [232, 257], ущільнення (packing effect) [87, 279], зростання хімічної активності з підвищенням однорідності гідросилікатів [215, 225], збільшення стійкості бетонної суміші до розшарування [264]; прискорення пуцоланових реакцій [184, 201]; покращення контактної зони цементна матриця–заповнювач [180, 192]. Разом з тим, нанодисперсні мінеральні добавки характеризуються підвищеною дисперсністю, що обумовлює зростання водопотреби та зниження рухливості бетонних сумішей [200, 264].

Одним із широко застосовуваних прийомів нанотехнології у виробництві високоякісних бетонів є використання ефективних добавок ПАР [187, 197, 297]. Дія нанодисперсних модифікаторів пластифікуючої групи проявляється у зміні хімічних процесів на поверхні розділу фаз через створення адсорбційних шарів [220]. В останні роки розроблено добавки нового покоління – високоефективні суперпластифікатори групи «Glenium» з

наноспроекованими молекулярними ланцюгами, що дозволяють максимізувати відштовхуючий ефект при адсорбції на поверхні зерен цементу для високого водоредукування і тривалого збереження рухливості бетонної суміші [47, 260].

При реалізації комплексного модифікування 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, при цьому загальна пористість структури знижується завдяки заміні механічно слабкої фази гідроксиду кальцію міцнішою гідросилікатною фазою [197, 220, 303].

На основі вище наведеного встановлено, що наномодифікування на рівні цементного каменю проявляє позитивний вплив у плані спрямованості структуроутворення, його кінетики і динаміки, в тому числі формування морфології кристалогідратів, їх розмірів і кількості, основності, швидкості утворення, можливості і швидкості перекристалізації, підтримці стабільності властивостей структури. Дані результати свідчать про доцільність подальшого удосконалення складів надшвидкотверднучих цементів за рахунок введення нанорозмірних модифікаторів. Для вирішення даної проблеми необхідно експериментально та теоретично обґрунтувати принципи впливу комплексних наномодифікаторів у поєднанні з високоефективними полікарбоксилатними суперпластифікаторами на процеси гідратації та тверднення портландцементів, розробити фізико-хімічні основи створення надшвидкотверднучих портландцементних композицій з використанням властивостей і особливостей наноматеріалів на найбільш ефективних рівнях за їх позитивним впливом на формування показників цементного каменю в напрямку створення високотехнологічних бетонів з підвищеними будівельно-технічними властивостями.

1.4. Шляхи підвищення експлуатаційних показників високофункціональних бетонів

Розвиток технологій будівництва вимагає постійного вдосконалення бетону, зокрема підвищення його міцності, що зумовлено розширенням функціональних можливостей. Разом з тим, у міру збільшення міцності на стиск зростає крихкість будівельних композитів [171, 194, 304]. Це створює небезпеку і обмеження використання високоміцного бетону в конструктивних цілях і вимагає розроблення заходів з підвищення його тріщиностійкості.

Створення високофункціональних бетонів з підвищеними експлуатаційними характеристиками вимагає усунення ряду недоліків бетону, зокрема низької міцності на розтяг, опору бетону ударним і динамічним навантаженням, абразивному зношуванню [53, 105, 180, 243]. Високоміцний бетон є крихким матеріалом, в якому при навантаженнях локалізується деформація в місці прояву першої тріщини після граничного навантаження. При цьому відбувається розсіювання деформації як від механічних навантажень, так і внутрішніх напружень. Авторами показано [1, 31, 235], що тріщиноутворення в конструкціях знижує їх несучу здатність, а також корозійну стійкість, підвищує можливість проникнення води та інших хімічних речовин, що може призводити до зниження довговічності композитів.

Враховуючи численні переваги високофункціональних бетонів та його все ширше використання в структурних цілях, поточні зусилля спрямовані на моделювання їх поведінки в різних умовах експлуатаційних впливів, зокрема одночасної дії механічних, а також теплових навантажень, що має місце, наприклад, при пожежах після землетрусу, в умовах військових дій [4, 24, 32, 217, 226, 251, 258, 269]. Бетон характеризується здатністю зберігати достатню міцність протягом певного періоду нагрівання, що зменшує ризик

руйнування, забезпечуючи проведення рятувальних операцій. Разом з тим, при підвищеній температурі для звичайного бетону спостерігається зниження міцнісних параметрів і підвищення ефекту повзучості, що зумовлено наявністю в цементному камені компонентів, які розкладаються при нагріванні [30, 144, 194, 281]. Проникність бетону, розмір конструкційних елементів та швидкість підвищення температури є важливими параметрами, що регулюють виникнення внутрішнього тиску, спричиненого газоподібними продуктами розкладу [269]. Тому вимоги щодо стійкості конструкцій в умовах вогню та підвищеної температури передбачають розроблення нових рішень для покращення вище наведених властивостей існуючих матеріалів на основі портландцементу.

Опір руйнуванню будівельних конструкційних матеріалів, забезпечення ефективної роботи та довговічності конструкцій на їх основі при експлуатації в умовах статичних та динамічних навантажень визначається не тільки регламентованою міцністю, але й здатністю структури бетону перешкоджати утворенню, росту і поширенню тріщин, а також можливостями управління цими процесами [139].

На думку авторів [1, 31, 75], бетон характеризується ієрархічно організованою багаторівневою структурою. Структурна неоднорідність зумовлена наявністю дискретних включень, розміщених в безперервній матриці, та початкових дефектів різних масштабних рівнів, з яких при навантаженні, в т.ч. ударному починається накопичення тріщин і утворення магістральної тріщини.

У матриці бетону до початку його експлуатації наявні мікротріщини, утворення яких зумовлено об'ємними деформаціями цементу в процесі його тверднення, відмінністю деформативних характеристик матричного матеріалу та заповнювачів, вологісними деформаціями при втраті вологовмісту, відмінністю коефіцієнтів лінійного температурного розширення компонентів бетону [146, 149]. Початкові тріщини незалежно від причин їх утворення є активним параметром структури бетону і визначають

збереження його цілісності при різного роду експлуатаційних впливах відповідно з концепцією механіки руйнування. Згідно з положеннями наукової школи В.М. Вирового [31] тріщини, утворені у період формування структури бетону та його переробки у виробі, називаються технологічними. Такі тріщини та характер їх розподілу визначають здатність бетонних конструкцій зберігати свої функції при експлуатації. При дії експлуатаційного навантаження напружено-деформований стан бетонної конструкції визначається полем залишкових деформацій, від величини якого залежить здатність бетону перерозподіляти деформації. Градієнти деформацій у затверділій цементній матриці можуть призвести до формування технологічної тріщини.

Тріщиностійкість бетонів значною мірою визначається балансом активних і реактивних сил у структурних елементах. Активні сили включають сили зв'язків фізико-хімічного походження, які утворюються в структурі цементного каменю при гідратації цементу, а також сили адгезії в контактних зонах цементної матриці і зерен заповнювачів [194]. Згідно з С.Й. Солодким [139] вирішальна роль у процесі руйнування належить контактним зонам цементного каменю та зерен дрібного заповнювача. Підвищення адгезії цементного каменю до поверхні піску, забезпечення щільності, зменшення пористості і мікротріщин контактних зон визначають формування підвищеної тріщиностійкості на мезоструктурному рівні матеріалів. Реактивні сили утворюються в порах, капілярах і мікротріщинах, які відіграють роль концентраторів напружень [7]. Гальмування росту та поширення тріщин у бетоні можна забезпечити зміною умов концентрації напружень шляхом введення включень у матеріал на шляху зростаючої тріщини, введенням додаткових границь розділу фаз, які змінюють траєкторію поширення тріщин [20, 60, 75, 114].

Вирішення проблеми підвищення тріщиностійкості бетонів значною мірою визначається багаторівневим дисперсним армуванням їх структури, і полягає у сповільненні розвитку тріщин на всіх структурних рівнях шляхом

введення в'язкопластичних армувальних елементів. При цьому відбувається зміна умов і енергетики формування тріщин у структурі матеріалу [46, 191, 284]. Армувальними елементами на макромасштабному рівні є волокна зі співвідношенням довжина/діаметр частинки $(l/d) \gg 1$, а на мікромасштабному рівні цементуючої матриці – ультрадисперсні мінеральні добавки, для яких l/d становить близько одиниці [7].

Регулювання тріщиностійкості бетону на мікрорівні структури пов'язано з можливістю керувати характеристиками порової структури матеріалу. Усунення дефектів структури на мікрорівні досягається забезпеченням фізичної оптимізації за рахунок високої щільності упакування зерен цементуючої системи при введенні дрібнодисперсних добавок; хімічною оптимізацією при реалізації пуцоланових взаємодій; оптимізацією мезоструктури бетону за рахунок збільшення зчеплення між цементною матрицею та заповнювачем [53]. Автори зазначають [212, 218], що послаблення контактної зони високофункціональних бетонів відбувається за рахунок послаблення зв'язку заповнювач-матриця при утворенні кристалів портландиту на їх поверхні. Модифікування на нано- та макрорівнях контактної зони ультрадисперсними добавками з високою пуцолановою активністю зменшує кількість кристалічних новоутворень внаслідок реакції із активним SiO_2 , що визначає підвищення міцності бетонів нового покоління [222, 225, 242].

При дисперсному армуванні бетонів волокнами їх максимальний розтяг підвищується на 9–15%, а приріст міцності при згині, залежно від технологічних і рецептурних особливостей, може досягнути 55% [39]. Автори [177, 206, 217] відзначають підвищення показників тріщиностійкості при застосуванні дисперсного армування (фібри). Це відбувається за рахунок розподілення волокон по всій матриці бетону, забезпечуючи при цьому тривимірне зміцнення бетону порівняно з традиційною сталевною арматурою, котра забезпечує лише двовимірне зміцнення. За даними авторів [99, 247],

тріщиностійкість бетону при введенні 1–3% волокон фібри підвищилась в 1,2–3,0 рази, в'язкість – більше ніж у 30 разів.

Армування волокнами дозволяє використовувати нові принципи проектування та виготовлення бетонів. У результаті суміщення армувальних елементів і матриці утворюється комплекс властивостей композиту, який не тільки включає початкові характеристики його компонентів, але й набуває якостей, якими окремі компоненти не наділені [24, 115, 194, 209]. Поява нових властивостей у композитах пов'язана з гетерогенною структурою, що обумовлює наявність значної поверхні розділу між волокнами та матрицею.

Дисперсне армування бетону дозволяє змінити характер його руйнування від крихкого до пластичного [7, 217] внаслідок перерозподілу напружень між матрицею і дисперсною арматурою, при цьому важливо, що синтетичною арматурою сприймається значна частина розтягуючих напружень. Крім того, дисперсна арматура блокує початкові тріщини в матеріалі, що деформується [194], знижуючи ймовірність їх переростання в руйнуючий ефект і зміщує реалізацію цієї можливості в область більш високих деформацій.

Для ефективного використання армувального компоненту необхідно, щоб його модуль пружності був вищий, ніж модуль пружності бетонної матриці [36, 39, 209]. Ефективність дисперсного армування залежить від структури, міцності матриці, а також від параметрів волокон і їх властивостей. При введенні дисперсної фібри частина її працює на розтяг, а частина перешкоджає зсуву частинок, забезпечуючи цілісність системи. Мінеральні і металеві волокна, розташовані паралельно до діючого зовнішнього навантаження, підсилюють жорсткість системи. Органічні волокна мають низький модуль пружності, і тому перешкоджають зсуву частинок і знижують виникаючі вторинні напруження.

У роботах [46, 177] показано, що міцність при стиску бетону істотно не залежить від довжини фібри, а залежить тільки від її кількості в суміші. При цьому міцність на згин бетону визначається довжиною дисперсної

фібри, і найбільше її значення досягається при армуванні розтягнутої частини довгою фіброю, а стиснутої частини – короткою фіброю.

Авторами [24] розроблено й застосовано сталеві фібробетони міцністю на стиск 80–100 МПа. Використання сталеві фібробетону дозволило підвищити тріщиностійкість конструкцій в 1,5 рази. Разом з тим, важливою проблемою при використанні сталеві фібри у бетоні є можливість утворення так званих "їжаків" та нерівномірного розподілу сталеві фібри, що вимагає спеціальних пристосувань для рівномірної подачі фібри в бетонну суміш, а також використання змішувачів примусові дії з високим споживанням енергії, що призводить до здорожчання бетону.

Доцільність дисперсного армування синтетичною фіброю, що характеризується покращеними деформативними властивостями, підтверджується підвищенням міцнісних показників, силових та енергетичних характеристик тріщиностійкості високоміцних бетонів [20, 60, 177, 191, 216]. А.В. Мішутінін та ін. [99] розроблено суднобудівні фібробетони підвищеної морозостійкості, водонепроникності, стійкості до ударних впливів. За результатами авторів [284], основний армуючий ефект від введення поліпропіленові фібри спостерігається в закритичній стадії руйнування з моменту розвитку магістральної тріщини до повної дефрагментації композиту.

Конструкційний склофібробетон характеризується міцністю на розтяг при згині 20–100 МПа; ударною міцністю 1,0–2,5 МПа, модулем пружності 21–60 ГПа [7]. Разом з тим, суттєвим недоліком скловолкна є підвищена його собівартість, спричинена використанням дорогих сировинних матеріалів при його виробництві. Скловолкно руйнується у лужному середовищі цементного каменю, тому для дисперсного армування необхідно застосовувати лугостійке скло або використовувати заходи для захисту від корозійного руйнування, що призводить до збільшення собівартості композиту.

Основними особливостями фібробетону, армованого базальтовими волокнами, є здатність сприймати значні деформації в пружному стані та підвищена міцність при всіх видах напружених станів [20, 142, 194]. Значне збільшення деформативності і міцності дисперсно-армованого цементного каменю відбувається шляхом усунення базальтовими волокнами концентрації напружень в місцях, ослаблених структурними дефектами. Базальтове волокно характеризується хімічною стійкістю, що дозволяє використовувати його у бетонах морських споруд, в архітектурному, дорожньому і декоративному бетонах.

Інноваційним напрямком розвитку матеріалів, які здатні вирішити проблеми тріщиностійкості, підвищення ударної в'язкості при статичних та динамічних навантаженнях, є створення інженерних цементуючих композитів – *engineered cementitious composites* (ЕСС), вискоефективних цементуючих композитів, армованих фіброю, які характеризуються високими показниками міцності при розтягу, стійкістю до тріщиноутворення та довговічністю [185, 191]. Проектування інженерних будівельних композитів базується на концепції мікромеханіки, що включає міцнісний та енергетичний критерії деформаційного зміцнення у всьому масштабному діапазоні від макро- до наноструктурного рівня, в основі яких лежать можливості дисперсних волокон сприймати навантаження та поглинати енергію [234, 271]. При цьому деформаційне зміцнення ЕСС повинно забезпечитись при мінімізації вмісту волокна, оскільки використання фібри вище критичного значення призводить до підвищення вартості та створює труднощі при обробці матеріалів.

Підсумовуючи вище наведене, можна стверджувати, що актуальними із теоретичної і практичної точок зору є дослідження, спрямовані на розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, шляхом направленою формування структури від нано- до макрорівня при введенні ультра- та нанодисперсних мінеральних

компонентів, високоефективних полікарбосилатних суперпластифікаторів, а також дисперсних волокон. Висока функціональність наномодифікованих цементуючих систем в умовах підвищеної рухливості визначається синергетичною дією її компонентів, оптимізацією міжзернового простору за рахунок контрольованого розподілу частинок окремих компонентів, прискорення гідратації та направленою формування малодефектної мікроструктури цементної матриці при полімасштабному армуванні дисперсними волокнами.

1.5. Постановка проблеми, обґрунтування напрямків досліджень та наукова гіпотеза

Одним з пріоритетів сучасного будівельного виробництва є розроблення швидкотверднучих високофункціональних бетонів з покращеними технологічними та експлуатаційними властивостями на основі наномодифікованих цементуючих систем, які забезпечують керування процесом формування структури для надійної експлуатації конструкцій протягом усього життєвого циклу. Узагальнення результатів досліджень в області технології високотехнологічних швидкотверднучих в'язучих свідчать, що прискорення їх тверднення вимагає нанотехнологічного підходу до створення високорухливої надшвидкотверднучої цементуючої матриці, основою якого є регулювання процесу структуроутворення, направлене формування структури матеріалу як гетерогенної, багатофазної системи складної ієрархії від нано- до макроструктурного рівня шляхом модифікування органо-мінеральними комплексами, що містять нанорозмірні елементи.

На підставі детального і всебічного аналізу наукових літературних джерел і патентних матеріалів вітчизняних та зарубіжних вчених, присвячених розробленню модифікованих багатокомпонентних в'язучих та швидкотверднучих будівельних композитів на їх основі, наномодифікуванню

структури цементуючої матриці, а також закономірностей розвитку тріщин у бетонах (Ю. М. Баженов, В.Г. Батраков, І.В. Барабаш, В.М. Вировой, В.І. Гоц, Л. Й. Дворкін, В.М. Дерев'янка, В.С. Дорофєєв, В.І. Калашніков, В.П. Кузьміна, О. А. Кучеренко, Н.В. Кондратьєва, П.В. Кривенко, Я. Малолепши, А.В. Мішутін, М.І. Нетеса, А.А. Пługін, К.К. Пушкарьова, Р.Ф. Рунова, М. А. Саницький, К. Скрівенер, Х.С. Соболев, С.Й. Солодкий, М.В. Суханевич, В.І. Соломатов, К. Соболев, С.М. Толмачов, О.В. Ушеров-Маршак, Л. Чарнецки, М.В. Шпирько, Л.О. Шейніч, Й. Штарк та ін.), можна зробити висновок щодо можливості створення надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів з покращеними експлуатаційними показниками на їх основі шляхом багаторівневого наномодифікування їх структури.

Аналіз відомих закономірностей формування структури будівельних композитів дозволяє висунути гіпотезу про доцільність розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів за рахунок комплексного наномодифікування добавками різного функціонального призначення в поєднанні з армувальними волокнами: на макромасштабному рівні – дисперсною фіброю, на мікро- та наномасштабному рівні цементуючої матриці – ультрадисперсними мінеральними добавками у комплексі з високоредукуючими суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу, що забезпечує кероване структуроутворення пластифікованої цементної матриці на ранніх стадіях гідратації з утворенням однорідної дрібнокристалічної і монолітної структури бетону із підвищеними реологічними та фізико-механічними властивостями, які визначають їх довговічність та широкий спектр галузей використання. Це вимагає поглиблення уявлень про закономірності направлено керування процесами раннього структуроутворення портландцементної матриці на нанорівні із прискореним формуванням нанорозмірних продуктів гідратації, що визначають макровластивості конструкційних бетонів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ І ТЕХНОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Розроблення загальної блок-схеми досліджень

З розвитком технологій будівництва до бетонів висувають нові та найрізноманітніші вимоги щодо їх технологічних, експлуатаційних та економічних характеристик, що вимагає системного підходу до створення високорухливої цементуючої матриці при забезпеченні інтенсивного набору ранньої міцності та гарантованих показників якості, які визначають довговічність будівельних конструкцій у різних умовах експлуатації [7, 10, 20, 24, 31, 33, 36, 39, 58, 114, 171, 186]. Аналітичний огляд літературних джерел, публікацій щодо існуючих концепцій прискорення тверднення портландцементів та раціонального прогнозування будівельно-технічних властивостей, а також систематизація матеріалу дозволили сформулювати актуальну науково-прикладну задачу дисертаційного дослідження – розроблення наукових і технологічних основ отримання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем з використанням принципів системного підходу направлено керування процесами їх раннього структуроутворення, а також ефективних бетонів, функціональність яких визначається багаторівневою будовою матеріалу.

Реалізація теоретичних та експериментальних робіт в межах визначеної проблеми зумовлює визначення об'єкта, предмета досліджень, а також послідовності вирішення задач, на основі чого розроблено загальну блок-схему досліджень, що відображена на рис. 2.1.

Перший етап досліджень пов'язаний з обґрунтуванням актуальності проблеми надшвидкотверднучих цементів та високофункціональних бетонів,

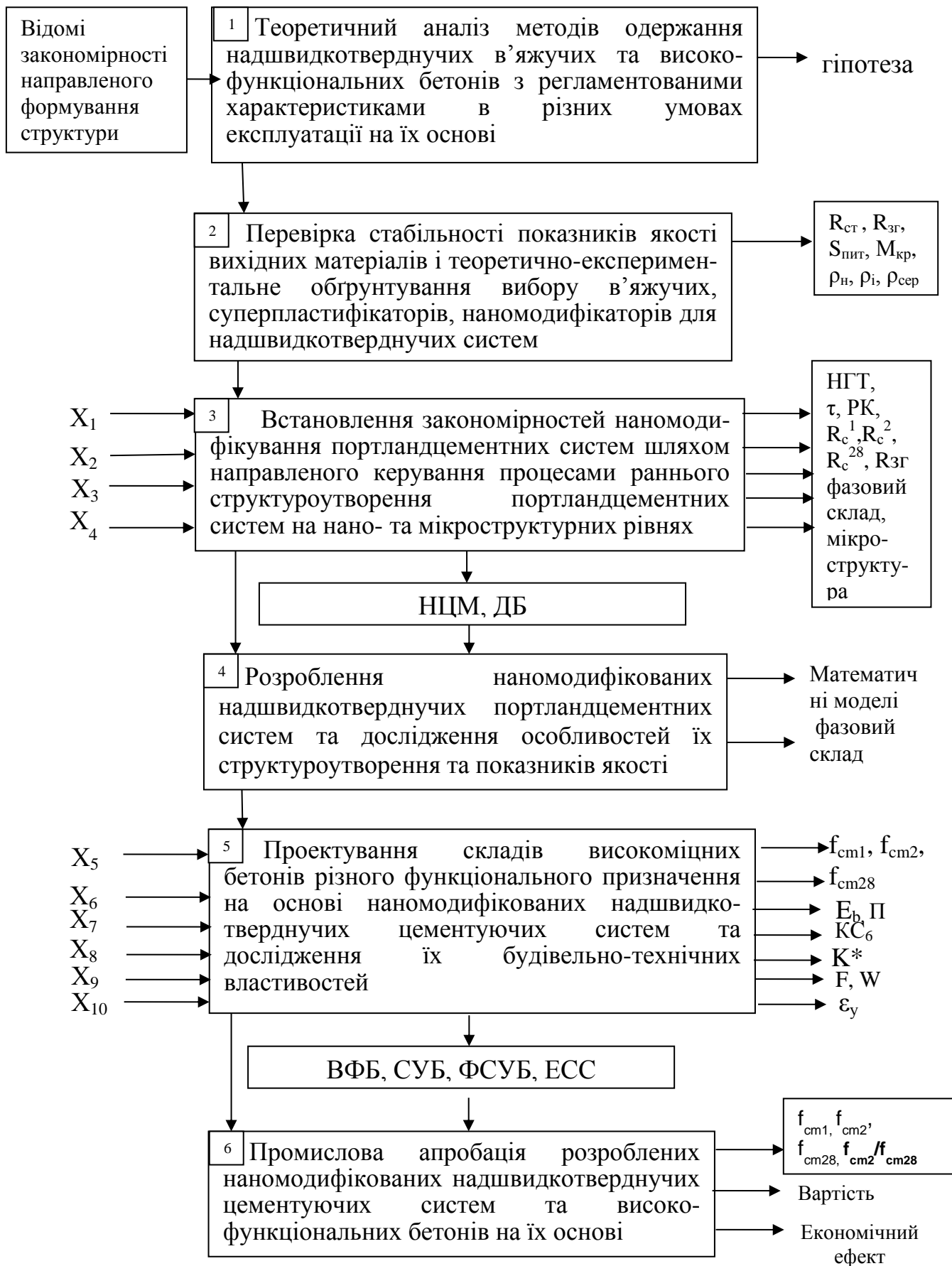


Рисунок 2.1 – Загальна блок-схема досліджень

Умовні позначення на схемі:

- $\tau_{п.т.}$, $\tau_{к.т.}$ – терміни початку та кінця тужавіння цементів, год-хв;
- R_c , $R_{зг}$ – границя міцності при стиску та згині портландцементу і цементуючих систем, МПа;
- $S_{пит}$ – питома поверхня, м²/кг;
- НГТ – нормальна густина;
- РК – розплив конуса, мм;
- $M_{кр}$ – модуль крупності дрібного заповнювача;
- ρ_n , ρ_i , $\rho_{сер}$ – насипна, істинна та середня густина заповнювачів, кг/м³;
- X_1 – речовинний склад цементної матриці;
- X_2 – дисперсність компонентів;
- X_3 – В/Ц;
- X_4 – кількість суперпластифікатора;
- X_5 – витрата цементу;
- X_6 – вид та витрата дисперсних волокон;
- X_7 – температурно-вологісні умови тверднення;
- X_8 – гранулометричний склад заповнювачів;
- X_9 – температурно-вологісні умови експлуатації;
- X_{10} – ударні впливи;
- f_{cm2}/f_{cm28} – показник питомої міцності;
- f_{cm1} , f_{cm2} , f_{cm28} – середня міцність бетону в ранньому та проектному віці, МПа;
- E_b – модуль пружності бетону в проектному віці, МПа;
- Kc^* – коефіцієнт інтенсивності напружень, МПа·м^{1/2};
- НЦМ – наномодифікована цементна матриця (Ц:П=1:0);
- ДБ – дрібнозернистий бетон (Ц:П=1:3);
- ВФБ – високофункціональний бетон;
- СУБ – самоущільнювальний бетон;
- ФСУБ – самоущільнювальний фібробетон;
- ЕСС – інженерні цементуючі композити.

а також пошуку шляхів її вирішення, що базуються на огляді існуючих наукових публікацій. На основі цього висунуто робочу гіпотезу досліджень про доцільність розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів за рахунок комплексного наномодифікування добавками різного функціонального призначення в поєднанні з армувальними волокнами: на макромасштабному рівні – дисперсною фіброю, на мікро- та наномасштабному рівні цементуючої матриці – ультрадисперсними мінеральними добавками у комплексі з високоредукуючими суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу.

Другий етап підпорядкований теоретичному та експериментальному обґрунтуванню вибору в'язучих, хімічних та мінеральних модифікаторів для проектування надшвидкотверднучих цементуючих систем, вибору методів проведення досліджень. Виконаний аналіз стабільності показників якості сировинних матеріалів дав змогу визначити основні компоненти для модифікування цементів та проектування високофункціональних бетонів.

На третьому етапі на основі теоретичного аналізу закономірностей розвитку процесів структуроутворення цементних систем від нано- до макрорівня з врахуванням комплексної оцінки гранулометричного складу ультрадисперсних компонентів та багаторівневого модифікування встановлено принципи синтезу міцності високорухливої цементуючої матриці у ранній період структуроутворення.

Четвертий етап передбачає розроблення, оптимізацію складів та дослідження фізико-хімічних особливостей гідратації наномодифікованих портландцементних композицій за різними типами формування наноструктури.

У подальшому на п'ятому етапі на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем запроектовано склади високофункціональних, самоущільнювальних, дисперсно-армованих бетонів, в т.ч. стійких до ударних впливів. Широке впровадження розроблених

бетонів та функціонування будівельних конструкцій на їх основі в різних умовах експлуатації протягом тривалого терміну визначається технологічними та будівельно-експлуатаційними властивостями. На цьому етапі досліджено міцність у ранньому та проектному віці, пористість, морозо-, атмосферостійкість, корозійну стійкість, ударну в'язкість, модуль пружності, усадку розроблених високофункціональних бетонів.

Останній етап дисертаційної роботи включає впровадження розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та бетонів на їх основі в практику монолітного будівництва, апробацію розроблених бетонів при ремонті мостів, а також використання цементуючих систем при виготовленні сухих будівельних сумішей для ремонту конструкцій. Проведено розрахунок економічного ефекту від впровадження розробок.

Розроблена блок-схема досліджень встановлює зв'язок між регулюванням процесів структуроутворення на нано-, мікрорівні та формуванням макровластивостей бетонів, що дасть змогу вирішити завдання досліджень і досягнути поставленої мети відповідно до висунутої гіпотези.

2.2. Обґрунтування вибору вихідних матеріалів та їх характеристика

Основну роль у становленні реологічних властивостей бетонних сумішей, у формуванні міцності на ранніх термінах тверднення та необхідних будівельно-технічних властивостей високофункціональних бетонів відіграє високорухлива цементуюча матриця. У контексті використання цементів для високофункціональних бетонів особливої актуальності набуває хіміко-мінералогічний склад портландцементного клінкеру, досягнення регламентованої міцності в ранні терміни тверднення, підвищення водоутримуючої здатності, формування однорідної структури

бетону. Як в'язучі речовини для розроблення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем використовували портландцементи загально-будівельного призначення ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент» і ПЦ ІІ/А-Ш-500 ПрАТ «Волинь-цемент». Хімічний склад портландцементних клінкерів ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та ПрАТ «Волинь-цемент» 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 |
| ПрАТ «Івано-Франківськцемент» | | | | | | |
| 21,67 | 5,22 | 4,84 | 66,18 | 0,85 | 0,65 | 0,59 |
| ПрАТ «Волинь-цемент» | | | | | | |
| 23,47 | 5,35 | 4,74 | 64,19 | 0,91 | 0,73 | 0,61 |

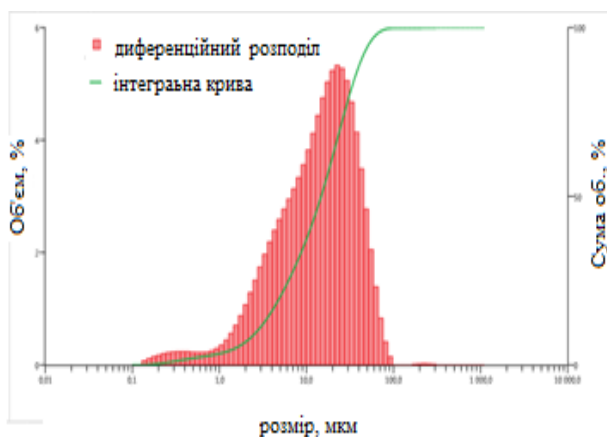
За хімічним складом дані клінкери відносяться до висококальцієвих. За мінералогічним складом портландцементний клінкер ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (мас.‰: C₃S – 60,82; C₂S – 14,62; C₃A – 6,76; C₄AF – 12,32), та ПрАТ «Волинь-цемент» (мас.‰: C₃S – 61,28; C₂S – 14,10; C₃A – 5,76; C₄AF – 10,32) класифікуються як високоалітові, що визначає високу активність портландцементних клінкерів (52-54 МПа) та створює можливість одержання портландцементів з високою ранньою міцністю на їх основі.

Як показали результати випробувань (табл. 2.2), досліджувані портландцементи задовольняють вимоги ДСТУ Б В 2.7-46:2010 щодо тонини розмелювання, термінів тужавіння, ранньої та стандартної міцності. При цьому портландцемент марки 500 виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» характеризується високою ранньою міцністю, яка через 2 доби тверднення перевищує нормативний показник в 1,6 рази та досягає 62% стандартної міцності. У той же час, для портландцементу ПрАТ «Волинь-цемент» приріст міцності через 2 доби становить 47,6% від стандартної. Через 28 діб активність цементів задовольняє вимоги щодо високоміцних.

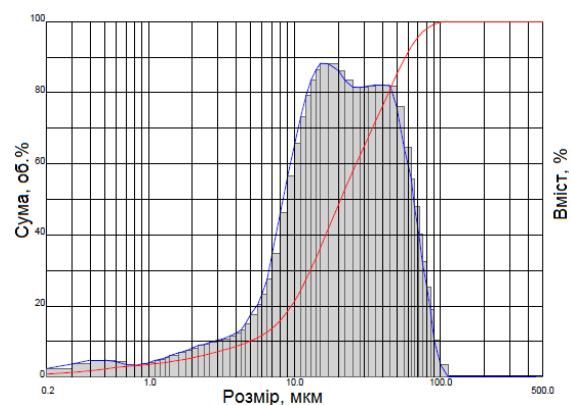
Фізико-механічні властивості портландцементів

| 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 |
| ПрАТ «Івано-Франківськцемент» | | | | | | | | |
| ПЦ I-500P-N | 315 | 1,6 | 30,0 | 2-20 | 4-20 | 32,5 | 44,5 | 52,4 |
| ПрАТ «Волинь-цемент» | | | | | | | | |
| ПЦ II/A-III-500 | 395 | 1,8 | 26,5 | 2-30 | 4-00 | 25,0 | 38,7 | 52,5 |

Дисперсність в'язучих має не меншу значимість в управлінні структурою і властивостями швидкотверднучих в'язучих, ніж їх хімічний і мінералогічний склад. За даними лазерної гранулометрії вміст зерен із розмірами меншими 10, 20 та 60 мкм для портландцементу ПЦ II/A-III-500 становить 21,45; 50,80 і 91,45 % відповідно, тоді як для ПЦ I-500P-N – 35,64; 61,25 та 96,42 % (рис. 2.2).



а



б

Рисунок 2.2 – Гранулометричний склад портландцементів: ПЦ I-500P-N (а)
та ПЦ II/A-III-500 (б)

Показники ефективних діаметрів D_{10} та D_{50} для портландцементу ПЦ I-500P-N становлять 2,07 та 14,6 мкм відповідно, при цьому максимум на

диференційній кривій розподілу частинок за розмірами знаходиться в межах 10-40 мкм. Ефективні діаметри частинок D_{10} та D_{50} портландцементу ПЦ ІІ/А-Ш-500-Н характеризуються значеннями 4,87 та 20,63 мкм відповідно, при усередненому діаметрі частинок 26,68 мкм.

Одним з напрямків регулювання структуроутворенням в'язучих є введення до їх складу мінеральних добавок природного або техногенного походження. Застосовувані ультрадисперсні добавки можуть мати різний вплив на структуру і властивості одержуваного цементного каменю в залежності від їх хімічної активності, енергетичного потенціалу, дисперсності, форми частинок. Як додаткові цементуючі матеріали для надшвидкотверднучих цементуючих систем застосовували зола-винесення Бурштинської ТЕС, метакаолін ТзОВ «Мета Д», мікрокремнезем (Elkem Microsilica Grade 940-U). Хімічний склад активних мінеральних добавок наведений в табл. 2.3 і відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-128-2006.

Таблиця 2.3

Хімічний склад мінеральних добавок

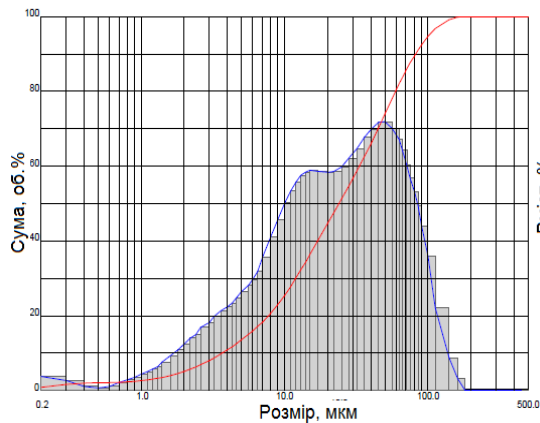
| Мінеральна добавка | Вміст оксидів, мас. % | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | R ₂ O |
| Зола-винесення | 52,80 | 23,10 | 13,06 | 4,00 | 3,40 | 0,94 | 2,70 |
| Мікрокремнезем | 94,70 | 0,38 | 2,25 | 0,85 | 0,74 | - | 1,08 |
| Метакаолін | 54,22 | 44,48 | 0,85 | 0,45 | - | - | - |
| Аеросил | 99,8 | - | 0,2 | - | - | - | - |

Дисперсність добавок визначає кількість контактів і початкову щільність в'язучої системи. За дисперсністю зола-винесення належить до класу А ($S_{\text{пит}} > 300 \text{ м}^2/\text{кг}$, ефективні діаметри D_{50} і D_{90} становлять відповідно 23,87 і 81,59 мкм) (табл. 2.4). Розподілення частинок за фракціями золи-винесення наведено на рис. 2.3, а.

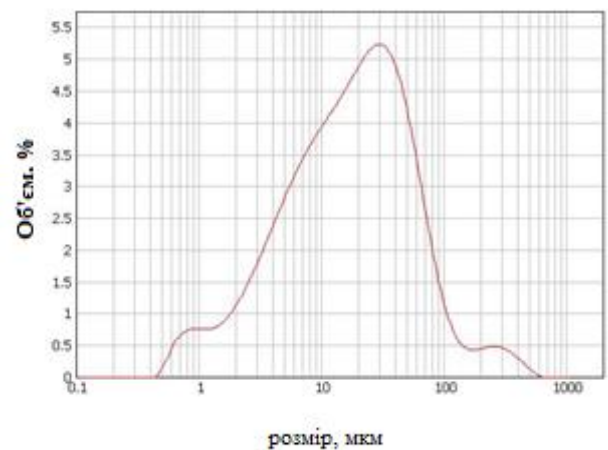
Характеристика фракційного складу мінеральних добавок

| Добавка | <10 мкм, % | <20 мкм, % | <50 мкм, % | D ₁₀ , мкм | D ₅₀ , мкм | D ₉₀ , мкм |
|----------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Зола-винесення | 25,47 | 44,86 | 87,66 | 3,66 | 23,87 | 81,59 |
| Метакаолін | 30,73 | 55,22 | 81,15 | 2,96 | 18,19 | 68,09 |
| Мікрокремнезем | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 0,07 | 0,15 | 0,30 |
| Аеросил | - | - | - | 0,006 | 0,008 | 0,015 |

Питома поверхня метакаоліну становить 15 м²/г. Результати гранулометричного аналізу (рис. 2.3, б) показали, що розподілення зерен за фракціями високоактивного метакаоліну знаходиться в діапазоні 0,1–200 мкм, з максимумом на диференційній кривій розподілу 25–35 мкм. Ефективні діаметри D₁₀, D₅₀ та D₉₀ для добавки високоефективного метакаоліну відповідають 2,96; 18,19 та 68,09 мкм відповідно, при цьому середній діаметр частинок становить 30,01 мкм (табл. 2.4). На дифрактограмі метакаоліну присутні лінії каоліну (d/n = 0,714; 0,357 нм) (рис. 2.4, а).



а



б

Рисунок 2.3 – Гранулометричний склад золи-винесення (а) та метакаоліну (б)

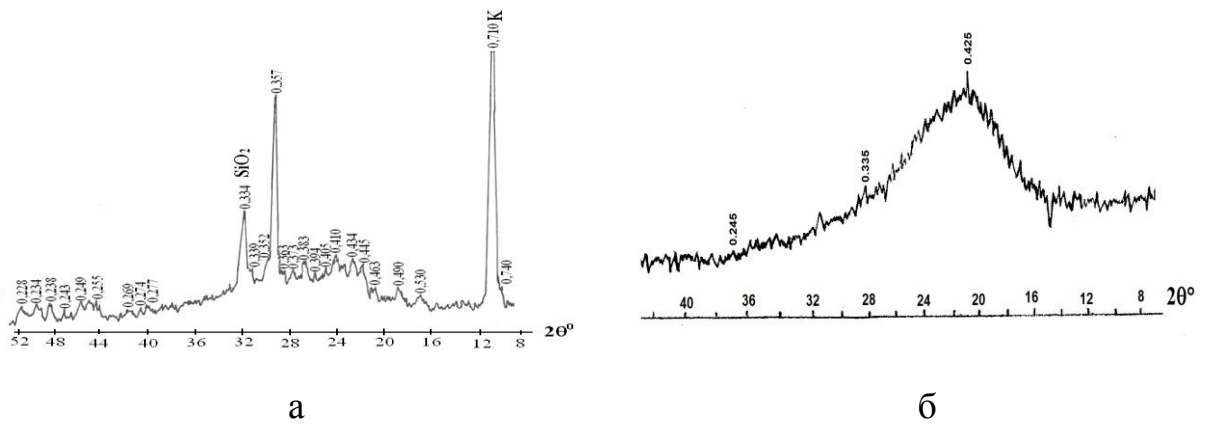


Рисунок 2.4 – Дифрактограми метакаоліну (а) та мікрокремнезему (б)

Ультрадисперсна добавка мікрокремнезему (МК) торгової марки Elkem Microsilica Grade 940-U характеризується високим вмістом диоксиду силіцію 85–95%. На дифрактограмі мікрокремнезему (рис. 2.4, б) спостерігається дифракційне гало з незначними дифракційними максимумами, які належать β -кварцу ($d/n = 0,425; 0,335; 0,245$ нм), що свідчить про переважання аморфної фази. За даними гранулометричного розподілення ефективні діаметри D_{10} ; D_{50} і D_{90} частинок мікрокремнезему становлять відповідно 0,07; 0,15 та 0,4 мкм з максимумом на диференційній кривій розподілу 0,15 мкм (рис. 2.5, а). Активні мінеральні добавки зола-винесення, метакаолін 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.

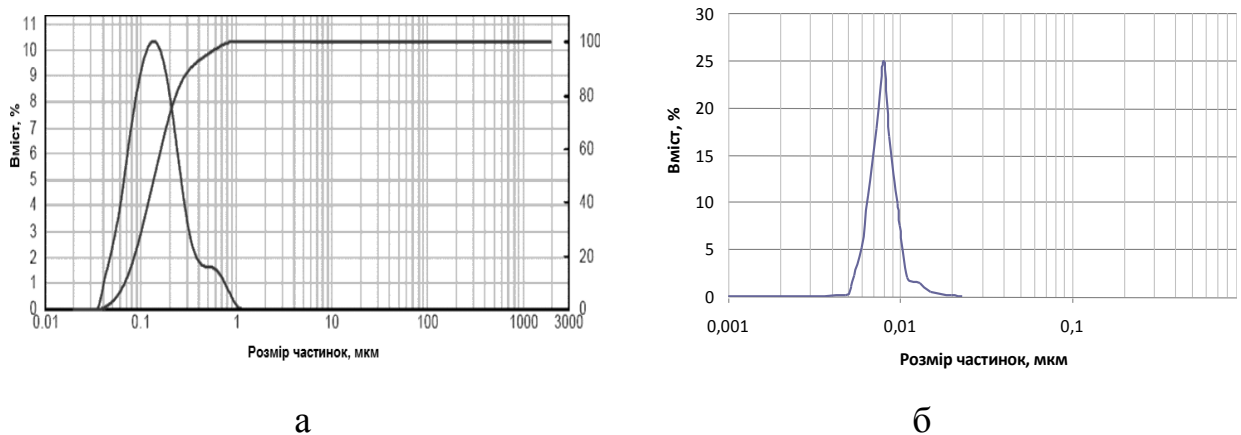


Рисунок 2.5 – Гранулометричний склад мікрокремнезему (а) та аеросилу А-380 (б)

Як нанодисперсну мінеральну добавку використано синтетичний нанодисперсний порошок Aerosil-380 (А-380), що містить 99,8 мас. % аморфного SiO_2 . Питома поверхня нанокремнезему становить $300 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$, а середній розмір частинок відповідає діапазону 4–7 нм (рис. 2.5, б). Насипна густина аеросилу становить близько 50 г/л, істинна густина – $2,36 \text{ г}/\text{см}^3$; водний показник суспензії $\text{pH} = 4,0$.

З позицій одержання максимальної ранньої та проектної міцності будівельних композитів введення дрібного заповнювача погіршує реологічні характеристики цементного тіста і для одержання рівнорухливих сумішей вимагає підвищення водоцементного відношення, що призводить до зниження міцності бетону. Наявність у складі дрібних заповнювачів значної кількості пилюватих та глинистих частинок спричиняє підвищення водопотреби для досягнення необхідної рухливості, що призводить також до зниження фізико-механічних показників затверділого композиту. Крім того, контактна зона між заповнювачем і цементною матрицею є слабким елементом структури бетону, що спричинено зниженням щільності цементного каменю в результаті недостатнього заповнення твердою фазою міжзернового простору. Тому, при формуванні структури високорухливих цементуючих систем у ранній період тверднення з метою створення матеріалу з регламентованими властивостями суттєве значення має якість заповнювачів [7, 71, 123, 218].

Як дрібні заповнювачі для проектування складу та приготування бетонних сумішей швидкотверднучих високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем застосовано природні кварцові піски Рогатинського родовища Івано-Франківської області, Ясинецького, Жовківського родовищ Львівської області. Аналіз даних ситового аналізу дрібних заповнювачів свідчить про те, що піски Ясинецького та Рогатинського родовищ характеризуються високим вмістом дрібних фракцій (менших 0,63 мм) (рис. 2.6). У той же час, за гранулометричним складом пісок Жовківського родовища відповідає

вимогам ДСТУ Б В.2.7-32-95 щодо дрібних заповнювачів для важких бетонів. Досліджувані дрібні заповнювачі Ясинецького та Рогатинського родовищ за модулем крупності відносяться до групи дуже дрібних ($M_k=1,3-1,6$), а жовківський пісок – до групи дрібних ($M_k=1,9$). За показниками якості кварцові піски відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-32-95 для важких бетонів (табл. 2.5).

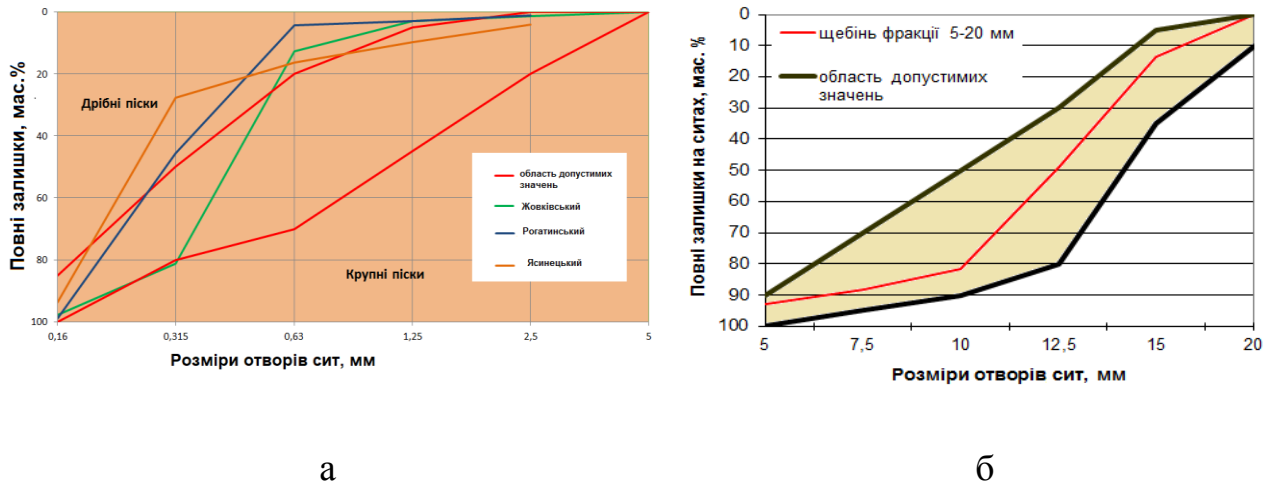


Рисунок 2.6 – Криві розсіювання дрібних заповнювачів (а) та щебеню Віровського родовища фракції 5–20 мм (б)

Таблиця 2.5

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

| Заповнювач | Модуль крупності, M_k | Насипна густина, ρ_n , кг/м ³ | Істинна густина, ρ , г/см ³ | Порожність, $V_{мп}$, % | Вміст пиловидних і глинистих частинок, % |
|--------------------|-------------------------|---|---|--------------------------|--|
| Жовківський пісок | 1,9 | 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 |

Використання дрібного ясинецького піску вимагає підвищеної водопотреби для одержання рівнорухливих бетонних сумішей та спричиняє

зниження міцності дрібнозернистого бетону у всі терміни тверднення порівняно з бетоном з використанням жовківського піску. Як показали результати випробувань, водопотреба дрібнозернистого бетону з застосуванням піску Ясинецького родовища, що належить до групи дуже дрібних, збільшується на 33% порівняно з бетоном з дрібним заповнювачем піску Жовківського родовища та на 10,8% порівняно з дрібнозернистим бетоном з рогатинським піском. При дослідженні дрібнозернистих бетонів на основі ПЦ І-500Р-Н з високорухливих сумішей (Ц:П=1:2, РК=200-210 мм), що відображають поведінку розчинової частини високотехнологічних бетонів, показано зростання міцності бетону на піску Жовківського родовища ($M_{кр} = 1,9$) у ранній період тверднення до 1 доби в 1,6–2,1 рази порівняно з бетоном на піску Ясинецького родовища ($M_{кр} = 1,3$) (рис. 2.7). Через 28 діб тверднення міцність дрібнозернистого бетону з використанням ясинецького піску знижується в 1,3 рази порівняно з бетоном на жовківському піску. З метою одержання максимальних показників як ранньої, так і стандартної міцності у подальших дослідженнях використано пісок Жовківського родовища.

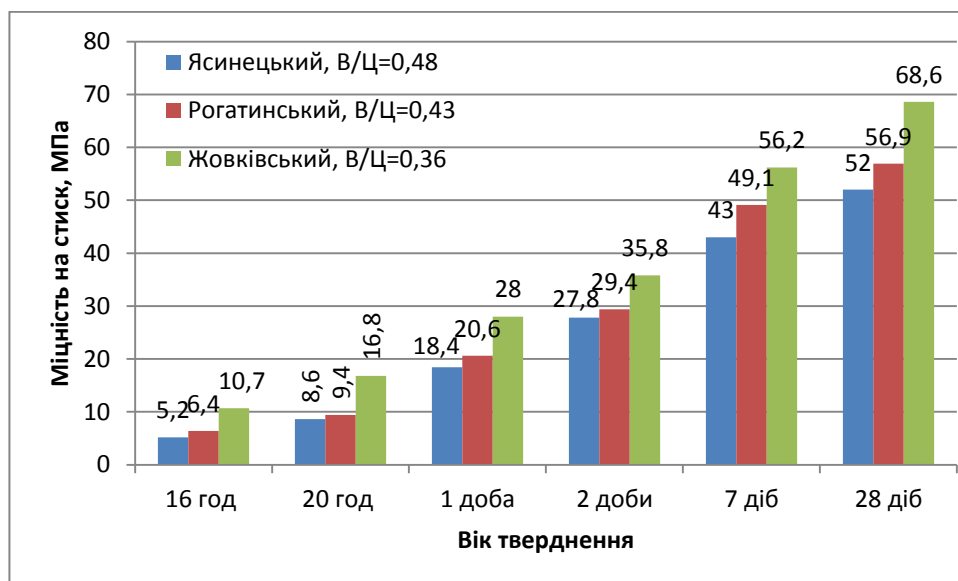


Рисунок 2.7 – Вплив дрібних заповнювачів на міцність дрібнозернистих бетонів

Для проектування складів високофункціональних дрібнозернистих та самоущільнювальних бетонів проведено оптимізацію дрібних заповнювачів, що визначають макро- та мезоструктурний рівень композитів, методом ітерації за критерієм мінімізації об'єму міжзернових пустот з використанням піску з відсівів подрібнення фракції 2–5 мм з модулем крупності $M_k=4,97$ [62, 239]. Метод ітерації за рахунок регулювання співвідношення між вмістом піску Жовківського родовища ($M_k=1,9$) та заповнювача з відсіву подрібнення фракції 2–5 мм дозволяє одержати максимально щільну упаковку з найменшою пустотністю. Для визначення оптимального співвідношення суміші дрібних заповнювачів послідовно збільшували кількість піску Жовківського родовища з кроком 10% та визначали насипну густину суміші заповнювачів у вільно насипаному стані, що відповідає технології самоущільнювальних бетонів без застосування ущільнення. Аналіз графічних залежностей насипної густини дозволяє встановити оптимальне співвідношення між дрібними заповнювачами 4:1 (80 мас.% жовківського піску та 20 мас.% піску з відсіву подрібнення) (рис. 2.8).

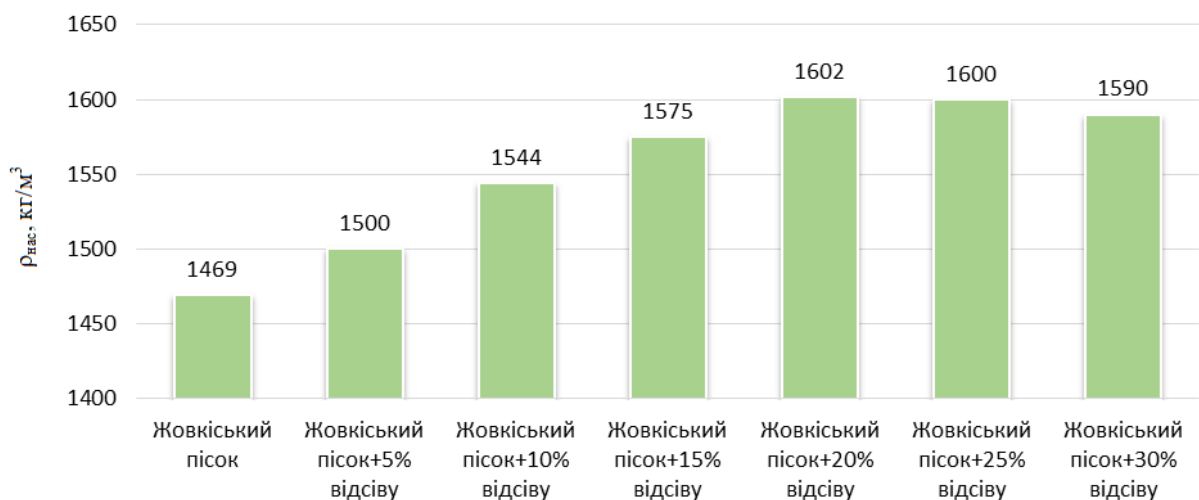


Рисунок 2.8 – Насипна густина суміші дрібних заповнювачів

Як крупний заповнювач в роботі застосовано гранітний щебінь фракції 5–20 мм Віровського родовища, що характеризується насипною густиною 1470 кг/м^3 , істинною густиною – $2,64 \text{ г/см}^3$, відсутністю глинистих

та пилюватих домішок, вмістом зерен пластинчатої (лещадної) та голчатої форми 10 %, маркою за дробимістю 1400. Дані показники задовольняють вимоги ДСТУ Б В.2.7-74-98 для виготовлення важких бетонів. Крива розсіву щебеню знаходиться в межах допустимих значень для бетонів (рис. 2.6, б).

При проектуванні складів бетонів у контексті одержання необхідної легковкладальності та стабільності високорухливих бетонних сумішей керувалися настановою згідно з ДСТУ-Н Б В 2.7-299:2013, що базується на одержанні безперервної кривої розсіювання суміші заповнювачів з врахуванням часткових залишків всіх заповнювачів на контрольних ситах.

Для модифікування реологічних властивостей наномодифікованих цементуючих систем застосовували добавки пластифікувальної групи на основі поверхнево-активних речовин різної природи [55, 68, 100]. Результатами досліджень (табл. 2.6) встановлено, що введення 0,2 мас.% пластифікатора на основі ЛСТ знижує водопотребу портландцементу лише на 7%, 1,0 мас.% СНФ – на 11%, в той час як суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів забезпечує зниження водопотреби на 24%.

Таблиця 2.6

**Вплив пластифікаторів на властивості портландцементу ПЦ І-500
(тісто1:0)**

| № | Вид та вміст добавки, мас.% | НГТ, % | Терміни тужавіння, год-хв | | Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб | | | | | |
|---|-----------------------------|--------|---------------------------|--------|---|------|------|----------------------|------|------|
| | | | | | нормальні умови | | | повітряно-сухі умови | | |
| | | | початок | кінець | 3 | 7 | 28 | 3 | 7 | 28 |
| 1 | б/д | 27,3 | 2-20 | 3-10 | 45,4 | 49,2 | 74,0 | 31,0 | 36,8 | 53,8 |
| 2 | 0,2 ЛСТ | 25,5 | 3-30 | 6-20 | 28,3 | 42,5 | 64,8 | 23,9 | 29,4 | 43,6 |
| 3 | 1,0 СНФ | 24,2 | 2-30 | 2-50 | 41,9 | 59,7 | 81,0 | 47,4 | 55,4 | 68,8 |
| 4 | 0,5 РСЕ | 21,3 | 2-50 | 4-00 | 43,8 | 61,0 | 84,4 | 46,7 | 59,4 | 64,5 |
| 5 | 1,0 РСЕ | 20,1 | 3-00 | 4-40 | 49,4 | 62,5 | 88,3 | 48,3 | 66,6 | 72,0 |

При цьому терміни тужавіння цементного тіста з добавками полікарбоксилатів значно відтягуються, порівняно з традиційними суперпластифікаторами та портландцементом без добавок. Слід відзначити, що лігносульфонати спричиняють спад міцності цементного каменю в усі терміни тверднення на 14–38%.

Сульфонафталінформальдегіди (СНФ) забезпечують збільшення міцності цементного каменю в усі терміни тверднення на 10–20%. Рання міцність цементного каменю з добавкою полікарбоксилатів зростає на 11%, а на 28 добу – тільки на 9%. Зразки, які тверднули в повітряно-сухих умовах, набирають 77–87% міцності зразків, що тверднули в нормальних умовах. При цьому цементний камінь з добавкою ЛСТ характеризується на 47–63% нижчою міцністю, порівняно із каменем без добавок. Дані досліджень свідчать, що вже в ранній період гідратації в повітряно-сухих умовах у цементному камені протікають деструктивні процеси, викликані втратою вологи. При цьому міцність каменю знижується на 20–35% у всі терміни тверднення.

Визначення оптимального пластифікатора за критерієм максимальної рухливості, водоредукуючої дії та сумісності з портландцементом проведено на дрібнозернистих бетонах Ц:П=1:2 з використанням жовківського піску та добавок пластифікувальної групи на основі поверхнево-активних речовин різної природи – полікарбоксилатів (BASF Glenium 115, BASF Glenium Ace 430, CrysoPLAST 460), меланінів (Alplast FM 20), сульфонатнафталінформальдегідів (Alplast SM-11, Alplast SM-21), лігносульфонатів (Alplast SL-4) [29, 72, 101, 131].

При дослідженні впливу пластифікаторів різної природи на рухливість дрібнозернистої бетонної суміші встановлено, що найнижчим пластифікуючим ефектом характеризується добавка на основі лігносульфонатів SL-4 $\Delta PK = 20\%$ та добавка SM-21 на основі сульфонафталінформальдегідів $\Delta PK = 21,7\%$ (рис. 2.9).

При введенні пластифікатора на меланін-формальдегідній основі FM-20 у кількості 0,7 мас.% забезпечується рухливість дрібнозернистого бетону 155 мм при цьому пластифікуючий ефект становить 34,8%, а при використанні полікарбоксилатної добавки Plast 460 розплив конуса становить 180 мм з досягненням пластифікуючого ефекту 56,5%. Найефективнішими пластифікаторами портландцементних систем є добавки на основі полікарбоксилатів Basf Glenium ACE 430 і Glenium 115, які характеризуються електростатичним та структурно-механічним фактором механізму дії. Дані суперпластифікатори забезпечують підвищення розпливу конуса дрібнозернистого бетону до 220–228 мм з досягненням пластифікуючого ефекту 91,3–98,3 %.

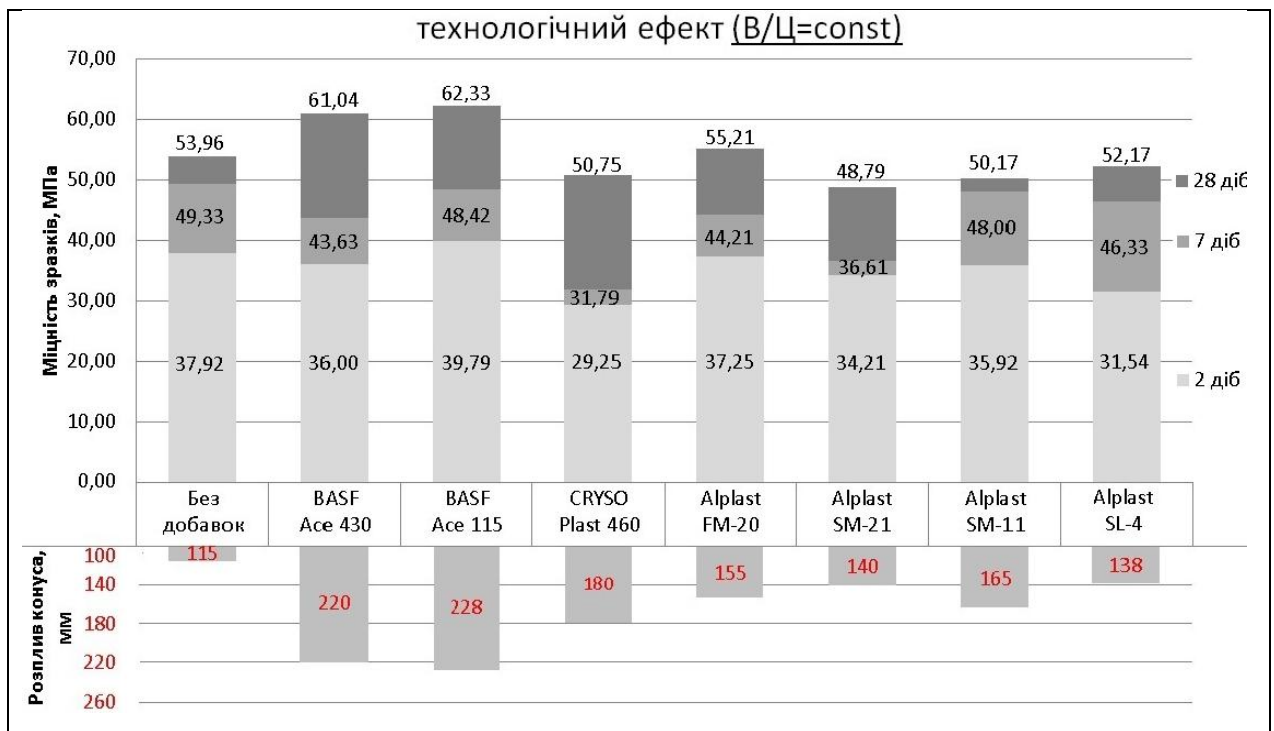


Рисунок 2.9 – Вплив добавок пластифікуючої групи на властивості дрібнозернистого бетону

Слід зазначити, що використання добавок-пластифікаторів лігносульфонатного та сульфонафтальінформальдегідного типу спричиняє зниження міцності дрібнозернистого бетону в умовах підвищеної рухливості, особливо у ранній період тверднення. Так, через 2 доби тверднення міцність

бетону, модифікованого добавками на основі лігносульфонатів та сульфонафтальінформальдегідів, зменшується відповідно на 16,9% та 7,9 % порівняно з дрібнозернистим бетоном без добавок. У той час суперпластифікатори Basf Glenium ACE 430 і Glenium 115 на основі полікарбоксилатів забезпечують деяке підвищення міцності дрібнозернистого бетону з високорухливих сумішей у ранньому віці – на 2,6 і 6,4 % відповідно. Зменшення кількості водомісту при введенні добавок пластифікуючої групи визначає їх технічний ефект ($PK = const = 110-115$ мм) (рис. 2.10). Добавки-пластифікатори забезпечують досягнення водоредукуючого ефекту 6–20%, при цьому міцність дрібнозернистих бетонів зростає на 10–40% у всі терміни тверднення. Виходячи з вище наведених результатів, для модифікування цементуючих систем обрано суперпластифікатор Basf Glenium ACE 430.

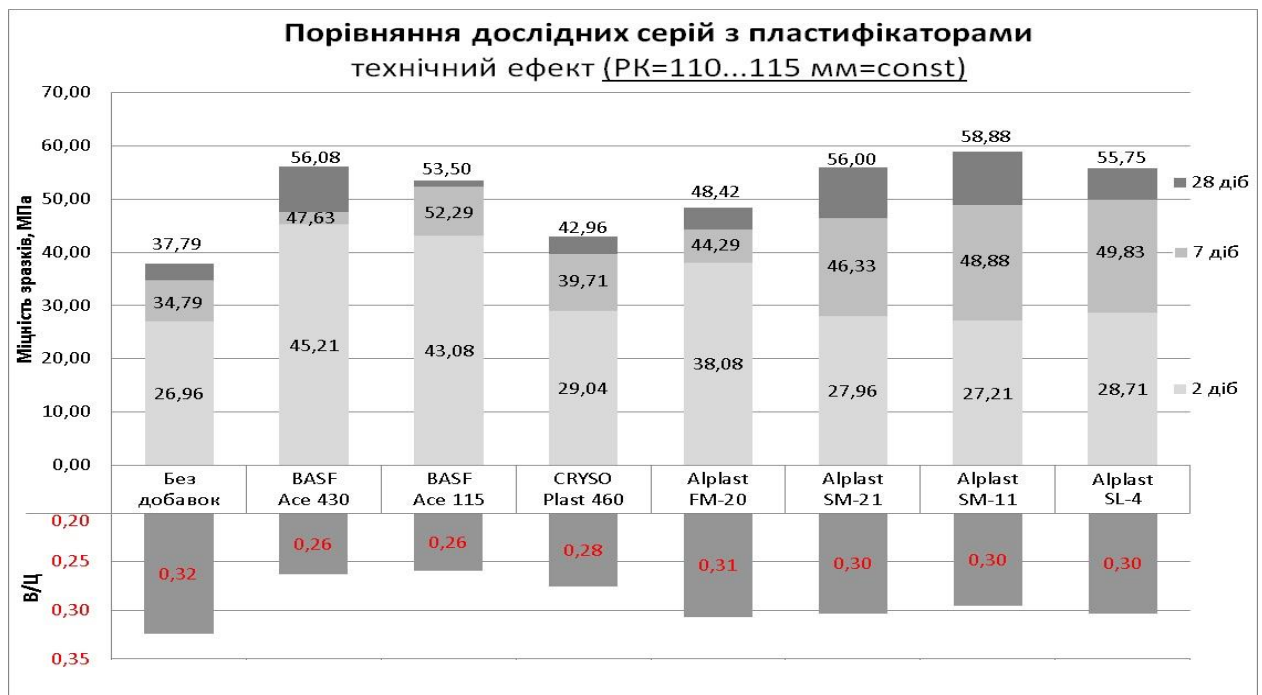


Рисунок 2.10 – Технічний ефект використання добавок-пластифікаторів

Суперпластифікатор полікарбоксилатного типу Basf Glenium ACE 430 (PCE) є добавкою нового покоління на основі поверхнево-активних полімерів та кополімерів з наноспроекованими бічними ланцюгами (рис. 2.11, а) [187]. Середня молярна маса суперпластифікатора PCE становить близько

7000 г/моль. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії в складі РСЕ присутні активні полярні групи: $-\text{SO}_3$; $-\text{OH}$; $-\text{COO}$; $-\text{CO}$, а також групи $-\text{COOR}$; $-\text{CH}_2\text{OR}$, що представлені відповідними характеристичними смугами поглинання в області 2710, 3500, 1720, 1120, 1090, 615 cm^{-1} (рис. 2.11, б).

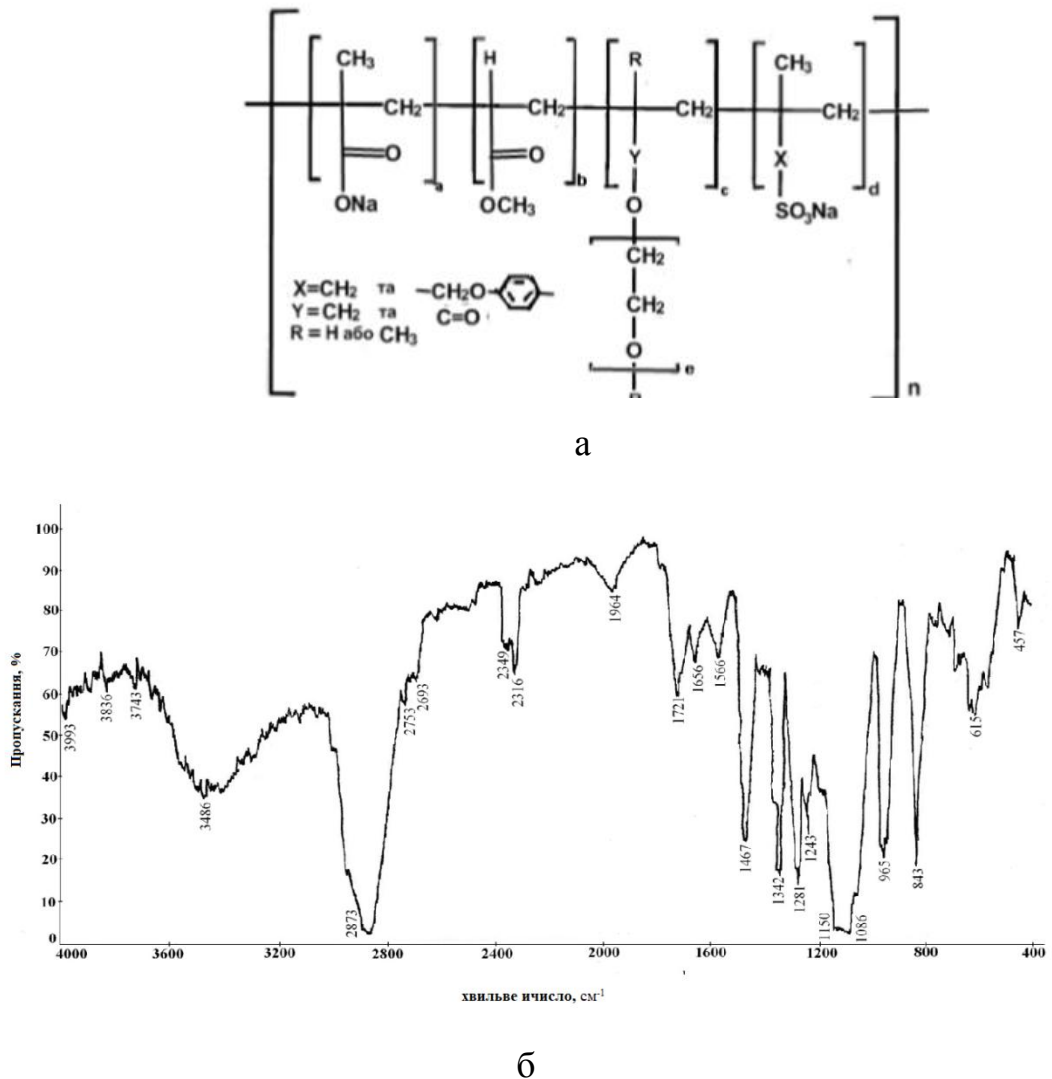


Рисунок 2.11 – Хімічна формула (а) та ІЧ-спектр (б) РСЕ

Як прискорювачі тверднення для наномодифікованих цементуючих систем з ультрадисперсними мінеральними добавками застосовували сульфат натрію ТУ 2141-028-00204854-95. Вміст натрію сульфату (Na_2SO_4) в добавці становить не менше 99,4–98,0 %, хлоридів у перерахунку на NaCl – не більше 0,2–0,7 %, води не більше 0,3–1,0%. Сульфат натрію характеризується пониженою розчинністю при 20 °С – 19,2 г/100 г; при 100 °С – 42,3 г/100 г.

Як прискорювачі тверднення високорухливих цементуючих систем використали також відходи коксохімічної промисловості на основі натрію тіосульфату та роданіду (ТУ У В-2.7-19266746.001-96), водний розчин солей яких має $\text{pH}=8,5$, вміст кристалізаційної води становить близько 2,0 мас.%. Розчинність у воді при температурі 20°C становить для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 66,7 г/100 г H_2O , а для NaCNS – 166 г/100 г H_2O .

Як прискорювач тверднення нанорозмірного масштабу для модифікування властивостей портландцементних систем на нанорівні використано інноваційний Master X-SEED 100 згідно з концепцією Crystal Speed Hardening, що представляє суспензію колоїдних частинок гідросилікатів кальцію – С-S-H [47]. Згідно з даними інфрачервоної спектроскопії (рис. 2.12, а), основні смуги поглинання 1058 ; 452 cm^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язків Si–O–Si. На спектрі спостерігаються смуги 3445 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням води. Дифракційні максимуми на дифрактограмі добавки X-SEED 100 (рис. 2.12, б) належать нітрату натрію ($d/n = 0,307$; $0,278$; $0,229$; $1,89$ та ін.), який є стабілізатором.

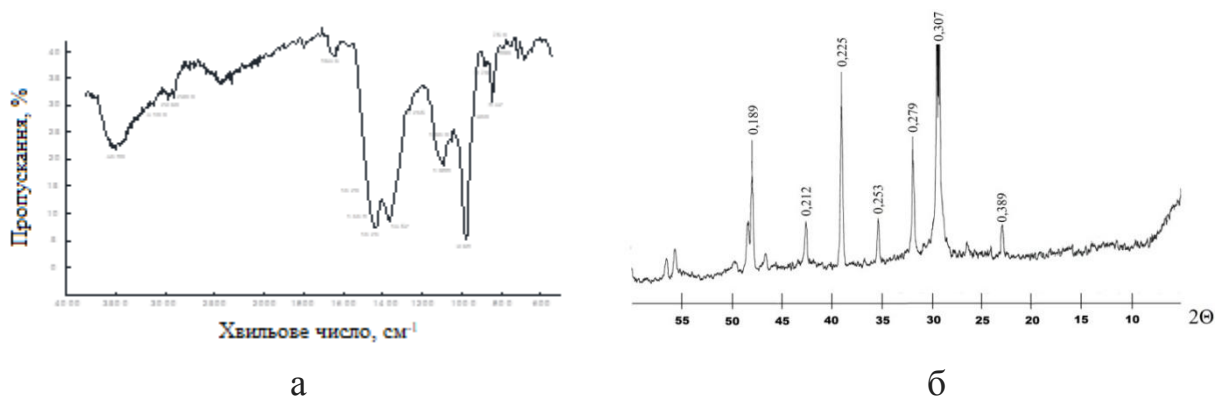


Рисунок 2.12 – ІЧ-спектр (а) та дифрактограма (б) нанодобавки X-SEED 100

Для динамічного армування структури цементної матриці на нанорівні використовували неочищені поліедральні багаточарові вуглецеві нанотрубки (рис. 2.13), виготовлені ТОВ «Спецмаш-Україна» (ТУ У 24.1-03291669-009:2009), з міжплощинними відстанями $0,34$ – $0,36$ нм, довжиною 3 – 7 мкм, внутрішнім діаметром 8 – 10 нм (табл. 2.7).



Рисунок 2.13 – Зовнішній вигляд (а) та мікрофотографія (б) вуглецевих нанотрубок

Таблиця 2.7

Характеристика багат шарових вуглецевих нанотрубок

| Характеристика | Значення |
|------------------------------------|----------|
| Зовнішній діаметр, нм | 20–40 |
| Внутрішній діаметр, нм | 8–10 |
| Довжина, мкм | 3–7 |
| Густина, г/см ³ | 2,4–2,9 |
| Насипна густина, кг/м ³ | 20–40 |
| Питома поверхня, м ² /г | 200–400 |

Армувальними елементами макро- та мезомасштабного рівнів (мезорівень цементного бетону) використано лугостійку модифіковану базальтову фібру РБР-18-т10 ТзОВ „Технобазальт-Інвест” (м. Київ), виготовлену з базальтового ровінгу за ТУ У В.2.7-26.8-34323267-002:2009, а також полімерну фібру ВСМ-ІІ-20/12 та ВСМ-ІІ-20/6, до технічних переваг використання яких належить забезпечення тривимірного армування суміші, збільшення міцності бетону на стиск та розтяг при згині, стійкості до стирання, підвищення водонепроникності та морозостійкості. Технічні параметри волокон дозволяють забезпечити їх максимально рівномірний розподіл по всій матриці бетону.

2.3. Методологічна база досліджень

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

Введення хімічних добавок до портландцементних композицій та бетонних сумішей на їх основі, а також визначення ефективності їх дії здійснювали згідно 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) [50]. Для підвищення якісних показників цементуючих систем проводили їх механічну активацію у лабораторному вібраційному млині МВ-25.

В'язкість наномодифікованих цементно-водних систем з добавками-модифікаторами визначали з допомогою віскозиметра ВЗ-1 за часом витікання рідини через калібрований отвір. Клас за консистенцією бетонних сумішей визначали за осадкою конуса згідно з EN 12350–2 та за розпливанням конуса згідно з EN 12350–5. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-114-2002 для бетонних сумішей високофункціональних бетонів визначали середню густину; розшаровуваність (розчиновідділення і водовідділення), а також дотриманість властивостей у часі. Технологічні властивості високорухливих бетонних сумішей на основі суперпластифікованих цементуючих систем аналізували за допомогою спеціальних методів оцінки якості, рекомендованих європейською комісією з самоущільнювального бетону

(EFRAKC) згідно з EN 12350. Показник текучості визначали як середнє значення діаметра розпливання конуса, а умовну в'язкість – як час розпливання конуса до 500 мм (EN 12350-8:2010). Визначення здатності до самоущільнення за можливістю долати перешкоди у вигляді близько встановлених арматурних стержнів проводили J-кільцевим методом (EN 12350-12:2010). Розшаровування оцінювали індексом сегрегації (SR, %) як відношення мас бетонної суміші, що пройшла через 15 хв крізь сито з розмірами отворів 5 мм, до її загальної маси (EN 12350-11:2010) [17].

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” 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 $20^{\circ}\text{C}/\text{год}$.

Проектування складів бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих 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 твердули в нормальних умовах (температура $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$, відносна вологість $95 \pm 5\%$), а також в природних умовах при понижених додатних, знакозмінних температурах. Випробування міцності на стиск та розтяг при згині бетонів проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-214:2009.

Будівельно-технічні властивості високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем (середня густина, водопоглинання, пористість, водонепроникність) визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-170:2008. Характер пористої структури розроблених бетонів визначали за показником динаміки водопоглинання зразків

дрібнозернистого бетону через 1 та 28 діб тверднення в нормальних умовах, використовуючи метод дискретного зважування згідно з ДСТУ Б В.2.7-170:2008. Дослідження висолостійкості серії наномодифікованих бетонів проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-65-97 на зразках 40x130x160 мм через 28 діб тверднення в нормальних умовах.

Розподіл вмісту повітря в наномодифікованих бетонах здійснено згідно з EN 480-11 "Визначення характеристик повітровмісту в затверділому бетоні" з використанням системи RapidAir 457, що базується на аналізі зображень за методом лінійного переходу. Система RapidAir 457 включає в себе блок керування, монітор, цифрову камеру, об'єктив мікроскопа, встановлений на рухому основу. Вміст повітря оцінюється за параметрами загального вмісту повітря, коефіцієнта протяжності та питомої поверхні.

Призмову міцність, модуль пружності та коефіцієнт Пуассона високофункціональних бетонів визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-217:2009 на зразках-призмах розміром 100x100x400 мм. Деформації усадки розроблених бетонів визначали на зразках 40x40x160 мм за допомогою компаратора з індикатором годинникового типу, в торцях яких були закладені металеві анкери [22]. Границю тріщиностійкості визначали за критичними значеннями умовного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{sc}^* при максимальних навантаженнях згідно з ДСТУ Б В.2.7-227:2009 на зразках 40x40x160 мм з початковим надрізом при випробуванні на згин.

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 20x20x80 мм, 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 магнезійної 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) [255]. 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 у агресивному середовищі ($R_{ар8}$) до міцності на згин зразків, що тверднули 8 тижнів у воді ($R_{в8}$).

Дослідження морозостійкості бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем 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. 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 [22].

Визначення статичної твердості проводили з допомогою випробувального пристрою Brinell на рівні навантаження 1000 кгс з використанням індентора діаметром 10 мм. Випробування проводили на зразках кубах $100 \times 100 \times 100$ мм. Діаметри залишкових відбитків вимірювали мікроскопом ПМБ-2 зі збільшенням у 8 разів.

Ударну твердість бетону визначали з допомогою склерометра ОМШ-1 за висотою пружного відскоку бойка від поверхні досліджуваних бетонів. Енергія удару при цьому становить не менше 1,8 Дж, зусилля стиску пружини при ударі не більше 70 Н, радіус сфери індентора 25 мм. Вимірювання проводили перед випробуваннями зразків на міцність при стиску в горизонтальному напрямку на двох паралельних вертикальних сторонах куба 100 мм, затиснутого в гідравлічному пресі.

Для визначення ударної витривалості розроблених високофункціональних бетонів при навантаженні зі звичайною швидкістю використано метод оцінки величини питомої ударної в'язкості, рекомендований ACI Committee 544. Опір бетону ударному навантаженню встановлювали як здатність витримувати повторювані удари, з врахуванням поглинутої енергії E_A , до моменту руйнування зразка. Випробування бетонів на низькошвидкісний удар полягали у послідовному вільному киданні вантажу маси 1-2 кг з постійної фіксованої висоти (1 м) до руйнування зразка, зазвичай кубів з ребром 70,7 або 100 мм. Швидкість в момент удару становила 4,5 м/с. Питому ударну в'язкість визначали як відношення сумарної потенціальної енергії, затраченої на руйнування зразка, до його об'єму.

Випробування розроблених високофункціональних бетонів, армованих дисперсною базальтовою фіброю, на стійкість до ударних навантажень визначали також за допомогою маятникового механічного копра МК-0,5. Ударна в'язкість або границя міцності дисперсно-армованих бетонів, здатних до самоущільнення, при ударному згині чисельно характеризується величиною роботи, затраченої на руйнування досліджуваного зразка.

Для реалізації високошвидкісних ударних випробувань зразки бетону обстрілювали одиничними пострілами з відстані 25 м із застосуванням звичайної кулі калібру 5,45 з автомата Калашникова одиничними пострілами з відстані 25 м. Початкова швидкість кулі становила 915 м/с, при цьому кінетична енергія в момент вильоту становила близько 2,8 кДж.

Визначення характеристик бетону, що піддавався дії підвищених температур, проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-249:2011 у проектному та проміжному віці. Міцність високофункціонального бетону на стиск в проектному віці, а також в проміжному віці через 1 та 2 доби тверднення визначали після режимів тверднення і сушіння відповідно до табл. 2.8. Після цього зразки бетону нагрівали в камерній електричній печі зі швидкістю

підйому температури 150 °С/год, витримуванням при температурі 200, 400 та 600 °С протягом 4 год і охолодженням в печі до кімнатної температури.

Таблиця 2.8

Режими тверднення бетонів

ДСТУ Б В.2.7-249:2011

| Температурно-вологісний режим тверднення | | | Температурний режим сушіння | | | |
|--|-----------------------|-----------|-----------------------------|----------|-------------------------------|--------------------|
| Витримування | | | Піднімання температури | | Сушіння (105±5) °С, год | Вистигання, год |
| Температура, °С | Відносна вологість, % | Час, доби | швидкість, °С/год | час, год | | |
| 20±5 | 90-100 | 7 | 50 | 2 | 48 | 4 |

З метою вивчення будови органічних та неорганічних нанодобавок 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.

Для визначення електрокінетичного ξ -потенціалу суспензії цементного тіста використовували електрофоретичний метод рухомої границі. Метод базується на спостереженні за швидкістю руху в зовнішньому електричному полі границі між забарвленим колоїдним розчином і прозорою “бічною рідиною” (0,01 н розчином KCl). Дослідження проводили на приладі для вивчення електрофорезу. Вмикаючи напругу 220 В, спостерігали за зміщенням забарвленої границі. Застосовуючи рівняння електрофоретичної рухливості, визначали ξ -потенціал [67].

Дослідження впливу полікарбоксилатних суперпластифікаторів на поверхневий натяг водних розчинів проводили методом відриву кільця на торсійній вазі WT. Для отримання значень поверхневого натягу, близьких до статистичних, час відриву кільця повинен бути не менш як 1,5–2,0 хв.

Визначення гранулометричного розподілення частинок дисперсних компонентів проводили методом лазерної гранулометрії з використанням

гранулометра Master Sizer 3000. Визначення пуцоланічних властивостей ультрадисперсних мінеральних добавок проводили згідно з EN 450-1:2009 та за здатністю добавки поглинати $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з його насиченого розчину [22].

Вивчення фазового складу продуктів гідратації наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та модельних систем виконано з використанням рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрах ДРОН-3. При визначенні ступеня гідратації портландцементних композицій як аналітичну лінію використовували лінію C_3S з $d/n=0,218$ нм.

Ступінь гідратації визначали за формулою [37]:

$$\text{СГ} = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100\%, \quad (2.1)$$

де I і I_0 - інтенсивність ліній відповідно гідратованого і негідратованого портландцементу.

Диференційно-термічний аналіз основних складників і портландцементів проведено на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Ердеї. 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 і хімічних добавок та ефектів їх взаємодії на властивості наномодифікованих цементуючих систем та бетонів на їх основі проведено математичне планування експерименту. При цьому застосовували один з методів статистичної обробки результатів – метод ортогонального центрально-системного планування (ОЦКП) [18, 43, 115].

Висновки до розділу

1. Для вирішення наукової проблеми одержання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів на їх основі розроблено загальну блок-схему досліджень, що встановлює зв'язок між регулюванням процесів структуроутворення на нано-, мікрорівні та формуванням макровластивостей цементуючих систем і бетонів.

2. Для виконання програми експериментальних досліджень з розроблення наномодифікованих цементуючих систем в якості вихідних матеріалів були прийняті: портландцемент ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент» ($R_{c2}=32,5$ МПа, $R_{c28}=54,2$ МПа), ультрадисперсні добавки (зола-винесення, високоактивний метакаолін, мікрокремнезем, аеросил), наномодифікатор на основі синтезованих гідросилікатів кальцію, вуглецеві нанотрубки, полікарбоксилатний суперпластифікатор. Для проектування високофункціональних бетонів використано кварцовий пісок Жовківського родовища та гранітний щебінь. Для армування мезо- та мікрорівня бетонів застосовано поліпропіленову і базальтову фібру.

3. На основі розробленої структурно-логічної схеми досліджень і відповідно до розв'язуваних завдань були обрані методи досліджень. Використовували як стандартні, так і спеціально розроблені методики, а також методи математичного планування експерименту. При вивченні особливості процесів гідратації наномодифікованих систем використовували комплекс фізико-хімічних методів аналізу.

4. Прийняті матеріали, методи аналізу і досліджень дозволили вирішити поставлені завдання для досягнення мети роботи.

РОЗДІЛ 3
ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ
ПРИНЦИПІВ КОМПОЗИЦІЙНОЇ ПОБУДОВИ
НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ
ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ

Узагальнення результатів досліджень у галузі будівельного матеріалознавства свідчить, що направлене формування необхідного рівня технологічних, будівельно-технічних властивостей високофункціональних бетонів з швидким наростанням міцності досягається створенням надшвидкотверднучих цементуючих систем з оптимізованим гранулометричним складом завдяки ретельно контрольованому розподіленню окремих складових у різному діапазоні розміру частинок. При цьому забезпечується одержання багаторівневої структури портландцементів, оптимізованої на нано-, мікро- та макроструктурному рівнях, шляхом введення ультра- та нанодисперсних мінеральних добавок різних типів з підвищеними значеннями поверхневої енергії та пуцоланової активності [6, 135, 218, 255, 275]. Наномасштабний підхід дозволяє реалізувати принципи фізичної оптимізації структури портландцементних систем, які полягають у створенні щільної упаковки частинок її компонентів, збільшенні кількості контактів за рахунок використання мінеральних складових з зернами розмірами меншими, ніж частинки портландцементу, а також хімічної оптимізації, що визначаються утворенням додаткової кількості гідратних фаз в неклінкерній частині в'язучого завдяки раннім пуцолановим реакціям, прискоренню гідратації при введенні готових центрів кристалізації [184, 215, 257].

3.1. Оцінка ефективності ультрадисперсних мінеральних добавок для надшвидкотверднучих портландцементних систем

Дисперсність як кількісна характеристика мікрогетерогенних систем визначається наявністю міжфазної поверхні (фактор місткості) та характеризується геометричними параметрами. Механізми наномодифікування ґрунтуються на розмірному ефекті нанодисперсних частинок, який обумовлюється особливістю енергетичного стану поверхневих атомів, що визначає надлишок поверхневої енергії та зміну властивостей в системі, пов'язану з фізичною природою міцності наночастинок і обумовлену силами взаємодії між атомами або іонами [52, 65, 74, 137]. Проведено оцінку дисперсності мінеральних полідисперсних компонентів за коефіцієнтом поверхневої активності ($K_{па}$), що характеризує ступінь додаткової активної поверхні розділу фаз мінеральних компонентів і виражається відношенням площі поверхні частинок до їх об'єму [266, 272]:

$$K_{па} = \frac{S_{ч}}{V_{ч}} [\text{мкм}^{-1}], \quad (3.1)$$

де $S_{ч}$ – площа поверхні частинки, мкм^2 ;

$V_{ч}$ – об'єм частинки, мкм^3 .

Для частинок сферичної форми при зменшенні діаметру від 10 мкм до 1 мкм коефіцієнт поверхневої активності зростає від 0,6 до 6,0 мкм^{-1} . Слід відзначити, що при зменшенні розміру частинок до нанометричного масштабу від 1,0 до 0,1 мкм коефіцієнт поверхневої активності зростає суттєвіше (від 6 до 60 мкм^{-1}), що свідчить про збільшення поверхневої енергії наночастинок (рис. 3.1). При переході до нанометричної області кількість атомів в об'ємі частинки наближається до кількості атомів, що знаходяться на його поверхні [59, 81], а поверхнева енергія – до об'ємної, при цьому поверхневі атоми визначають властивості матеріалу.

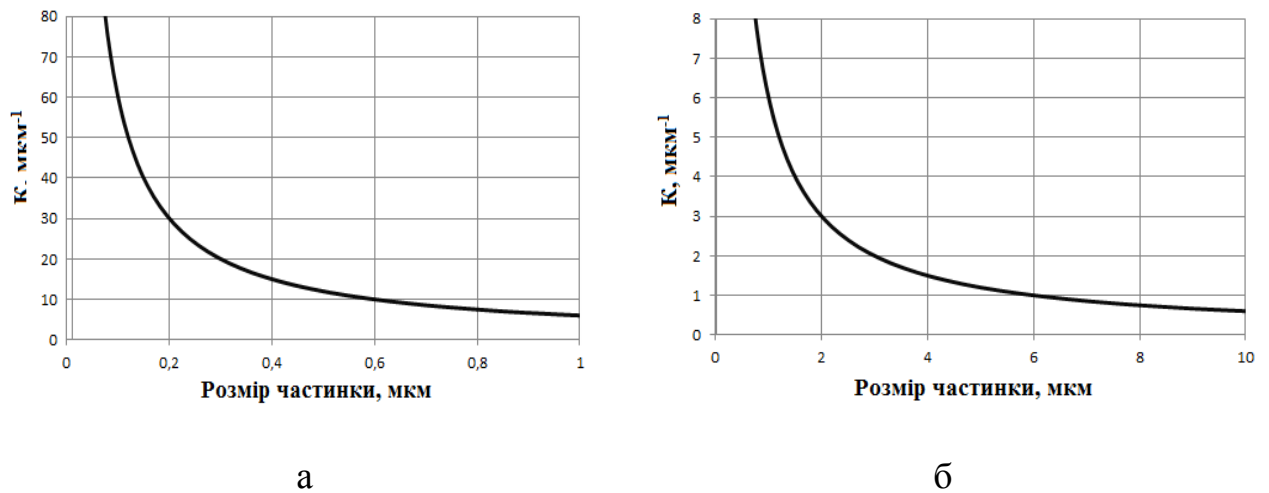


Рисунок 3.1 – Залежність коефіцієнту поверхневої активності від розміру частинок

За результатами комплексної оцінки дисперсних компонентів встановлено зростання ролі частинок нанометричного рівня у формуванні міжфазної поверхні та властивостей порошкоподібних матеріалів (табл. 3.1). Дисперсність $K_{па}$ при переході від мікрогетерогенної системи (портландцемент ПЦ І-500Р-Н з середнім розміром частинок 14,6 мкм) до ультрамікрогетерогенних систем (мікрокремнезем з $D_{50}=0,15$ мкм та аеросил з $D_{50}=0,07$ мкм) різко зростає від $0,41 \text{ мкм}^{-1}$ до $40,0 \text{ мкм}^{-1}$ у випадку мікрокремнезему та до $740,0 \text{ мкм}^{-1}$ для аеросилу.

Таблиця 3.1

Характеристика дисперсних систем

| Матеріал | $S_{пит}$, м ² /кг | $K_{па}$, мкм ⁻¹ | $K_{д \max}$ мкм ⁻¹ · об. % | $\delta_{эф}$, мкм | $\delta_{в*}$, мкм | d^* , мкм |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---|------------------------|------------------------|----------------|
| ПЦ І-500 Р-Н | 315 | 0,41 | 5,19 | 0,95 | 0,88 | 1,06 |
| Зола-винесення | 450 | 0,69 | 10,10 | 0,74 | 0,67 | 0,80 |
| Високоактивний метакаолін | 1300 | 0,58 | 15,70 | 0,31 | 0,23 | 0,27 |
| Мікрокремнезем | 19000 | 40,00 | 531,8 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Аеросил | 380000 | 740,0 | 18518 | 0,001 | - | - |

* при $V/T=0,3$

Для комплексного оцінювання дисперсності полідисперсних систем та оцінки внеску окремих фракцій полідисперсних систем у загальну питому поверхню під керівництвом Саницького М.А. розроблено методологію [130, 193, 288] з визначення диференційного коефіцієнта поверхневої активності K_d , який дозволяє забезпечити феноменологічний підхід до формування міжфазної поверхні і враховує ступінь внеску окремих фракцій в загальну питому поверхню. Диференційний коефіцієнт поверхневої активності K_d визначається добутком коефіцієнта поверхневої активності на об'ємний вміст кожної із фракцій полідисперсного матеріалу:

$$K_d = K_{па} \cdot \omega_i \text{ [мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%], \quad (3.2)$$

де $K_{па}$ – коефіцієнт поверхневої активності, мкм^{-1} ;

ω_i – вміст i -ої фракції, об.%.

На основі результатів гранулометричного розподілення частинок та їх поверхневої активності ідентифіковано суттєвий внесок незначної кількості частинок нанорозмірного масштабу у розвиток сумарної питомої поверхні полідисперсних систем. Максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності K_d для золи-винесення, високоактивного метакаоліну та мікрокремнезему становить 10,1; 15,7 і 531,8 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ відповідно, тоді як для ПЦ І–500Р–Н – 5,19 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ (рис. 3.2). За даними кривих диференційного коефіцієнта встановлено, що міжфазна поверхня визначається в основному частинками розміром менше 1 мкм [89, 165].

При зростанні дисперсності мікрогетерогенних систем зменшується величина товщини ефективного шару твердої фази ($\delta_{\text{еф}}$), яка розрахована для одиниці маси дисперсії (1 г) і характеризує її поведінку при замішуванні з водою. Так, для ПЦ І–500Р–Н з питомою поверхнею 315 $\text{м}^2/\text{кг}$ $\delta_{\text{еф}}=0,95$ мкм , а для мікрокремнезему – 0,03 мкм ($S_{\text{пит}} = 19000$ $\text{м}^2/\text{кг}$). 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 [130, 252].

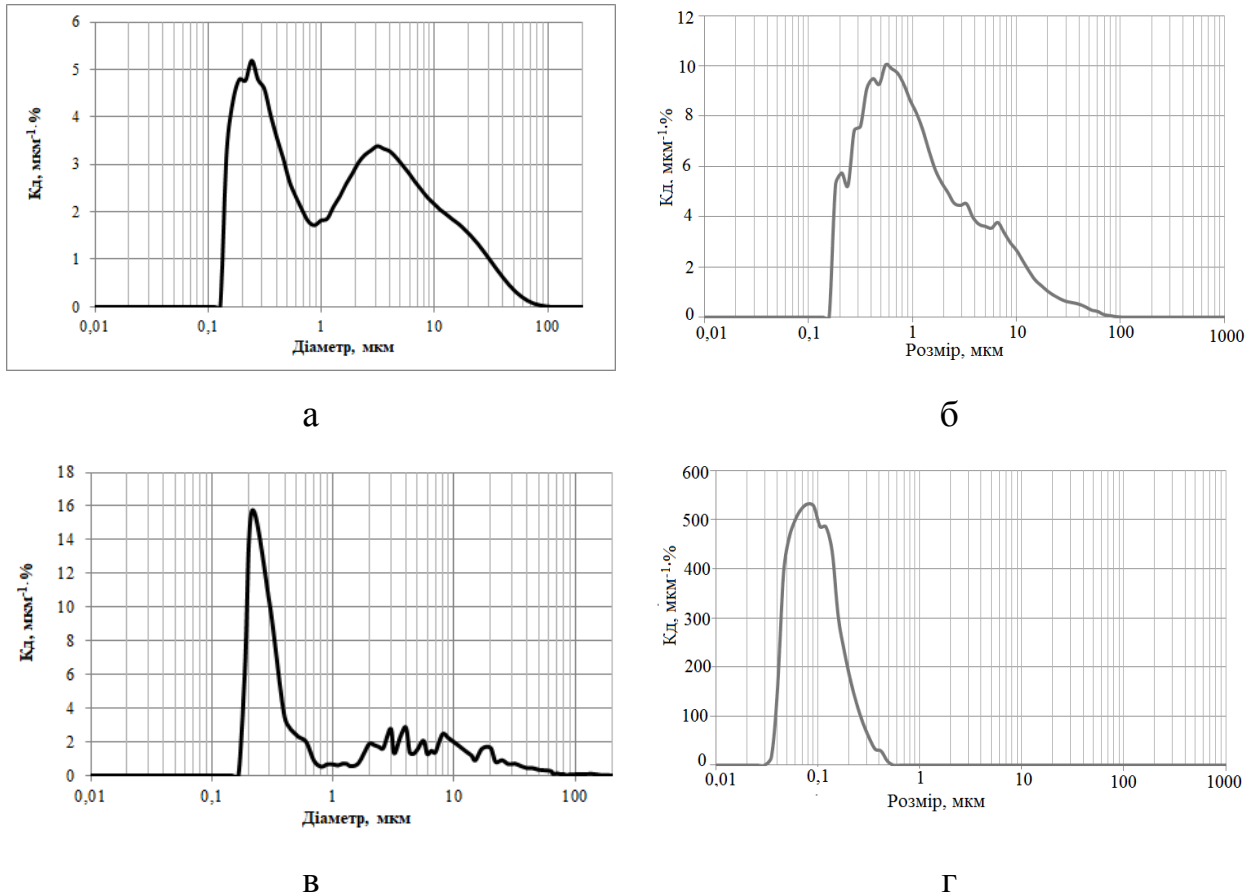


Рисунок 3.2 – Диференційний коефіцієнт поверхневої активності для портландцементу (а); золи-винесення (б); високоактивного метакаоліну (в); мікрокремнезему (г)

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.

Міцність на стиск високорухливих систем у ранній період гідратації визначається водоцементним відношенням, яке залежить від значення питомої поверхні частинок складових цементних композицій. Результатами визначення водопотреби ультрадисперсних добавок для забезпечення консистенції тіста, що відповідає нормальній густоті, показано, що вона зростає із збільшенням питомої поверхні і становить для золи-винесення – 26%, метакаоліну – 67%, мікрокремнезему – 94% та аеросилу – 123%. Кінетика водовідділення суспензії добавок (В:Т=2:1) вказує на стабілізацію значень водовідділення для добавок золи-винесення та метакаоліну через 3 год. Наявність ультрадисперсних частинок у мікрокремнеземі та аеросилі зумовлює їх значну водопотребу та седиментаційну стійкість суспензій.

Об'ємні коефіцієнти водовідділення для добавок золи-винесення, метакаоліну та мікрокремнезему через 3 год при досягненні стабілізації становлять відповідно 63,0; 29,0; 0,4 об.% (табл. 3.2). Через 24 год седиментаційні процеси у дисперсних системах прискорюються і коефіцієнти водовідділення зростають до 65,2% та 38,2% для золи-винесення, і метакаоліну відповідно, у той час як суспензії мікрокремнезему та аеросилу залишилися стабільними.

Модифікування ультрадисперсних систем мінеральних добавок суперпластифікатором полікарбоксилатного типу забезпечує їх стабілізацію, збереження стійкості протягом тривалого часу та зменшення водовідділення золи-винесення до $K_v = 16,4\%$ і метакаоліну до $K_v = 0,4\%$, що зумовлено необоротною адсорбцією молекул добавки суперпластифікатора з довгими бічними ланцюгами на поверхні частинок завдяки адитивній дії електростатичного, структурно-механічного, адсорбційно-сольватного факторів стабілізації.

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 |
| Аеросил | 0 | 0,2 |
| Зола-винесення+PCE | 16,4 | 51,2 |
| Метакаолін+ PCE | 0,4 | 35,6 |

Основні технологічні властивості бетонних сумішей (рухливість, однорідність, стійкість до седиментації) визначаються оптимальним співвідношенням між текучістю і в'язкістю, що значною мірою регулюється властивостями цементного тіста [186, 197]. Взаємодія між частинками цементно-водної суспензії залежить від товщини прошарку води та товщини пристінкового шару води на поверхні частинок. Використання в портландцементній системі ультрадисперсних добавок з високою питомою поверхнею зумовлює збільшення водопотреби та підвищення її в'язкості.

Як видно з рис. 3.3, умовна в'язкість цементних ультрагетерогенних систем з добавкою золи-винесення ($B/C = 0,52$) зростає у 1,8 рази, а з добавкою метакаоліну в 2,7 рази порівняно з ПЦ І-500Р-Н.

Підвищена питома поверхня добавок мікрокремнезему та аеросилу спричиняє зростання сил взаємодії між частинками, що призводить до створення міцнішої просторової структури, зумовлює значне зростання в'язкості. Одержання ізорухливих систем із суспензією без добавок досягається збільшенням водоцементного відношення на 10% при введенні мікрокремнезему та на 25% при використанні аеросилу.

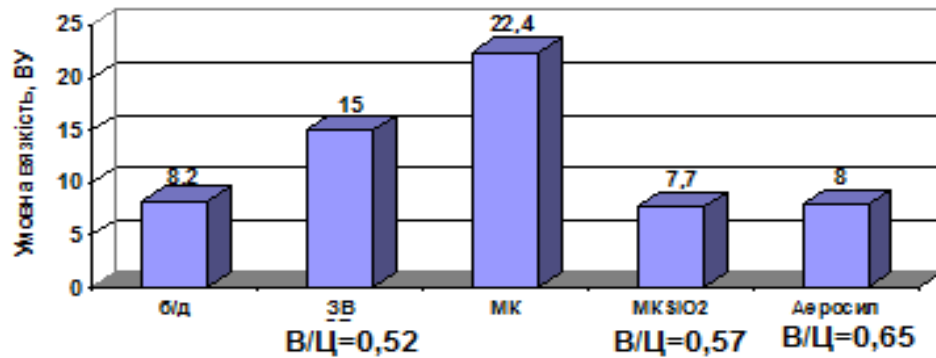


Рисунок 3.3 – Умовна в'язкість портландцементних суспензій з ультрадисперсними добавками

Підвищена кількість ультрадисперсних фракцій у портландцементній системі суттєво підвищує ефективність дії суперпластифікаторів та забезпечує зниження їх вмісту для одержання ізорухливих систем. Використання полікарбоксилатного суперпластифікатора в кількості 0,25 мас.% забезпечує суттєве зниження в'язкості цементно-водної дисперсії (В/Ц = 0,52) в 2,7 рази, тоді як суспензії з золою-винесення – в 4,8 рази, а з добавкою метакаоліну – в 5,5 рази (рис. 3.4).

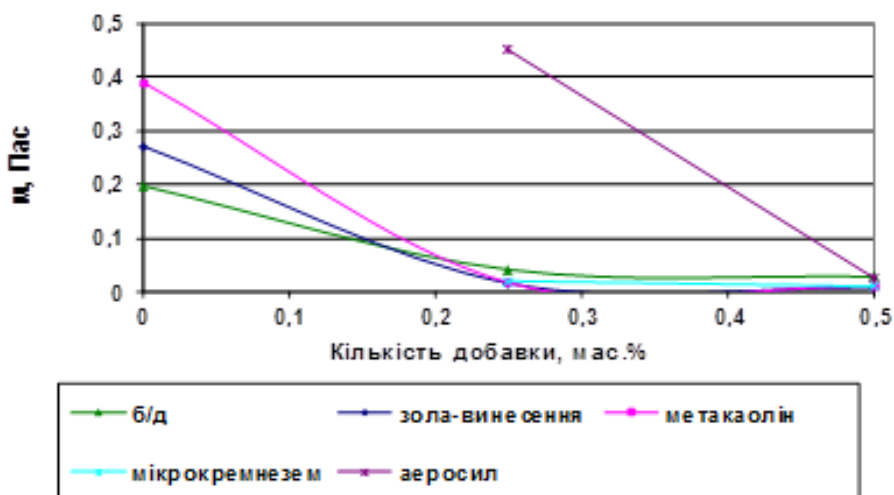


Рисунок 3.4 – Вплив полікарбоксилатного пластифікатора на в'язкість портландцементних систем із ультрадисперсними добавками

Оцінку ефективності використання полікарбоксилатного суперпластифікатора РСЕ проведено за коефіцієнтом ефективності, що

характеризує його пластифікуючу дію і розраховується як тангенс кута нахилу кривих в'язкості на прямолінійній ділянці:

$$K_{nl} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \mu}{v_0} \left[\frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\text{мас} \%} \right] \quad (3.3)$$

Коефіцієнт ефективності дії суперпластифікатора на основі полікарбоксилатів, розрахований в діапазоні концентрацій 0–0,3 мас.%, на прямолінійній ділянці зниження в'язкості для цементно-водної суспензії на основі ПЦ І-500Р-Н становить 0,62 Па·с/мас.%, тоді як для системи з золю-винесення, мікрокремнеземом та метакаоліном – 0,77; 0,86 та 1,17 Па·с/мас.% відповідно. При введенні додаткової кількості води коефіцієнт ефективності становить лише 0,084 Па·с/мас.%.

Основним фактором, що визначає вміст мінеральних добавок у складі портландцементів, є гранично допустиме зниження міцності, особливо у початковий період тверднення [135, 201, 225]. Оскільки мінеральні добавки характеризуються нижчими показниками гідравлічної і пуцоланової активності порівняно з активністю портландцементного клінкеру, то досягнення високих значень ранньої міцності вимагає використання ультрадисперсних мінеральних добавок з підвищеною поверхневою активністю та надлишковою поверхневою енергією, що дає змогу прискорити процеси взаємодії у портландцементних системах.

За результатами досліджень пуцоланової активності добавок мікрокремнезему, метакаоліну та аеросилу за здатністю поглинати $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з його насиченого розчину встановлено, що показники активності суттєво залежать від питомої поверхні (рис. 3.5). Через 2 доби кількість зв'язаного гідроксиду кальцію з вапняного розчину добавками мікрокремнезему та аеросилу становить відповідно 62,2 та 111,8 мг/г. Найнижчим значенням кількості поглинутого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ характеризується зола-винесення ($S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$) – 5,9 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Через 28 діб активність досліджуваних добавок становить 45,9; 331,6 та 557,6 мг $\text{CaO}/\text{г}$ золи-винесення, мікрокремнезему та аеросилу відповідно.

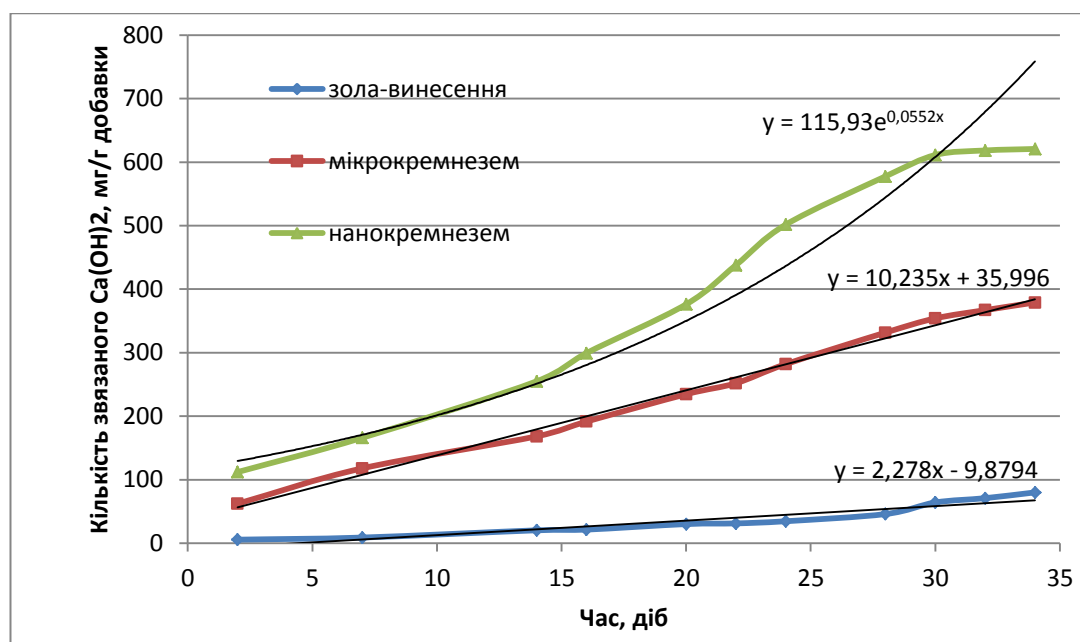


Рисунок 3.5 – Кінетика зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ мінеральними добавками

З метою встановлення механізму взаємодії мінеральних добавок з гідроксидом кальцію на основі результатів хімічного аналізу побудовано кінетичні криві $\frac{\partial C}{\partial t} = f(C)$ (рис. 3.6). Встановлено, що швидкість зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ золою-винесення описується рівнянням першого порядку ($n=1,36$) і визначається концентрацією іонів кальцію в розчині, при цьому середня константа швидкості зв'язування становить $k=10,3$. У той же час, основні кінетичні характеристики зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нанокремнеземом свідчать про прискорення взаємодії із зростанням константи швидкості в 15,1 рази ($k=156,2$). При цьому реакція описується рівнянням нульового порядку ($n=0,39$), для яких швидкість не залежить від концентрацій реагуючих речовин. Це характерно для процесів, швидкість яких більша, ніж швидкість надходження реагуючих речовин і визначається поверхнею розділу фаз. Кінетичні характеристики зв'язування гідроксиду кальцію в присутності мікрокремнезему мають проміжне значення між золою-винесення та нанокремнеземом. Так, показник порядку реакції становить 0,48, а константа швидкості – $k=101,4$.

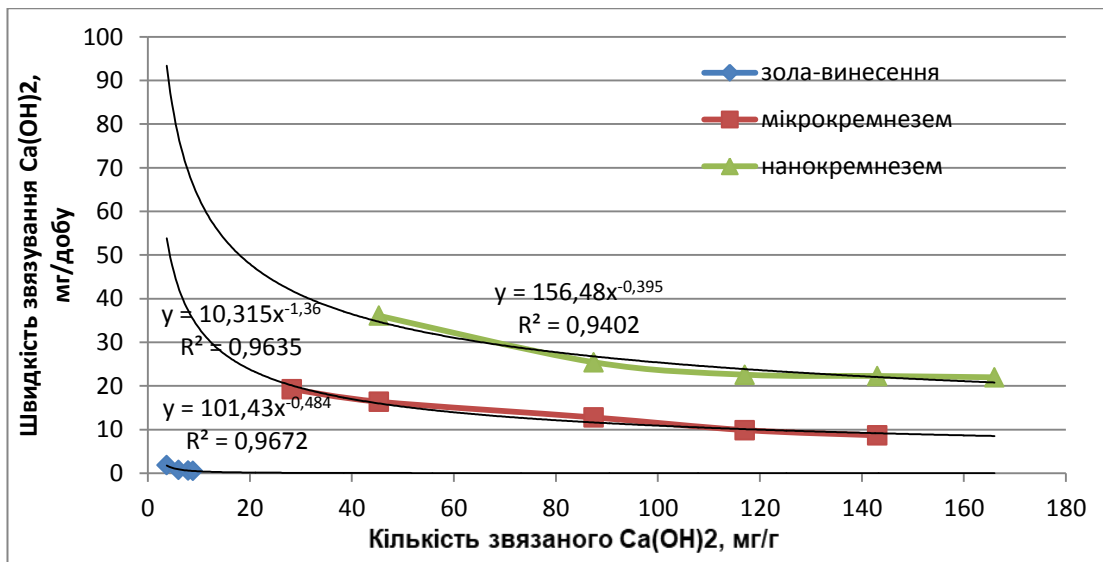


Рисунок 3.6 – Кінетичні криві зв'язування гідроксиду кальцію мінеральними добавками

Реактивні нанодобавки, що містять ультра- та нанодисперсні частинки SiO_2 , крім фізичного моделювання міжзернового простору забезпечують швидку хімічну взаємодію з Ca(OH)_2 з утворенням додаткової кількості гідросилікатних фаз C-S-H(I) у початковий період тверднення. Для вивчення процесів структуроутворення в модельних системах $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,0:1,0$ та $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,5:1,0$ проведено їх рентгенофазові дослідження. Як видно з рис. 3.7, на дифрактограмі модельної системи $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,0:1,0$ через 1 добу взаємодії присутні лінії $d/n=0,307; 0,280; 0,183$ нм, які є характеристичними для C-S-H (I), що узгоджується з даними [37, 207, 224]. Слід відзначити, що на дифрактограмах модельної системи з підвищеним вмістом оксиду кальцію спостерігається наявність ліній кальцію гідроксиду ($d/n=0,493; 0,263$ нм), що свідчить про формування низькоосновних гідросилікатів кальцію з відношенням $\text{Ca/Si}<1,5$ у ранній період тверднення.

Оцінку пуцоланової активності ультрадисперсних компонентів проводили згідно з EN-450 за критерієм пуцоланової активності – коефіцієнт пуцолановості $K_{\text{пуц}}$, який визначається співвідношенням міцності при стиску зразків на основі дрібнозернистого бетону ($\text{Ц:П} = 1:3; \text{В/Ц}=0,5$), що містять 25% мінеральної добавки, до міцності бездобавочного аналога. Через 28 діб

тверднення коефіцієнт пуцолановості повинен бути не менше, ніж 0,75; а через 90 діб – не менше, ніж 0,85.

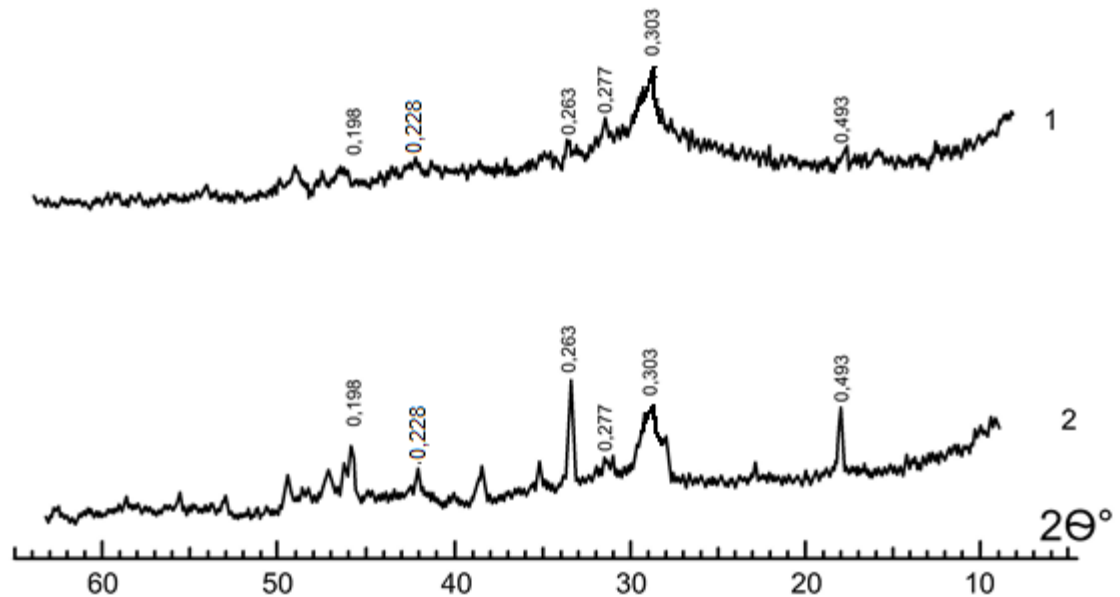


Рисунок 3.7 – Дифрактограми модельних систем, гідратованих 1 добу:

1 – $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,0:1,0$; 2 – $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,5:1,0$

Пуцолановий компонент впливає не тільки на механічні властивості матеріалів на основі портландцементу, але також і на їх реологічні характеристики. Висока питома поверхня мікрокремнезему та метакаоліну вимагає збільшення кількості води для змочування частинок, що спричиняє зменшення рухливості систем до 112 мм. Введення золи-винесення, частинки якої характеризуються сферичною формою, призводить до збільшення рухливості дрібнозернистого бетону до 185 мм за рахунок ефекту ролик-підшипника. Заміна портландцементу золою-винесення у кількості 25 мас.% спричиняє зниження міцності на стиск дрібнозернистого бетону протягом всього періоду тверднення із забезпеченням коефіцієнта пуцолановості через 28 та 90 діб відповідно 0,81 та 0,86, що відповідає вимогам стандарту (рис. 3.8).

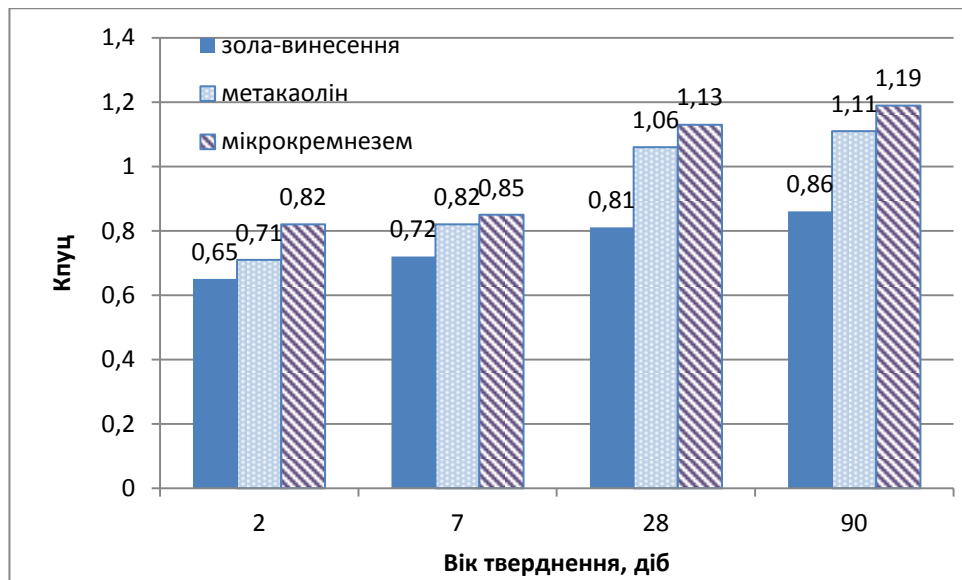


Рисунок 3.8 – Коефіцієнт пуцолановості мінеральних добавок

Слід відзначити, що введення мікрокремнезему та високоактивного метакаоліну забезпечує збільшення міцності дрібнозернистих бетонів у довгостроковому віці із зростанням пуцоланової активності ($K_{пуц}$) на 26-38% у всі терміни тверднення порівняно з золою-винесення. Характерно, що показники пуцоланової активності добавки мікрокремнезему задовольняють вимоги стандарту через 2 доби тверднення ($K_{пуц}=0,82$).

Визначення фізико-механічних властивостей портландцементів з ультрадисперсними добавками проводили в цементному тісті (1:0). Кількість введених ультрадисперсних добавок у склад портландцементних композицій становила 5 мас.%, а добавки аеросилу 1 мас.%. За результатами випробувань портландцемент із мінеральними добавками характеризується підвищеною водопотребою. Так, портландцемент із добавкою метакаоліну характеризується водопотребою на 8% вищою, ніж портландцемент ПЦ І-500Р-Н 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 ультрадисперсних мінеральних добавок на властивості
портландцементу ПЦ І – 500Р-Н (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 |
| Метакаолін | 33,5 | 27,3 | 45,8 | 60,6 | 68,8 |
| Зола-винесення | 32,0 | 32,7 | 47,0 | 53,4 | 55,0 |
| Аеросил | 34,5 | 30,1 | 45,1 | 55,2 | 62,7 |

Міцність портландцементної композиції з добавкою 5 мас.% мікрокремнезему через 1 добу досягає значень 42,3 МПа, а через 2 доби – 52,8 МПа, що на 43% і 10,2% перевищує ранню міцність портландцементу ПЦ І-500Р-Н. Портландцементна система з добавкою метакаоліну характеризується підвищеною водопотребою, що спричиняє зниження ранньої міцності, при цьому міцність через 28 діб становить 68,8 МПа, що на 31% перевищує міцність портландцементу (52,6 МПа).

Проведеними дослідженнями встановлено, що частинки нанометричного масштабу ультрадисперсних добавок характеризуються підвищеною поверхневою активністю і можуть принципово змінювати енергетичний стан та процеси структуроутворення тверднучих цементних систем. При збільшенні дисперсності мінеральних добавок, зростає поверхня розділу фаз, що визначає підвищення хімічної активності ультрадисперсних компонентів. Поєднання ультрадисперсних добавок та вискоєфективного полікарбоксилатного суперпластифікатора сприяє зменшенню водопотреби та прискоренню процесів раннього структуроутворення.

3.2. Нанотехнологічні принципи моделювання процесів раннього структуроутворення цементуючих систем

Направлене регулювання реологічних показників цементуючих систем та процесів їх раннього структуроутворення є обов'язковою умовою створення конструкційних матеріалів нового покоління з регламентованими будівельно-технічними властивостями.

Основою високофункціональних бетонів, в т.ч. здатних до самоущільнення, реакційнопорошкових, інженерних цементуючих композитів є вільнотекуче тісто, що забезпечує високу рухливість бетонної суміші без сегрегації компонентів при транспортуванні та формуванні [186]. Рухливість тіста зростає із збільшенням товщини шару води на поверхні частинок. Так, для забезпечення високої текучості тіста на основі ПЦ І-500Р-Н (розплив циліндра Суттарда РЦ=320 мм) необхідно збільшувати кількість води замішування до В/Ц=0,60. Авторами встановлено [255], що текучість цементного тіста можна оцінювати за коефіцієнтом відносної текучості зв'язних систем (I_T) за формулою (3.4):

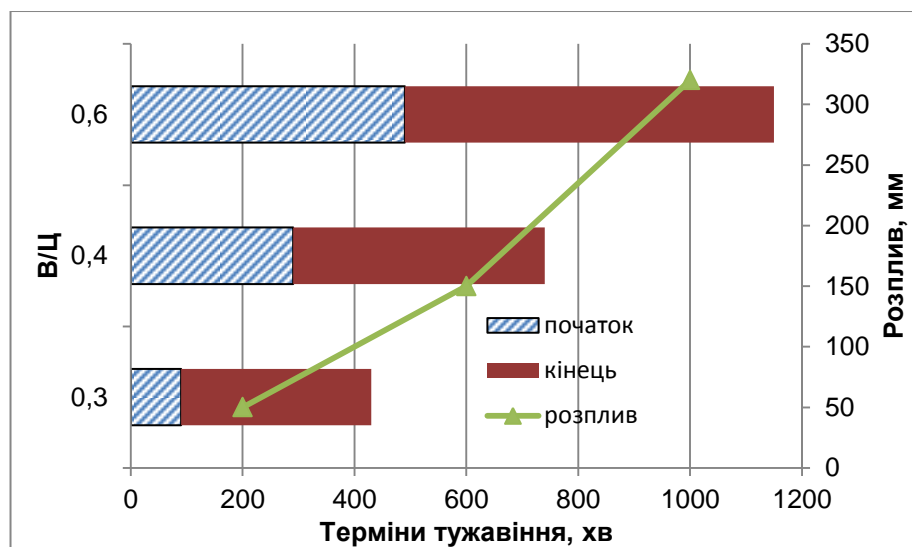
$$I_T = \frac{\frac{В}{Ц} - 0,876}{0,774} \quad (3.4),$$

де В/Ц – водоцементне відношення;

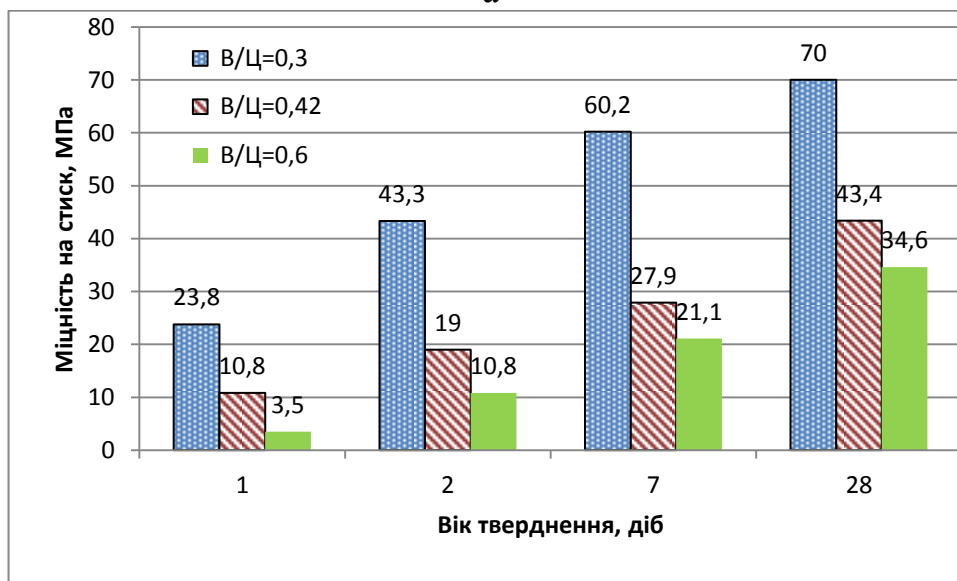
НГТ – нормальна густина цементного тіста.

Рівнянням оцінки текучості зв'язних систем показано, що портландцементна система з підвищеним водовмістом (В/Ц=0,60) не є зв'язною (коефіцієнт відносної текучості 1,5), характеризується водовідділенням 5–8%, що спричиняє її розшарування. При цьому зміна В/Ц від 0,30 до 0,60 зумовлює збільшення відстані між цементними зернами у 2,7 рази. Результатами визначення термінів тужавіння цементного тіста на основі ПЦ І-500Р-Н встановлено, що з зростанням водоцементного відношення до 0,60 відтягується початок (на 6 год 40 хв) та кінець тужавіння

(5 год 20 хв) (рис. 3.9, а). Сповільнене раннє структуроутворення при збільшенні кількості води замішування спричиняє сповільнення набору міцності каменю з високорухливого цементного тіста (рис. 3.9, б). При випробуванні цементного каменю з $V/C=0,30$ встановлено, що через 1 добу тверднення міцність зростає в 6,8 рази порівняно з міцністю каменю з $V/C=0,60$. Суттєве зменшення міцності портландцементу із збільшенням водоцементного відношення спостерігається і в подальші терміни тверднення. Через 28 діб міцність цементного каменю з $V/C=0,6$ зменшується в 2 рази порівняно з цементним каменем з $V/C=0,3$.



а



б

Рисунок 3.9 – Раннє структуроутворення (а) та міцність (б) портландцементу ПЦ І-500Р-Н

Формування структури цементного каменю в умовах підвищеної рухливості на ранніх стадіях визначається складом, розміром вихідних цементних зерен, кількістю фізичних і фізико-хімічних контактів в одиниці об'єму матеріалу, а також процесами взаємодії в неклінкерній частині в'язучого, що може бути досягнуто створенням ієрархічної структури з врахуванням ступеня дисперсності та взаємозв'язку елементів з величиною порового простору. Виходячи з принципів континуальної мікромеханіки та наномеханіки [213], прискорення тверднення цементних систем, а також досягнення максимальної щільності та кінцевої міцності базується на збільшенні величини поверхні границі розділу фаз, що технологічно реалізується збільшенням ступеня дисперсності структурних елементів до нанометричного діапазону і визначає необхідність наномодифікування цементуючих систем підвищеної рухливості шляхом введення нанорозмірних об'єктів [59, 70, 248, 270, 283].

За результатами оцінки показників дисперсності мікро- та ультрамікрогетерогенних полідисперсних систем встановлено значний потенціал модифікування міжзернового простору високорухливих портландцементних систем з позицій забезпечення їх максимальної початкової щільності та раннього структуроутворення при введенні ультра- та нанодисперсних частинок, який полягає в нанотехнологічному підході до організації структури і визначається переривчастим гранулометричним складом композицій з розподіленням частинок за розмірами за S-типом [130]. Як видно з рис. 3.10, незначна кількість нанометричних частинок визначає надлишкову поверхневу енергію багатокomпонентних портландцементних систем.

Механізми наномодифікування ґрунтуються на розмірному ефекті нанодисперсних частинок, який обумовлюється особливістю енергетичного стану поверхневих атомів, що визначає надлишок поверхневої енергії та зміну властивостей в системі, пов'язану з фізичною природою міцності наночастинок і обумовлену силами взаємодії між атомами або іонами.

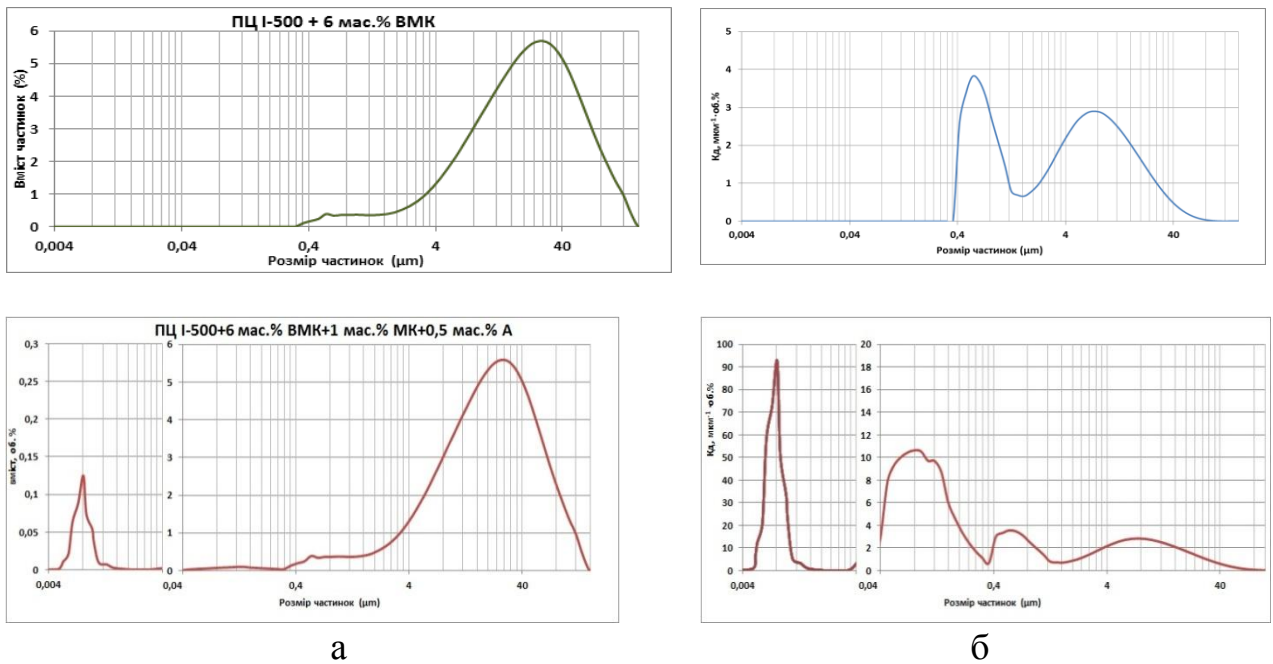


Рисунок 3.10 – Результати моделювання гранулометричного складу (а) та диференціального коефіцієнта поверхневої активності (б) наномодифікованих цементуючих систем

Проектування матриці високофункціонального бетону пов'язане з досягненням найщільнішої упаковки частинок компонентів на початковій стадії [167, 289]. Введення ультра- та нанодисперсних мінеральних добавок дозволяє оптимізувати міжзерновий простір цементної матриці із зменшенням відстані між поверхнями, спорідненими з продуктами гідратації. Початкове водоцементне відношення тісно пов'язане з простором між цементними зернами в цементному тісті. Чим менший цей простір, тим швидше продукти гідратації портландцементу заповнюють проміжки між частинками і тим швидше відбувається набір міцності цементного каменю. Зменшення просторового об'єму призводить до зменшення розміру пор, утворених самовисиханням.

Розрахунок початкової відстані в модифікованому цементному тісті базується на рівномірному розподіленні рідкої фази та частинок твердої фази і залежить від питомої поверхні компонентів:

$$d = \frac{2000 \cdot B / T(1+a)}{a \cdot S_{\text{пит}}^{\text{д}} + S_{\text{пит}}^{\text{пц}}}, \quad (3.5)$$

де d – початкова відстань між частинками, мкм;

V/T – водотверде відношення;

a – вміст ультрадисперсної мінеральної добавки;

$S_{\text{ПІТ}}^{\text{ПЦ}}$ – питома поверхня портландцементу, $\text{м}^2/\text{кг}$;

$S_{\text{ПІТ}}^{\text{Д}}$ – питома поверхня ультрадисперсної мінеральної добавки.

Незважаючи на лінійний характер збільшення відстані між зернами портландцементу при зростанні дозування ультрадисперсних компонентів, величина відстані між поверхнями в системі носить експоненціальний характер (рис. 3.11). При цьому в діапазоні водотвердого відношення $V/T=0,25-0,40$ початкова усереднена відстань між частинками на рівні 0,5–1,0 мкм забезпечується при дозуванні метакаоліну більше 10 мас.%, мікрокремнезему до 3–5 мас.%,

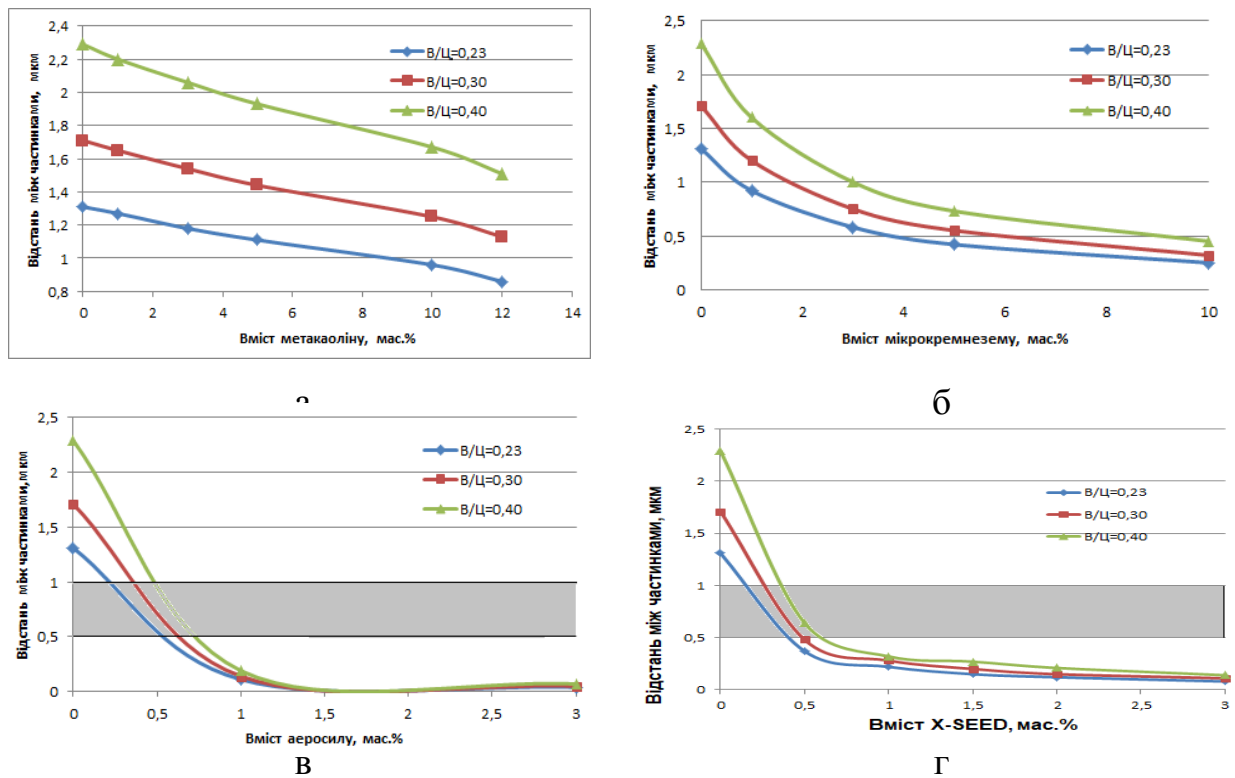


Рисунок 3.11 – Початкова відстань між частинками в цементному тісті з мінеральними добавками: метакаоліну (а), мікрокремнезему (б), аеросилу (в) та X-SEED (г)

Використання нанодисперсних частинок більшою мірою сприяє заповненню міжзернового простору цементного тіста. Введення аеросилу та

добавки нанорозмірних гідросилікатів кальцію (X-SEED) у кількості 1,0 мас.% забезпечує зниження початкової відстані в 6–12 раз (до 0,11–0,28 мкм) порівняно з бездобавочною системою. Одержані результати показують, що варіювання складу мінеральної частини композицій дозволяє обмежити ріст кристалів у напрямку перпендикулярному до суміжних поверхонь до 100-200 нм в широкому діапазоні водотвердих співвідношень, що дозволяє проектувати склади портландцементних систем з врахуванням технологічних та технічних критеріїв.

Ефективним способом одержання високорухливих систем є модифікування їх суперпластифікаторами на полікарбоксилатній основі. Результатами досліджень встановлено, що при введенні до складу портландцементної системи на основі ПЦ I-500P-N (В/Ц=0,30) полікарбоксилату (PCE) у кількості 0,25; 0,50; 1,00 та 2,00 мас.% розплив, вимірний за допомогою циліндра Суттарда, зростає від 50 до 250; 285; 310 і 340 мм відповідно. При дозуванні добавки PCE в кількості 1–2 мас.% (В/Ц=0,30) рухливість тіста відповідає вимогам щодо самоущільнення, у той час як система на основі ПЦ I-500P-N без добавок досягає відповідного значення при В/Ц=0,6. Суперпластифікована портландцементна система, модифікована 2 мас.% PCE (В/Ц=0,30), є зв'язною (коефіцієнт відносної текучості 0,2) і текучою, при цьому забезпечується ущільнення міжзернового простору із зменшенням відстані між частинками в 2,7 рази порівняно з рівнорухливою системою без добавок [69, 100].

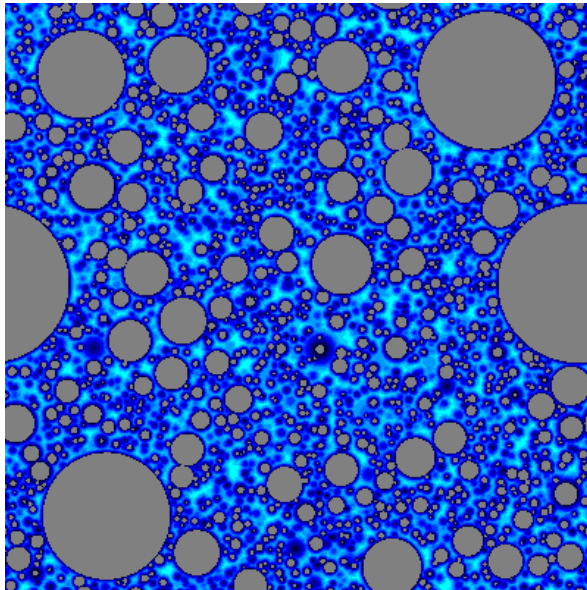
Питома поверхня не завжди відображає адекватну функцію відстані між частинками у цементному тісті. Об'ємний вміст води в цьому випадку є функцією водоцементного відношення та диференціального розподілу частинок за розміром. Залежність відстані між цементними зернами визначено з використанням мікроструктурної моделі жорстко-гнучких шарів (hardcore/softshell – HCSS) [301]. Жорсткі (непроникні) шари води, адсорбовані на поверхні цементних зерен, а гнучкі (проникні), утворені

механічно зв'язаною водою навколо цементних зерен, характеризують загальний об'єм води, який визначає відстань між частинками.

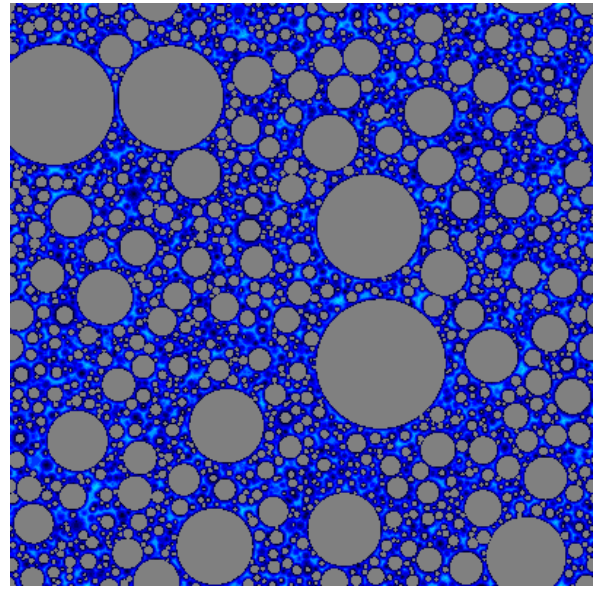
Моделювання проведено за допомогою мікроструктурної моделі NIST (National Institute of Standards and Technologies) [291, 305]. Результатом проектування відстані між частинками є імітаційна 2D-модель мікроструктури цементного тіста. Моделювання проведене для рівнорухливих портландцементних систем (РЦ=300-320 мм) на основі ПЦ I-500P-H з В/Ц=0,60 (рис. 3.12, а), ПЦ I-500-H+PCE з В/Ц=0,30 (рис. 3.12, б), ПЦ I-500-H+PCE+МК з В/Ц=0,30 (рис. 3.12, в), а також модифікованої системи ПЦ I-500-H+PCE+МК з В/Ц=0,23, що відповідає консистенції тіста нормальної густоти (рис. 3.12, г).

На основі імітаційних моделей визначено розподілення капілярних пор за розміром, що дозволяє провести кількісну оцінку порового простору цементуючих систем (рис. 3.13). Найбільші пори концентруються в місці заповнених водою капілярів між найбільш віддаленими цементними зернами. У таких порах сили зв'язку води є слабшими, тому вона випаровується на ранніх термінах або зв'язується при подальшій гідратації (самовисушування), що викликає ранні напруження, спричинені внутрішнім тиском (капілярний тиск Лапласа), та аутогенну усадку. Найбільші пори в цементній матриці спостерігаються при значенні відстані, що відповідає об'ємному вмісту вільної води 0,9 та більше.

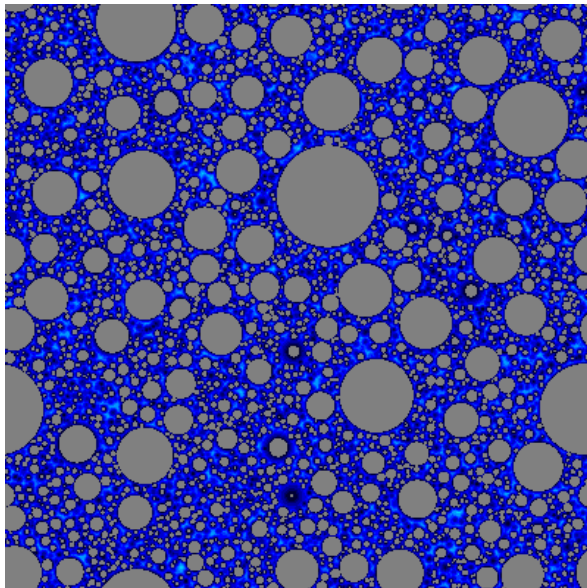
Результати моделювання розподілення капілярних пор для високорухливого цементного тіста на основі ПЦ I-500P-H з водоцементним відношенням В/Ц=0,60 свідчать, що радіус найбільших пор, які на початковій стадії заповнені водою і характеризують відстань між частинками у цементному тісті, знаходяться в межах 1,5–3,0 мкм. У таких порах генерується капілярний тиск близько 0,1 МПа. При модифікуванні портландцементу ПЦ I-500P-H добавкою полікарбоксилату PCE створюється можливість зниження водоцементного відношення до 0,3, що призводить до зміщення максимального розміру капілярних пор до 0,8–1,6 мкм.



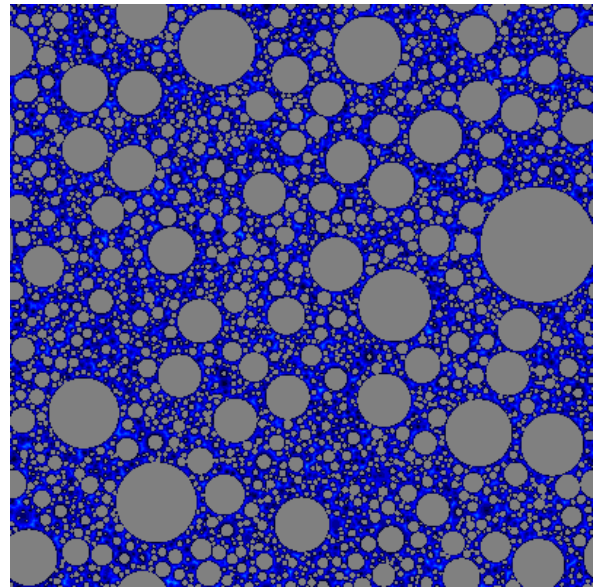
а



б



в



г

Рисунок 3.12 – Двовимірні моделі цементного тіста на основі: ПЦ І-500Р-Н, В/Ц=0,60 (а); ПЦ І-500Р-Н+РСЕ, В/Ц=0,30 (б); ПЦ І-500Р-Н+РСЕ+МК, В/Ц=0,30 (в); ПЦ І-500Р-Н+РСЕ+МК, В/Ц=0,23 (г)

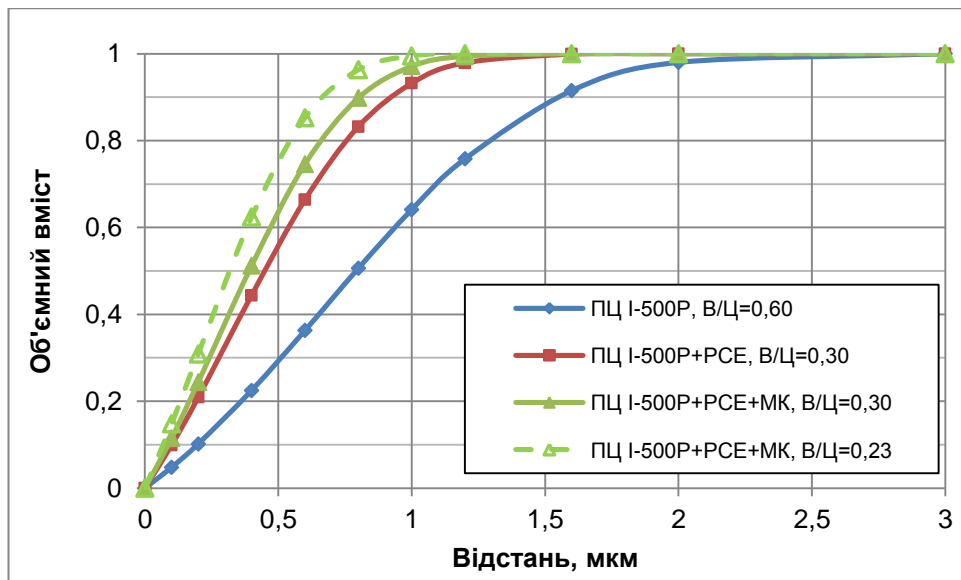


Рисунок 3.13 – Результати моделювання капілярної пористості

Наномодифікована портландцементна високорухлива система ПЦ I-500P-Н+PCE+МК (В/Ц=0,30, РЦ=300 мм) характеризується максимальною відстанню між частинками 0,7–1,2 мкм. При зниженні водоцементного відношення до 0,23, що відповідає нормальній густоті для даної системи, 90% пор характеризуються радіусом меншим 0,65 мкм.

Під час проходження процесів гідратації гідратні новоутворення формуються у просторі, спочатку заповненому водою, з вихідних поверхонь частинок назовні. Зменшення міжзернового простору сприяє швидкому наповненню продуктами гідратації, що зменшує можливість випаровування води та виникнення внутрішніх напружень у ранній період тверднення.

При дозуванні мікрокремнезему 5 мас.% в портландцементну систему додатково вноситься 55% міжфазної поверхні, в той же час, наномодифікатор забезпечує введення в 30–40 раз більше додаткової поверхні. При цьому зростає кількість адсорбційної та знижується кількість вільної води в системі, що підвищує її в'язкість, прискорює формування коагуляційної структури. Частинки мікро- та нанокремнезему, заповнюючи пори в структурі тверднучого каменю, сприяють підвищенню його щільності, при цьому відбувається перерозподіл пор за розміром.

Визначальний вплив на формування механічних властивостей портландцементних систем має як початковий дизайн гранулометричного складу, водоцементне відношення, так і еволюція ступеня гідратації. Ефект наномодифікування у цьому випадку пов'язаний із зростанням вмісту твердої складової, що зумовлює прискорення часу досягнення пересичення рідкої фази з утворенням продуктів гідратації та збільшення ступеня гідратації.

Проведеними дослідженнями з допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 3.14) визначено ступінь гідратації портландцементних систем у віці 1 та 28 днів [112, 129]. Так, для портландцементу ПЦ І-500Р-Н ступінь гідратації через 1 добу становить 51 %, в той час як з добавкою РСЕ - 45%. Використання комплексного наномодифікатора РСЕ+Х-SEED інтенсифікує гідратаційні процеси в портландцементній системі, що відображається зростанням ступеня гідратації до 56 %.

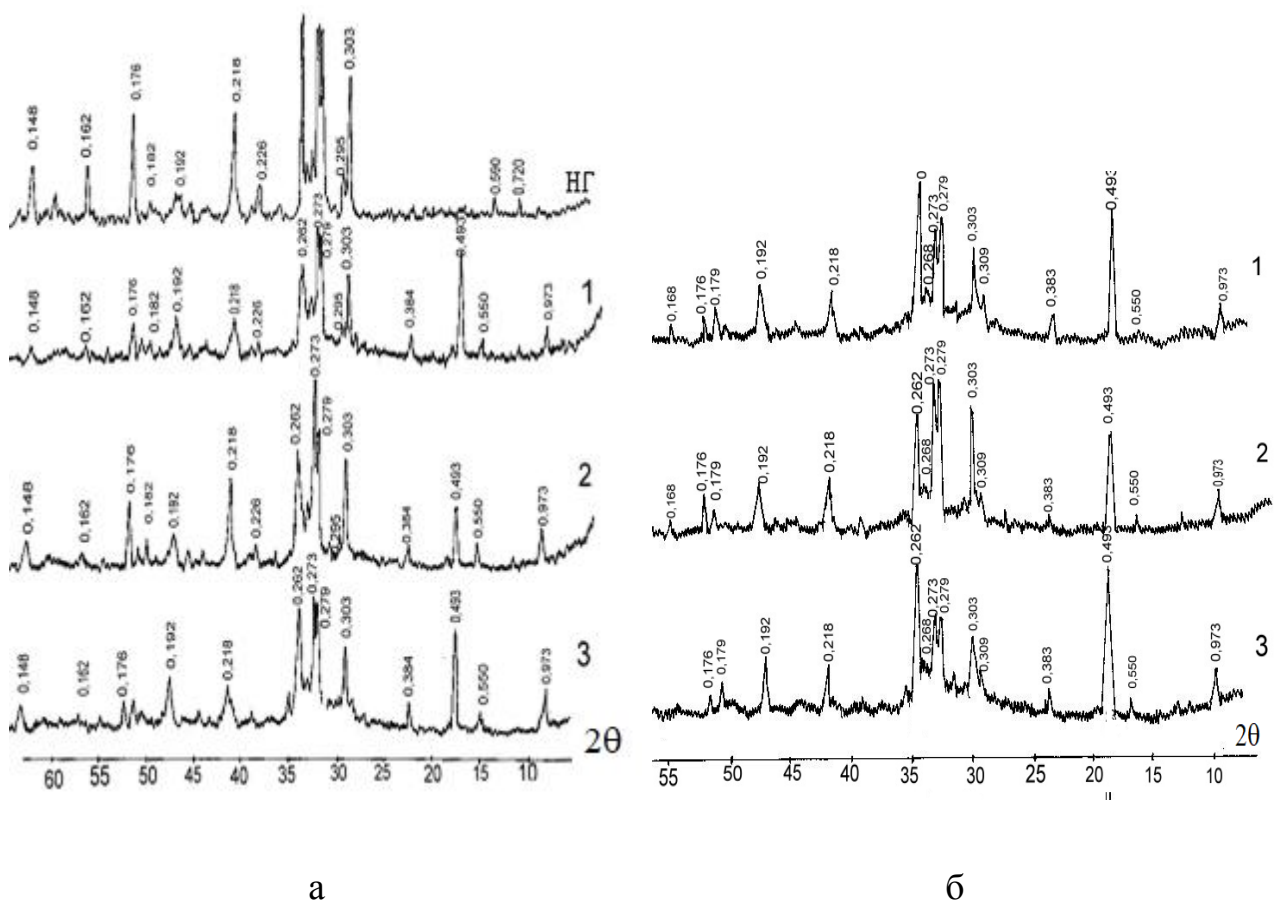
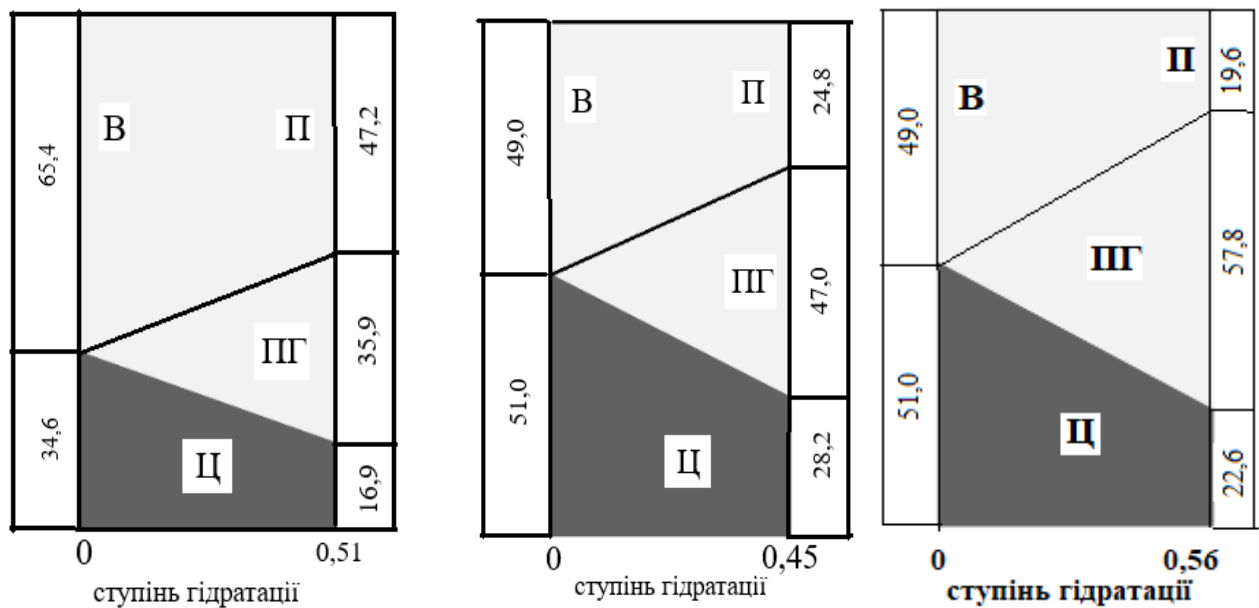


Рисунок 3.14 – Дифрактограми негідратованого (НГ) та гідратованого 1 (а) та 28 (б) днів цементного каменю на основі портландцементу без добавок (1) та з добавками: полікарбоксилатів (2), комплексного наномодифікатора (3)

Аналіз діаграм об'ємного співвідношення фаз високорухливих портландцементних систем ($R_{Ц}=300-320$ мм) у початковий термін та через 1 добу тверднення, одержаних на основі моделі гідратації за Powers–Acker–Hansen [305], а також даних рентгенофазового аналізу, свідчить (рис. 3.15), що для цементного каменю на основі ПЦ I-500P-H через 1 добу гідратації ($В/Ц=0,6$, ступінь гідратації 51%) об'єм капілярних пор становить 47,2%.

Високий водоредукуючий ефект полікарбоксилатних суперпластифікаторів ($В/Ц=0,3$, ступінь гідратації 45%) забезпечує прискорення формування початкової структури каменю із зменшенням об'єму капілярних пор до 24,8%. Для наномодифікованого каменю ($В/Ц=0,30$, ступінь гідратації 56%) вільний об'єм знижується ще більше до 19,6%, що сприяє швидкому набору ранньої міцності.



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

Рисунок 3.15 – Зміна об'єму фаз високорухливих цементних систем через 1 добу гідратації: ПЦ I-500P-H (а); ПЦ I-500P-H+PCE (б); наномодифікована цементна система (в)

Дослідженнями міцнісних показників високорухливих цементуючих систем ($R_{Ц}=300-320$ мм) встановлено, що при модифікуванні портландцементу полікарбоксилатним суперпластифікатором спостерігається прискорення раннього структуроутворення і синтезу міцності каменю (рис. 3.16). За рахунок водоредукуючого ефекту міцність модифікованого каменю зростає в 6,2-7,0 рази у віці до 1 доби порівняно з ПЦ І-500Р-Н. У присутності комплексного наномодифікатора PCE+X-SEED міцність каменю підвищується в 2,2 та 2,0 рази відповідно через 18 та 24 год порівняно з каменем на основі ПІ І-500Р-Н, модифікованого добавкою PCE. Через 28 діб тверднення міцність каменю на основі ПЦ І-500Р-Н ($B/C=0,6$) становить 34,6 МПа, у той час, як міцність каменю, модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором та комплексною нанодобавкою PCE+X-SEED, досягає значень 73,1 та 78,9 МПа відповідно. Через 24 год тверднення показник питомої міцності наномодифікованого каменю (R_{c1}/R_{c28}) становить 0,61; а через 2 доби (R_{c2}/R_{c28}) – 0,83.

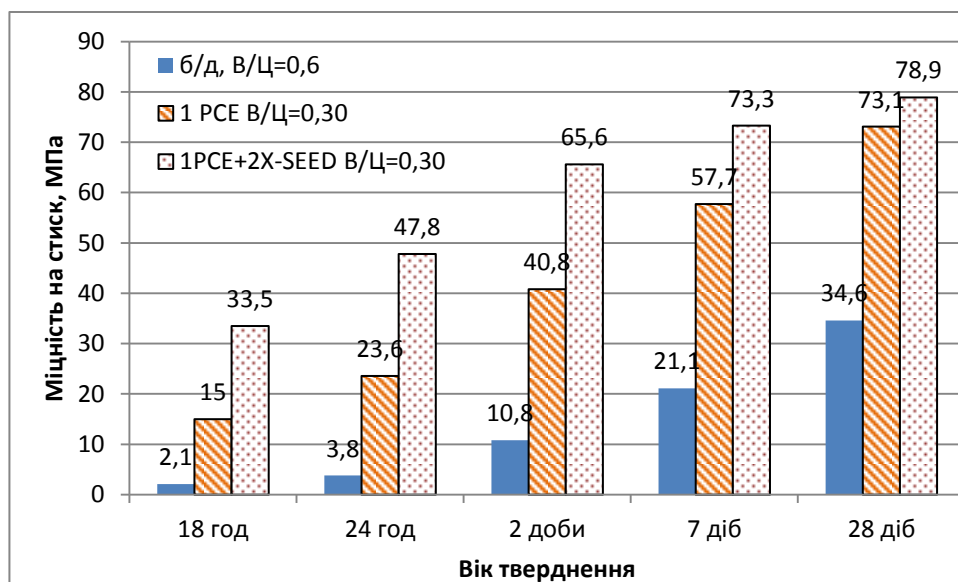


Рисунок 3.16 – Міцність на стиск високорухливих цементних систем

Інтенсивність та повнота протікання процесів гідратації портландцементних систем у присутності наномодифікаторів визначається особливостями механізму гідратації за термодинамічними характеристиками.

Дослідженнями зміни температури в процесі гідратації портландцементів встановлено (рис. 3.17), що максимальна температура гідратації ($t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$) портландцементу ПЦ I-500P-H досягається через 8,25 год. Під час гідратації ПЦ I-500P-H з добавкою мікрокремнезему максимум температури дещо підвищується до $100,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ і настає через 7,75 год, що пов'язано з наявністю наночастинок у складі мікрокремнезему, які є готовими центрами кристалізації і сприяють прискоренню процесів гідратації.

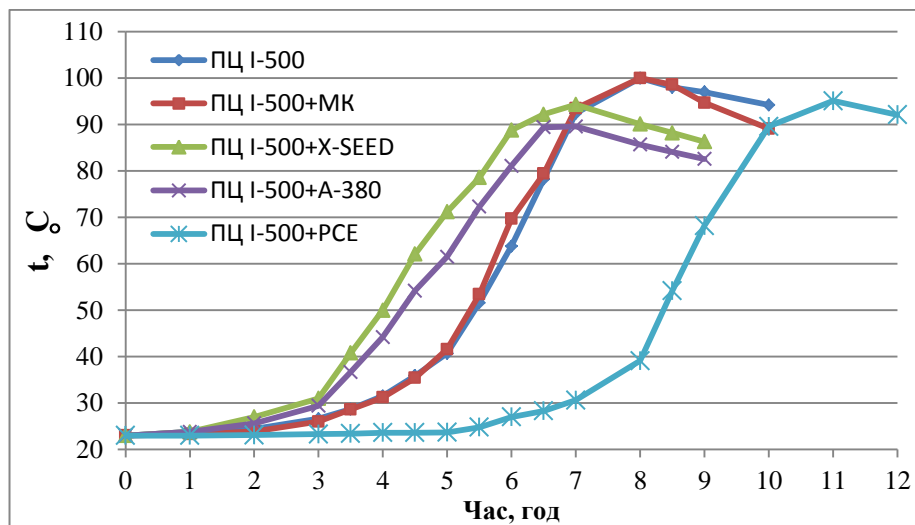


Рисунок 3.17 – Зміна температури при гідратації наномодифікованих портландцементів

Аналіз термодинамічних кривих портландцементних систем з наномодифікаторами на основі нанорозмірних частинок С-S-H та аеросилу свідчить про прискорення гідратаційних процесів, що виявляється у зміщенні температурного максимуму до 5,5-6,5 год за рахунок реалізації ефекту нуклеації з швидшим формуванням наномасштабних гідросилікатів С-S-H(I). В той же час, введення добавки суперпластифікатора на полікарбоксилатній основі PCE у кількості 1,5 мас.% відтягує час досягнення температурного максимуму до 11 год. При цьому температурні показники досягають максимального значення $95,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Проведено моделювання структури міжзернового простору цементуючих систем при введенні наномодифікатора з пуцоланічними

властивостями. В основі комп'ютерної імітаційної моделі гідратації HYMOSTRUC закладена модель мікроструктури, що містить негідратований цемент, продукти гідратації та пори [301, 305]. У цих моделях гідратації отримана мікроструктура може бути представлена як функція ступеня гідратації, розподілення частинок за розміром, хімічного складу цементу, водоцементного співвідношення. Моделювання здійснюється, виходячи з таких припущень: продукти реакції утворюються на поверхні зерен портландцементу, густина продуктів реакції є постійною, частинки однакового розміру гідратуються з однаковою швидкістю.

Глибина гідратації частинки всередину δ_{in} залежить від ступеня гідратації α та радіуса частинки r :

$$\delta_{in} = \frac{r}{2} (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \quad (3.6)$$

Об'єм утворених продуктів гідратації (гелю) більший на фактор ν від об'єму негідратованої частинки V_{un} :

$$V_{ou} = (V - 1)\alpha V_{un} \quad (3.7)$$

При цьому зовнішній радіус прогідратованої частинки становить:

$$r_{ou} = \sqrt[3]{\frac{3V_{ou}}{4\pi}} + \frac{r}{2} \quad (3.8)$$

Товщина зовнішнього шару продуктів колоїдних продуктів гідратації:

$$\delta_{ou} = r_{ou} - \frac{r}{2} \quad (3.9)$$

Результати імітаційного моделювання представлені у вигляді 2D-моделей (рис. 3.18), а також розрахунковим об'ємним фазовим складом цементного каменю. Згідно даних NIST пористість наномодифікованого каменю з високорухливого тіста знижується в 2,9 рази порівняно з каменем без добавок і становить 14,8%, а кількість гідросилікатного гелю (жовтий колір) зростає до 54,2%, з яких 12,8% утворилося за рахунок пуцоланових реакцій, вміст кристалічної фази портландиту становить 10,5%.

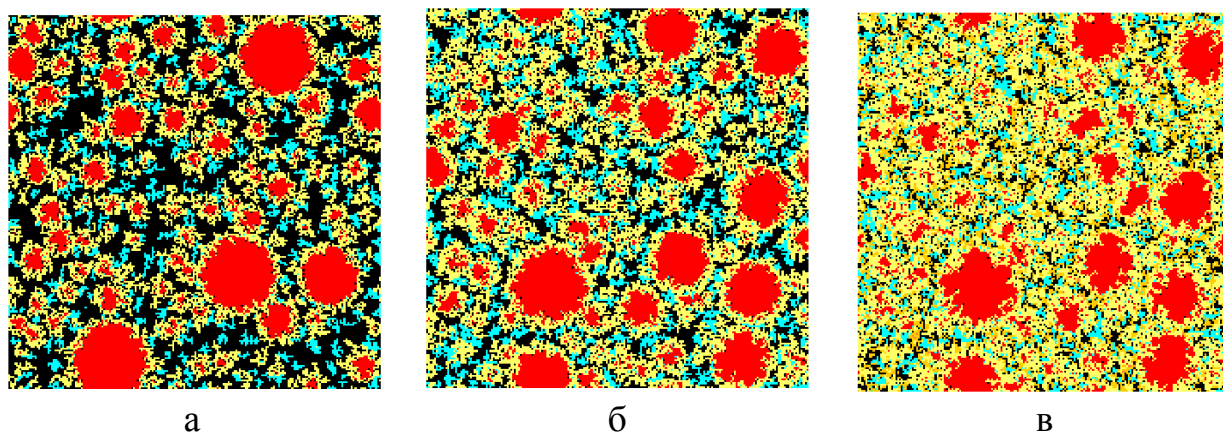
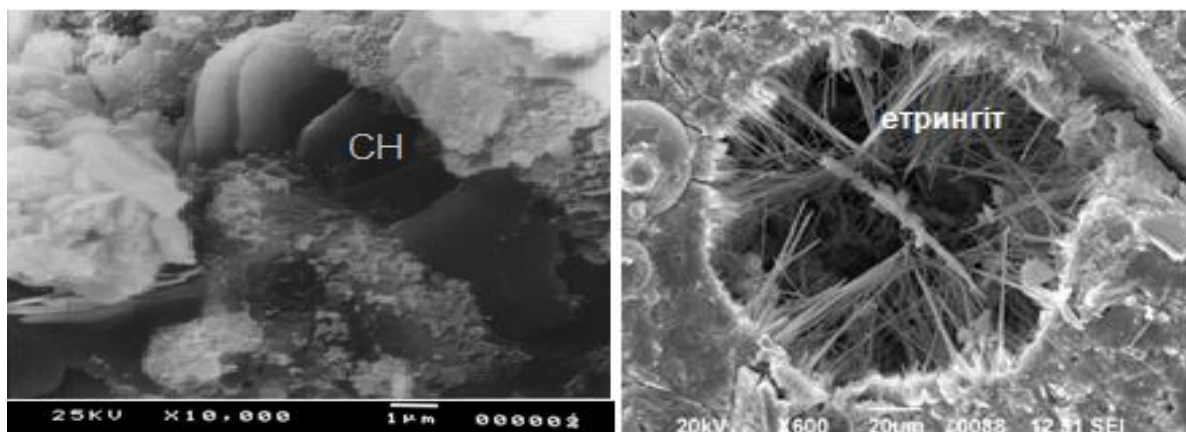


Рисунок 3.18 – 2D-моделі процесу гідратації цементних систем через 1 добу гідратації: ПЦ I-500P-H (а); ПЦ I-500P-H+PCE (б); наномодифікована цементуюча система (в)

Зменшення міжзернового простору сприяє швидкому його наповненню продуктами гідратації із переводом води в хімічно зв'язану, що знижує внутрішні напруження на ранніх термінах. У той же час у камені на основі портландцементу ПЦ I-500P-H з водоцементним відношенням 0,60 вміст гідросилікатного гелю складає 27,5%, а портландиту 9,9%, що пов'язано з нижчим ступенем гідратації.

Методом електронної мікроскопії встановлено, що збільшення кількості води замішування для одержання високої рухливості портландцементних систем визначає значний вільний об'єм системи та зумовлює формування підвищеної кількості кристалічної складової, що відіграє роль арматури цементного гелю, колюматує пори з одержанням блочно-ритмічної мікроструктури цементної матриці і забезпечує міцність на стиск (рис. 3.19). У той же час, набір міцності портландцементного каменю обмежується об'ємами кристалів, їх зародками, а також досконалою спайністю гексагональних кристалів портландиту по площині (0001). Кристали еtringіту з часом можуть перекристалізовуватись з утворенням AF_m -фаз, а гексагональні гідроалюмінати кальцію в кубічний гідроалюмінат, що супроводжується зростанням пористості та зниженням міцності цементного каменю.



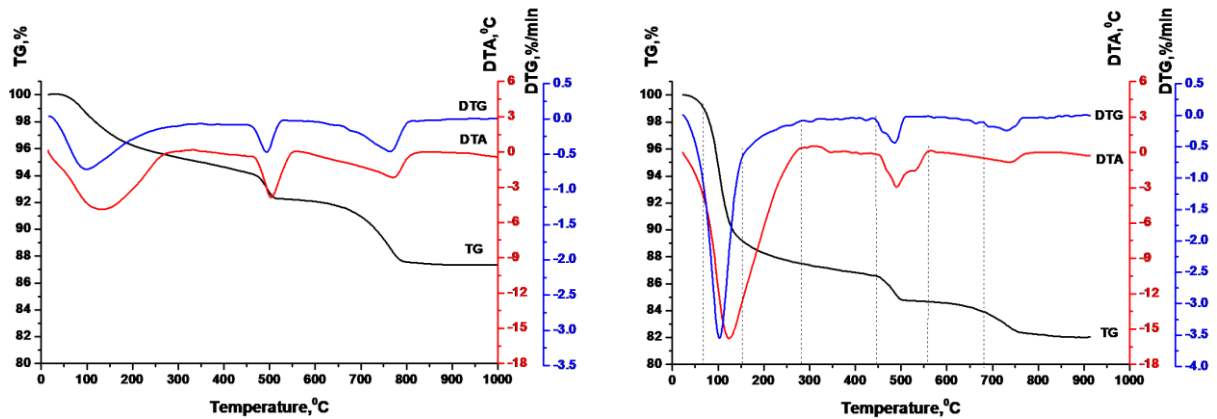
а

б

Рисунок 3.19 – Мікроструктура каменю високорухливої цементуючої матриці на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н: кристали портландиту (а) та еtringіту (б)

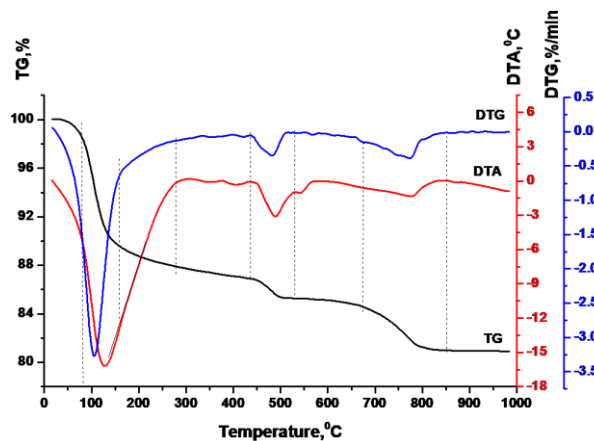
Результати диференційно-термічного аналізу цементуючих систем, гідратованих 1 добу, свідчать (рис. 3.20), що на кривих ДТА фіксуються ендоефекти в області температур 120–150, 450–550 та 770–850 °С. Перший ендоефект відповідає виділенню води з гідросилікатів кальцію та еtringіту. Другий ендоефект відповідає розкладу кальцію гідроксиду, третій проявляється внаслідок розкладу гідрокарбоалюмінатів та кальцію карбонату. Слід відзначити, що в присутності модифікаторів PCE та PCE + X-SEED, розкладу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відповідає ендоефект при температурі 490 °С та 540 °С. Це може свідчити про формування портландиту різної дисперсності. За даними термогравіметрії, загальні втрати при прожарюванні через 1 добу гідратації для портландцементу з В/Ц=0,50 складають 12,6%. Загальні втрати при прожарюванні каменю на основі цементуючих систем, модифікованих PCE та PCE+X-SEED, зростають до 18,7% та 19,3% відповідно. При цьому спостерігається збільшення інтенсивності ендоефектів, які відповідають виділенню води з гідросилікатів кальцію, еtringіту. Розрахункове значення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 у портландцементному камені з В/Ц=0,50 становить 7,8 та 10,9% відповідно; тоді як для портландцементу, модифікованого добавкою PCE, кількість даних фаз становить 7,6 та 4,3%,

для системи ПЦ I-500P-H+PCE+X-SEED - 6,7 та 8,1%. Це свідчить про формування в ранній період меншої кількості портландиту в модифікованих системах порівняно з портландцементом без добавок.



а

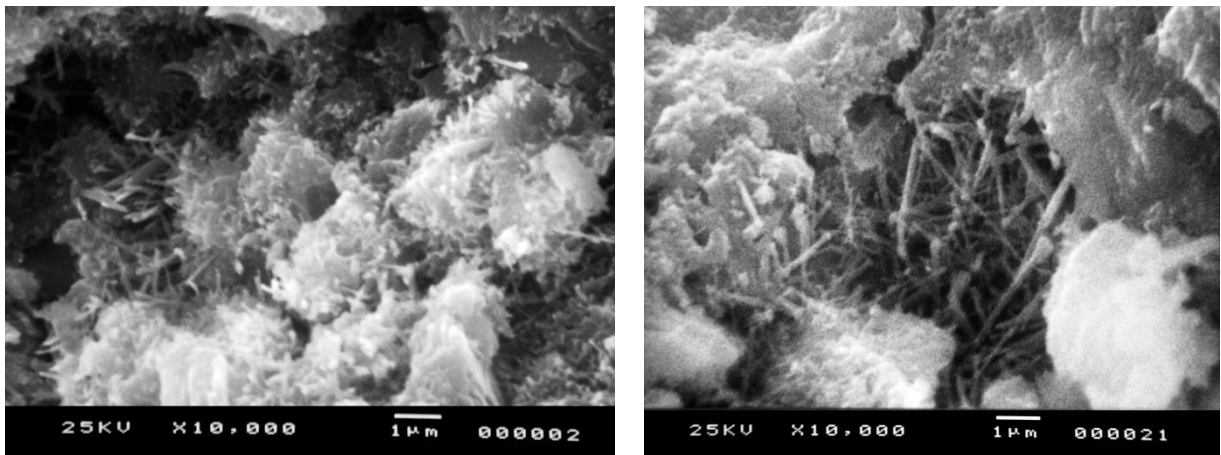
б



в

Рисунок 3.20 – Дериватограми цементного каменю, гідратованого 1 добу, на основі ПЦ I-500P-H без добавок (а); з добавками: PCE (б), PCE+X-SEED (в)

Даними електронної мікроскопії встановлено (рис. 3.21), що мікроструктура каменю, модифікованого добавками PCE+X-SEED та PCE+Аеросил, через 1 добу тверднення характеризується підвищеною кількістю волокнистих гідросилікатів, які сприяють синтезу ранньої міцності. Тобто нанорозмірні модифікатори забезпечують напрямлене керування структуроутворенням з формуванням нанорозмірних гідросилікатів кальцію, які визначають міцнісні показники цементного каменю.



а

б

Рисунок 3.21 – Мікроструктура каменю високорухливої цементуючої матриці на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н з добавками PCE+X-SEED (а) та PCE+Аеросил (б), гідратованого 1 добу

На основі узагальнень отриманих результатів встановлено принципи наномодифікування високорухливих цементуючих систем з одержанням надшвидкотверднучого штучного каменю з необхідними властивостями, які полягають у моделюванні фізичного та енергетичного стану цементуючих систем, заповненні простору між частинками цементу ультра- та нанодисперсними частинками зі зменшенням початкової відстані між реагуючими поверхнями; прискоренні процесів гідратації з рівномірним розподіленням гідратів у міжзерновому просторі за рахунок введення готових центрів кристалізації за гетерогенним механізмом зародкоутворення при реалізації напрямку формування мікроструктури «знизу–вгору»; збільшенні за рахунок ранніх пуцоланових реакцій кількості гідросилікатів кальцію типу C-S-H(I), які є зв'язною матрицею і в значній мірі визначають макровластивості матеріалу.

3.3. Фізико-хімічні процеси взаємодії в модельних системах, модифікованих органо-мінеральними нанодобавками

Визначальною властивістю бетонних сумішей високофункціональних бетонів є забезпечення високої рухливості із збереженням її на нормованому рівні протягом певного періоду часу та відсутності седиментаційних процесів, які викликають водо- та розчиновідділення. Значний вплив на ці характеристики бетонної суміші мають властивості цементної суспензії, що знаходиться між зернами заповнювачів [7, 36]. Нестабільність цементних суспензій в часі зумовлюється наявністю в портландцементі поряд з крупними частинками колоїдних, енергетичний стан яких визначається надлишком поверхневої енергії. Зниження надлишкової енергії системи може відбуватись двома шляхами: за рахунок зменшення міжфазної поверхні або поверхневого натягу [302]. Зниження величини надлишкової міжфазної енергії системи за першим механізмом відбувається за рахунок агрегування частинок з утворенням флокул, тобто відбувається процес флокуляції з переважанням сил молекулярного притягання. У результаті цього цементне тісто є неоднорідною дисперсною системою з мікроагрегатів і окремих частин, зв'язаних силами Ван-дер-Ваальса. Поєднання різних за розміром мікроагрегатів призводить до створення коагуляційної структури і втрати стабільності системи. Вода у флокулах є нерухомою і така система характеризується низькою рухливістю. Частинки в мікроагрегатах не повністю оточені водою, що зменшує ймовірність гідратації. Крім того, повітря, захоплене при утворенні агрегатів, зумовлює значну пористість цементного каменю.

Для збільшення рухливості системи необхідно зменшити вплив флокулоутворюючих сил і збільшити сили відштовхування. Флокуляція може бути зменшена при збільшенні кількості введеної води або введенням ПАР. Намагаючись зменшити свою поверхневу енергію цементні частинки притягають молекули води, тобто відбувається процес адсорбції і зменшення

енергії за рахунок зниження поверхневого натягу (другий механізм). У процесі досягнення рівноваги в суспензії мінімізації внутрішньої енергії відповідає певна товщина дисперсного середовища. Значна величина сольватних оболонок призводить до екранування молекулярних сил (підвищена водопотреба) в результаті чого тісто не тужавіє. Крім того, окремі частинки і цілі агрегати (флокули) спочатку знаходяться в завислому стані, поступово випадають в осад, витісняючи воду тим більше, чим більше води замішування, що призводить до водовідділення [82].

Тому ефективним методом зниження поверхневої енергії є модифікування цементних систем поверхнево-активними речовинами, при якому реалізується другий спосіб зменшення поверхневої енергії системи – зниження її поверхневого натягу за рахунок адсорбції молекул ПАР та їх визначеного орієнтування. У цьому плані значний практичний інтерес представляє використання модифікаторів нового покоління на основі полікарбоксилатів. Однією з найважливіших характеристик ПАР є їх поверхнева активність, що визначає адсорбційну здатність ПАР і характеризує силу, що утримує речовину на поверхні, віднесену до величини Гіббсівської адсорбції [111]:

$$g = - (\partial\sigma/\partial c) = RT(\Gamma/C) \quad (3.10)$$

Визначено поверхневу активність полікарбоксилатних ефірів [100, 112] з врахуванням впливу концентрації ПАР на зміну поверхневого натягу їх водних розчинів $\sigma=f(c)$ (рис. 3.22). Введення полікарбоксилатів забезпечує зниження поверхневого натягу води з 72,6 мДж/м² до 63,1 мДж/м². Поверхнева активність визначається як тангенс кута нахилу дотичної, проведеної до кривої $\sigma=f(c)$ в точці її перетину з віссю ординат. Так, поверхнева активність полікарбоксилатів становить:

$$g = - \operatorname{tg}\alpha = 5,9 \cdot 10^{-3} / 0,65 \cdot 10^{-2} = 0,9 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} = 0,9 \cdot 10^9 \text{ Гіббсів}$$

Аналіз поверхневого натягу ПАР на основі полікарбоксилатів свідчить, що вони характеризуються значною поверхневою активністю, порівняно з традиційними ПАР ($g=10^7$ Гіббсів), при меншій концентрації.

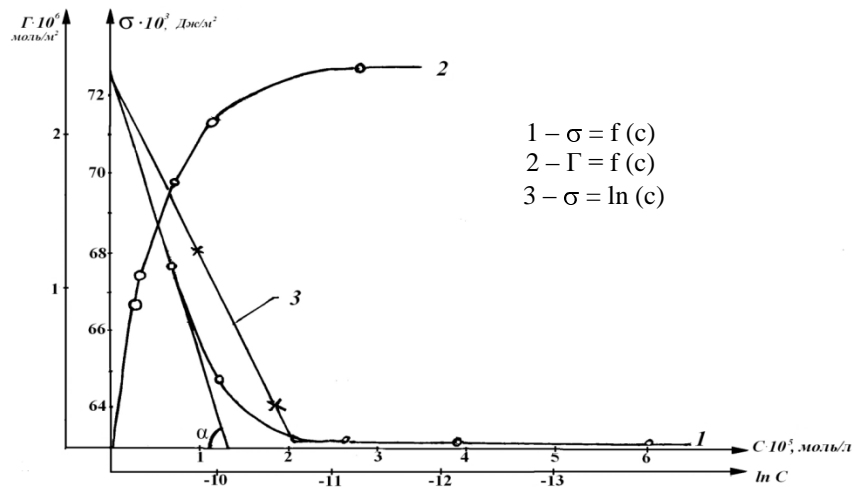


Рисунок 3.22 – Залежність поверхневого натягу (1, 3) та Гіббсівської адсорбції (2) від концентрації водного розчину полікарбоксилатів

Частинки полікарбоксилатів, адсорбуючись на активних центрах цементних зерен, утворюють конденсаційну плівку молекул ПАР на їх поверхні. За ізотермою Гіббсівської адсорбції ($\Gamma=f(c)$) визначено максимальну адсорбцію $A_{\infty}=\Gamma_{\infty}=2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/м², що відповідає утворенню суцільного поверхневого шару, в якому молекули щільно прилягають одна до одної. Такий стан досягається при концентрації ПАР: $c=e^{-10,6}=2,57 \cdot 10^{-5}$ моль/л. За значенням максимальної адсорбції розраховано площу, яку займає одна молекула полікарбоксилатного ефіру на поверхні в насиченому адсорбційному шарі – $S_0=0,69$ нм², що значно перевищує площу молекули води. У результаті адсорбції молекул РСЕ на поверхні цементних зерен відбувається їх дефлокуляція, за рахунок чого вивільняється адсорбційна та іммобілізована у флокулах вода, що призводить до збільшення об'єму дисперсійного середовища, зниження в'язкості і збільшення пластифікуючого ефекту.

Процеси взаємодії між частинками дисперсної фази описуються кількісною теорією коагуляції та стійкості дисперсних систем ДЛФО з

врахуванням молекулярних сил притягання Ван-дер-Ваальса і електростатичного відштовхування подвійних електричних шарів при їх перекритті [302]. Агрегативна стійкість залежить від величини потенціального бар'єру відштовхування, що виникає в результаті сумування сил притягання та відштовхування. Запобігання агрегації цементних частинок можливе в результаті реалізації факторів стійкості дисперсних систем [111, 302]: кінетичного; адсорбційно-сольватного; електростатичного; структурно-механічного; ентропійного.

Кінетичний фактор реалізується при малій концентрації дисперсної фази, що є непридатним у даному випадку. Дія адсорбційно-сольватного фактору виявляється при відсутності подвійного електричного шару на поверхні твердої фази внаслідок її сольватації. Електростатичний фактор стабілізації дисперсних систем зумовлений адсорбцією іонів ПАР на поверхні твердої фази, що призводить до утворення подвійного електричного шару (ПЕШ), який складається з потенціалвизначальних іонів (адсорбційна частина ПЕШ) та решти протиіонів (дифузійна частина ПЕШ). Дисперсна фаза і дисперсне середовище набувають заряди протилежних знаків, а на межі розриву виникає потенціал, який називають ζ -потенціалом. У результаті цього відбувається зменшення поверхневого натягу та відштовхування частинок за рахунок однойменних зарядів, що концентруються зі сторони кожної фази при їх перекритті і цементна система стабілізується силами електростатичного відштовхування.

ζ -потенціал є важливою характеристикою дисперсних систем, що визначає їх стійкість. Для характеристики і оцінки ефективності суперпластифікатора, механізму його дії проведено вимірювання величини ζ -потенціалу в цементних суспензіях без добавки, з добавкою РСЕ (1,0 мас.% і 2,5 мас.%) [112, 273]. ζ -потенціал портландцементної системи без добавок становить +27 мВ. Подвійний електричний шар (ПЕШ) даної системи утворений потенціалвизначальними іонами Ca^{2+} , заряд яких нейтралізується частиною протиіонів OH^- . Протиіони утримуються електростатичними та

адсорбційними силами на дуже близькій відстані і утворюють адсорбційний шар (рис. 3.23, а). Решта протионів внаслідок теплового руху утворюють дифузійний шар. Згідно [302], товщина адсорбційного шару (δ) не перевищує суми діаметрів іонів, які його утворюють. Тоді товщина одиничного адсорбційного шару для портландцементної системи без добавок:

$$\delta = d_{\text{Ca}^{2+}} + d_{\text{OH}^-} = 0,2 \cdot 10^{-9} + 0,3 \cdot 10^{-9} = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ (м)}.$$

Товщина дифузійного шару (λ) для портландцементної системи без добавок становить $10 \cdot 10^{-9}$ м [302]. При введенні модифікаторів на основі полікарбоксилатів ζ -потенціал систем змінює свій знак на від'ємний. Як встановлено раніше, іони полікарбоксилатів характеризуються високою адсорбційною здатністю і не тільки компенсують поверхневий потенціал, але й створюють надлишковий заряд із знаком заряду протионів, спричиняючи перебудову ПЕШ (рис. 3.23, б). У даному випадку адсорбційний шар утворений катіонами Ca^{2+} та аніонами РСЕ і його товщина становить:

$$\delta = d_{\text{Ca}^{2+}} + d_{\text{PCE}^-}$$

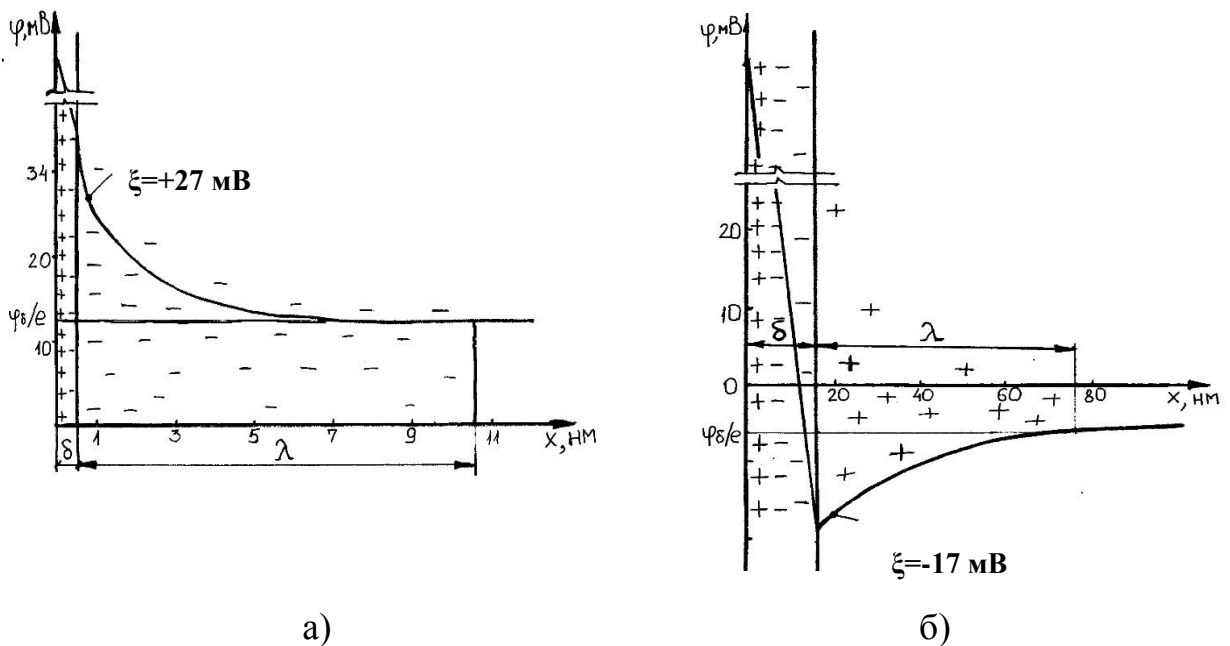


Рисунок 3.23 – Будова подвійного електричного шару для портландцементу без добавок (а) та з добавкою полікарбоксилатів (б)

З метою визначення товщини плівки іонів РСЕ здійснені розрахунки за програмою “Shelx-97”. Встановлено, що довжина зовнішніх вуглеводневих

радикалів полікарбоксилатів може коливатися в межах 5–20 нм. З іншого боку, приймаючи, що гідрофобний вуглеводневий радикал в мономолекулярному шарі орієнтований вертикально, і знаючи максимальну адсорбцію, можна розрахувати товщину поверхневої плівки полікарбоксилатів, яка відповідає товщині адсорбційного шару [111]:

$$\delta = A_{\infty} \cdot V_M = A_{\infty} \cdot M / \rho = 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 7000 / 1,06 \cdot 10^6 = 15,8 \cdot 10^{-9} \text{ (м)}.$$

$$\text{Звідси, } \delta_{PCE} = 0,2 \cdot 10^{-9} + 15,8 \cdot 10^{-9} = 16 \cdot 10^{-9} \text{ (м)}.$$

Товщина дифузійного шару для портландцементних систем з добавками визначається за формулою [302]:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2FI}}, \quad (3.11)$$

де ε – відносна діелектрична проникність середовища;

ε_0 – електрична стала $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

R - газова стала 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

F – стала Фарадея $9,64 \cdot 10^4$ Кл/моль;

I – іонна сила розчину, моль/л.

Залежно від концентрації добавок-модифікаторів у системі товщина дифузійного шару становить:

$59 \cdot 10^{-9}$ м при концентрації PCE – 1 мас.%;

$38 \cdot 10^{-9}$ м при концентрації PCE – 2,5 мас.%;

Згідно з теорією електричної стабілізації та коагуляції дисперсних систем (ДЛФО) [110], потенціальна енергія взаємодії між частинками (U) в системі є сумою потенціальної енергії електростатичного відштовхування (U_e) та потенціальної енергії молекулярного притягання (U_m) між ними:

$$U = U_e + U_m \quad (3.12)$$

Якщо $U_e > U_m$, то відштовхування переважає над притяганням і дисперсна система стійка. Якщо $U_e < U_m$, то відбувається злипання колоїдних частинок, які стикаються при броунівському русі, у крупніші агрегати і седиментація цих часток. Енергії молекулярного притягання та

електростатичного відштовхування виражаються як функції відстані між частинками [302]:

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \varphi_\delta \ln(1 + e^{-\acute{\epsilon}h}), \quad (3.13)$$

де r – радіус частинки, м;

φ_δ - дифузійний потенціал, В;

$\acute{\epsilon}$ - величина, обернена до товщини дифузійного шару, м^{-1} ;

h – відстань між частинками, м.

$$U_m = -\frac{\pi^3 \cdot h' \cdot \vartheta \cdot r}{1440 h^2 \sqrt{\epsilon}} \quad (3.14)$$

h' – стала Планка;

ϑ - швидкість світла;

r – радіус частинки, м;

h – відстань між частинками, м.

Приймаючи, що в розбавлених розчинах електрокінетичний ζ -потенціал близький до потенціалу дифузійного шару [111], середній розмір цементних зерен близько 15,6 мкм та зміна відстані між частинками в межах від $1 \cdot 10^{-9}$ до $7 \cdot 10^{-7}$ м, проведено розрахунок енергії електростатичного відштовхування (U_e), енергії молекулярного притягання (U_m) та потенціальної енергії взаємодії між частинками (U) в портландцементних системах без добавок та з полікарбоксилатами (табл. 3.4, рис. 3.24). Аналіз результатів розрахунків показав, що криві енергії взаємодії мають два мінімуми: перший відповідає безпосередньому злипанню частинок (флокуляції), другий – їх притягання через шар води. Вирішальне значення для стійкості дисперсних систем має величина потенціального бар'єру відштовхування U_{\max} , яка залежить від ходу кривих U_e і U_m .

Як свідчать результати визначення енергії, портландцементні системи характеризуються значними максимумами, що дозволяє досягнути стійкості портландцементної системи без добавок на відстані до 0,1 мкм, після чого відбувається притягання між частинками та їх коагуляція. У той час, як введення модифікатора у портландцементну систему забезпечує створення

Результати розрахунків енергій взаємодії у портландцементних системах

| Система | $h \cdot 10^7$, м | $\acute{\alpha}h$ | $U_e \cdot 10^{18}$, Дж | $U_M \cdot 10^{20}$, Дж | $U \cdot 10^{18}$, Дж |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| б/д | 0,01 | 0,1 | 33,0 | -26000 | -227 |
| | 0,03 | 0,3 | 28,4 | -2889 | -0,05 |
| | 0,05 | 0,5 | 24,3 | -1040 | 13,9 |
| | 0,08 | 0,8 | 19,0 | -406 | 14,9 |
| | 0,1 | 1,0 | 16,0 | -260 | 13,4 |
| | 0,2 | 2,0 | 6,6 | -65 | 5,9 |
| | 0,3 | 3,0 | 2,5 | -28,9 | 2,2 |
| | 0,5 | 5,0 | 0,34 | -10,4 | 0,24 |
| | 0,7 | 7,0 | 0,05 | -5,3 | -0,003 |
| | 1,0 | 10,0 | $0,02 \cdot 10^{-1}$ | -2,6 | -0,024 |
| | 1,2 | 12,0 | $3,15 \cdot 10^{-4}$ | -1,8 | -0,018 |
| | 11,3 | 112,5 | $-\infty$ | -0,026 | -0,026 |
| 1,0 мас. % PCE | 0,03 | 0,05 | 19,3 | -2889 | -9,6 |
| | 0,05 | 0,08 | 13,2 | -1040,0 | 2,8 |
| | 0,08 | 0,13 | 12,8 | -406,0 | 8,8 |
| | 0,1 | 0,61 | 12,4 | -260,0 | 9,8 |
| | 0,2 | 0,33 | 11,0 | -65,0 | 10,35 |
| | 0,5 | 0,84 | 7,2 | -10,4 | 7,1 |
| | 1,0 | 1,68 | 3,5 | -2,6 | 3,47 |
| | 1,5 | 2,52 | 1,57 | -1,16 | 1,56 |
| | 3,0 | 5,04 | 0,13 | -0,27 | 0,13 |
| | 5,0 | 8,40 | $0,04 \cdot 10^{-2}$ | -0,10 | 0,001 |
| | 6,0 | 10,08 | $8,5 \cdot 10^{-4}$ | -0,07 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| | 7,0 | 11,76 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | -0,05 | $-3,4 \cdot 10^{-4}$ |
| | 7,5 | 12,60 | $3,3 \cdot 10^{-6}$ | -0,026 | $-2,6 \cdot 10^{-4}$ |

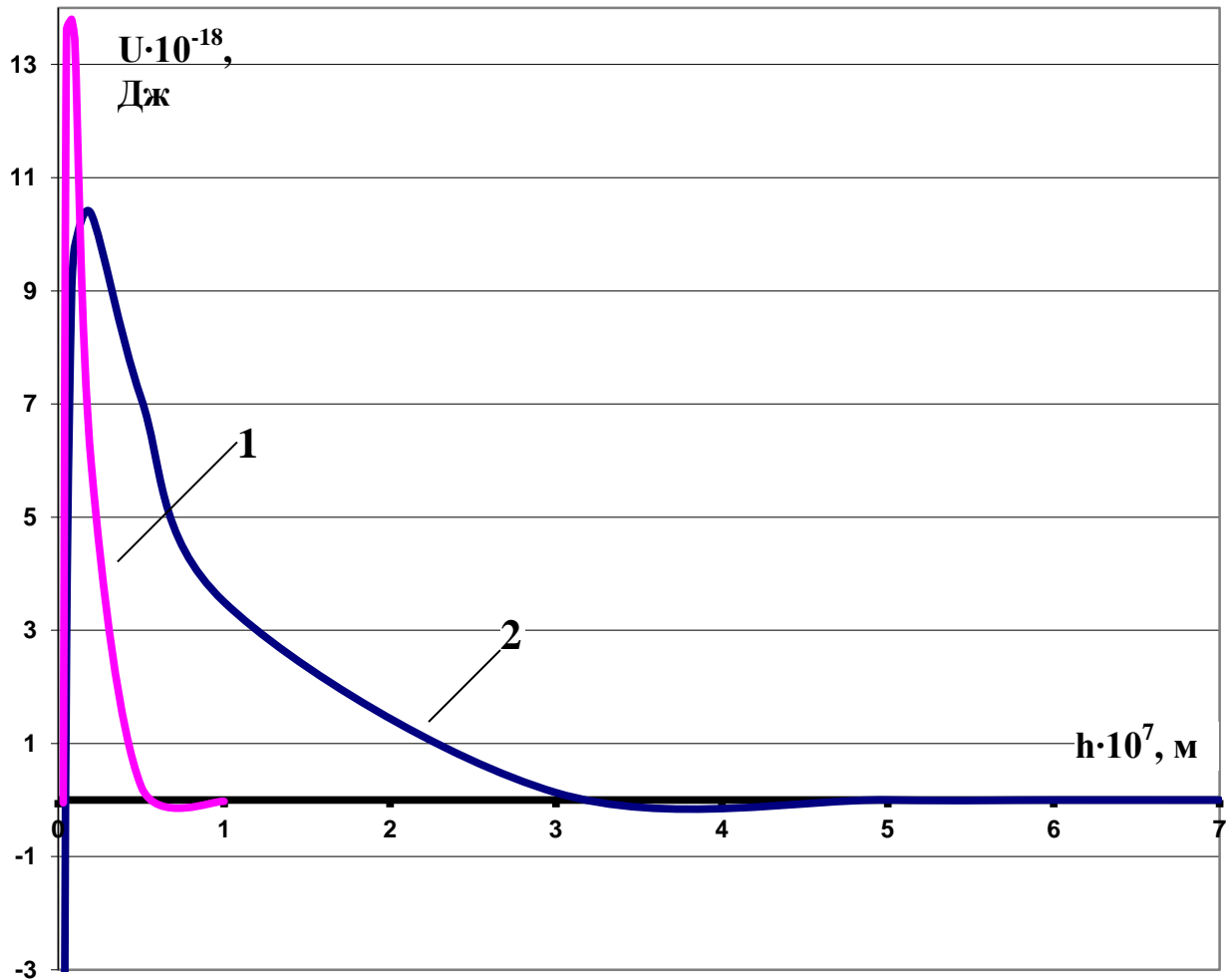


Рисунок 3.24 – Потенціальна енергія взаємодії частинок в системі: 1 – без добавок; 2 – з 1,0 мас.% добавкою полікарбоксилатів

подвійного електричного шару та її стабілізацію (відштовхування) на відстані до 0,7 мкм.

Як показали розрахунки (табл. 3.4), відстань між частинками портландцементу в тісті нормальної густоти без добавок становить $1,13 \cdot 10^{-6}$ м, у той час як введення полікарбоксилатів призводить до зменшення водопотреби та зближення частинок до $0,75 \cdot 10^{-6}$ м. У зв'язку з цим, визначення енергій взаємодії у цементних системах проводили в межах зміни відстані:

$0 < h < 1,13 \cdot 10^{-6}$ м – для цементної системи без добавок;

$0 < h < 0,75 \cdot 10^{-6}$ м – для цементної системи з модифікатором на основі РСЕ.

Разом з тим, ζ -потенціал системи з добавкою полікарбоксилату є меншим за абсолютним значенням, ніж у системи без добавок, що пояснюється меншою кількістю полярних груп у молекулі полікарбоксилату, які здатні адсорбуватися на поверхні цементних частинок, порівняно з традиційними суперпластифікаторами на основі нафталін- та меламінформальдегідів. Частина функціональних груп залишається вільною, гідрофілізуючи цементне тісто і покращуючи його змочуваність водою.

Використання полікарбоксилатів у цементних системах може значною мірою змінювати заряд цементних частинок, впливаючи, тим самим, не тільки стан реології системи, але також характер і швидкість процесів гідратації з врахуванням створення адсорбційних мономолекулярних шарів товщиною близько 16 нм. Портландит є основним кристалічним продуктом гідратації портландцементу, що визначає основні будівельно-технічні властивості [16, 128, 143, 168]. Гідроксид кальцію утворюється при гідратації алітової фази в результаті твердофазових процесів поліконденсації SiO_4 -тетраєдрів, при цьому в гідросилікатах кальцію звільняються атоми кальцію, які в умовах лужного середовища кристалізуються у вигляді портландиту.

Структурні особливості кристалів гідроксиду кальцію визначають октаєдричні портландитові пакети. Кристалічна решітка портландиту побудована з тришарових пакетів HO-Ca-OH , які утворюють гігантську двовимірну молекулу гідратних комплексів $[\text{Ca}(\text{OH})_n]^{2-n}$. При цьому OH^- аніони упаковані за принципом гексагональної щільної упаковки, в якій катіони кальцію займають половину октаєдричних пустот (рис. 3.25). Сили зв'язку всередині "потрійних" шарів мають іонний характер. Зв'язок між сусідніми пакетами обумовлений силами міжмолекулярної взаємодії – Ван-дер-Ваальса. Ван-дер-Ваальсовий зв'язок значно слабший, ніж іонний, тому такі пакетні структури характеризуються зменшеною міцністю на ділянках, які паралельні шарам (легке розколювання, ковзання) [128, 144, 157].

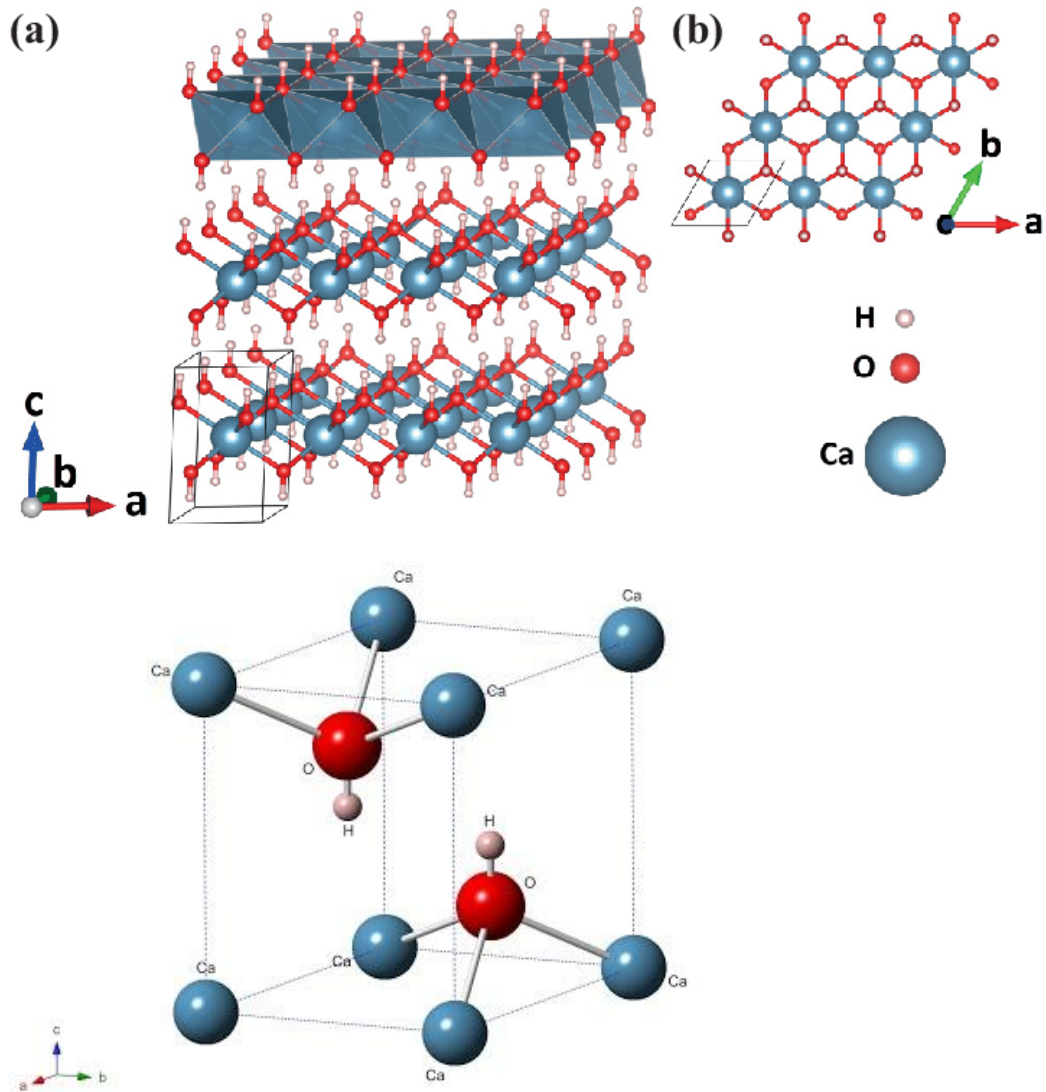


Рисунок 3.25 – Структура $\text{Ca}(\text{OH})_2$: загальний вигляд (а), вигляд зверху одного шару (б)

Механізм формування структурної побудови цементних мінералів базується на основних положеннях другої глави кристалохімії силікатів про визначальну роль крупного катіона Ca^{2+} у кристалохімічних побудовах його сполук [16]. Портландитові блоки є основними структурними елементами цементних гідросилікатів кальцію, які виступають матрицею для конденсації SiO_4 -тетраєдрів у процесі гідратації силікатних мінералів. Не менш важливу структуроутворювальну роль відіграють октаєдричні шари гідроксиду кальцію і при формуванні гідроалюмінатних фаз цементного каменю, які створюють в початковий період тверднення первинний кристалічний зросток

і визначають фізико-механічні властивості портландцементу і глиноземистого цементу. Портландитові пакети також діють як матриця для кальцію в гідросилікатах кальцію для конденсації SiO_4^{4-} тетраедрів під час гідратації алітової фази [128, 144, 157].

У зв'язку з цим, досліджено особливості кристалоутворення гідроксиду кальцію в присутності наномодифікаторів [273]. Зміною морфології кристалів Ca(OH)_2 в присутності хімічних добавок-модифікаторів, зокрема суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу, можна керувати властивостями цементуючої матриці.

Кристали Ca(OH)_2 , вирощені у водному середовищі без добавок, мають форму гексагональних призм висотою 5–7 мкм стороною 2–3 мкм (рис. 3.26). Слід відзначити зростання дисперсності кристалів гідроксиду кальцію, вирощених в середовищі нанодобавок.



а



б



в



г

Рисунок 3.26 – Монокристали Ca(OH)_2 , вирощені без добавок (а); з добавками: PCE (б); X-SEED (в) і PCE + X-SEED (г)

Відмінність у швидкостях росту різних граней кристала зумовлює його зовнішній вигляд: деякі грані в процесі росту кристалу збільшуються і стають домінуючими, а інші грані поступово зменшуються в розмірах і можуть зовсім зникнути з поверхні кристала. Внаслідок цього кристали портландиту можуть мати різну кількість граней, відрізнятися величиною і формою однаково розташованих граней. При цьому внутрішня будова всіх цих кристалів залишається незмінною із збереженням кутів між відповідними гранями і ребрами (закон сталості кутів кристалів).

Згідно даних рентгенофазового аналізу в усіх випадках кристалічний продукт представлений портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n= 0,493; 0,311; 0,263; 0,193; 0,179; 0,169$ нм) (рис. 3.27). На рентгенограмах чистого гідроксиду кальцію інтенсивність лінії грані (001) з $d/n=0,493$ нм становить 70–80% від інтенсивності ліній в площині (101) з $d/n=0,263$ нм. Це пояснюється переважним утворенням крупних кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

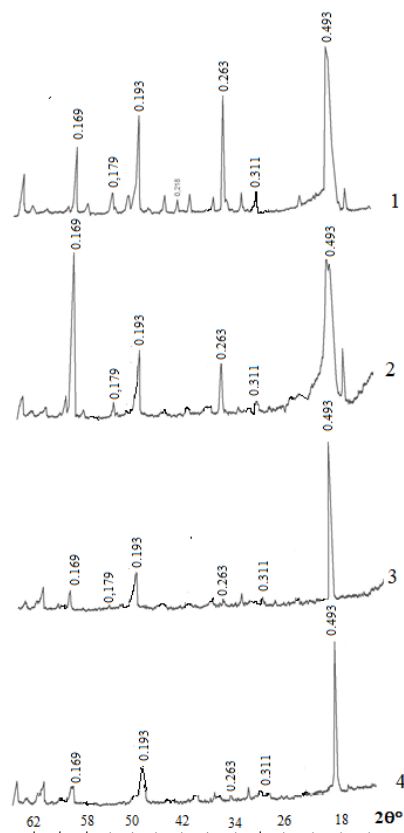
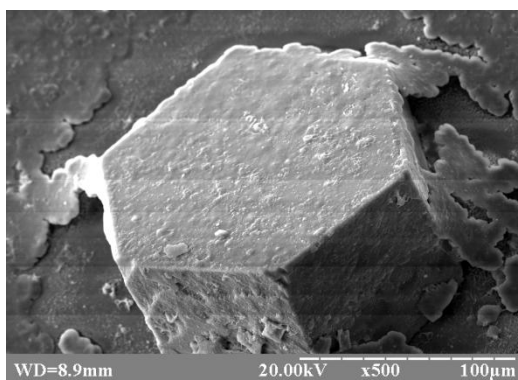


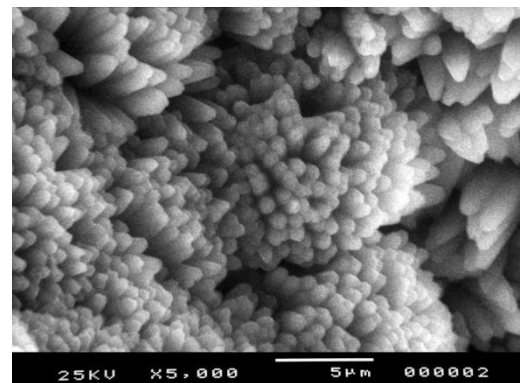
Рисунок 3.27 – Дифрактограми монокристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вирощених в середовищі: без добавок (1); з добавками: PCE (2); X-SEED (3) і PCE + X-SEED (4)

Рентгенографічний аналіз одержаних кристалів портландиту дозволив виявити коливання співвідношень ліній $d/n_{001}=0,493$ нм та $d/n_{101}=0,263$ нм. Інтенсивність лінії $d/n=0,263$ нм кристалів портландиту, вирощених в середовищі PCE, знижується і становить 36% від інтенсивності лінії $d/n=0,493$ нм, що може бути пов'язано з дефектністю певних позицій, ізоморфним заміщенням чи впровадженням інших атомів.

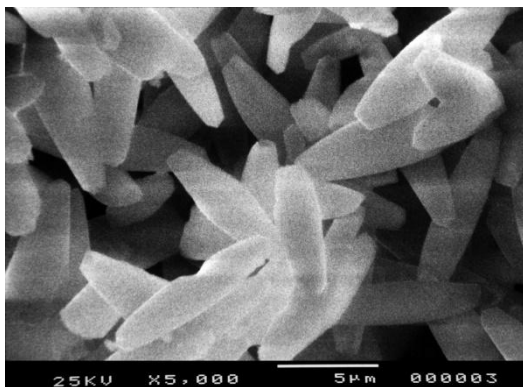
На мікрофотографії кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вирощених у водному середовищі без добавок, видно, що частинки характеризуються чітким ограненням гексагональної форми розміром 100 мкм (рис. 3.28, а).



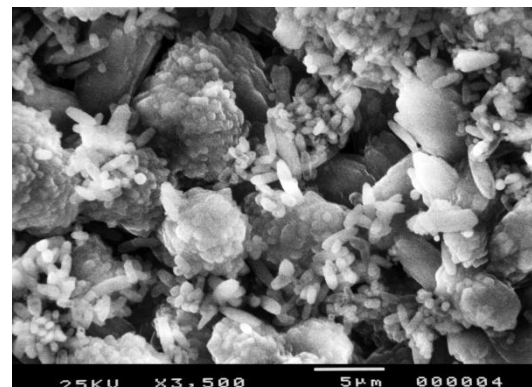
а



Б



в



Г

Рисунок 3.28 – Мікроструктура монокристалів портландиту, вирощених у середовищі без добавок (а) та в середовищі з добавками: PCE (б), X-SEED (в) і PCE + X-SEED (г)

Введення полікарбоксилату в систему перешкоджає утворенню фазових контактів між кристалами, що пов'язано з появою на поверхні частинок у результаті адсорбції двовимірних структур, що складаються з

дифільних молекул РСЕ, орієнтованих на гідрофільні поверхні полярними групами, і впливають на їх форму (рис. 3.28, б).

Згідно [157] грань 0001 шаруватих кристалів портландиту характеризується більшою ретикулярною густиною і представлена аніонами OH^- , а вздовж бокових граней розміщені різнойменні іони Ca^{2+} та OH^- . Полікарбоксилантний аніон адсорбується на бічних гранях, зумовлюючи формування кристалів портландиту, злегка витягнутих в осі напрямку 0001. Крім цього, адсорбційні шари полікарбоксилатів з великою поверхневою активністю, значно уповільнюють процес росту зародків $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що викликає збільшення їх дисперсності. Розмір кристалів гідроксиду кальцію знаходиться в межах 2–3 мкм.

Ймовірність утворення агрегатів нової фази суттєво підвищується з зростанням пересичення. Границею метастабільності системи визначається ступенем пересичення, при якому в результаті процесу флуктуації починається ріст зародка. Перехід з метастабільного стану стримується за рахунок необхідності подолання енергетичного бар'єра, обумовленого формуванням нової фази, і характеризується вільною поверхневою енергією. Подолання енергетичного бар'єра може бути забезпечено флуктуаційним утворенням зародка нової фази розміром рівним або більшим критичного і за рахунок енергії активації [144, 302].

У присутності вискоелективних РСЕ знижується поверхневий натяг на границі розділу фаз, що зумовлює менший рівень флуктуації для утворення зародків кристалізації при гомогенному зародкоутворенні, і можливість утворення більшої кількості зародків. Суперпластифікатор полікарбоксилатного типу у водному розчині утворює динамічно стабільні міцели, які працюють як "псевдоядра" для утворення зародків нанокристалів гідроксиду кальцію. Тому характер зародкоутворення при кристалізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в середовищі РСЕ прискорюється з утворенням ультрадисперсних кристалів.

З іншого боку вплив органічних добавок на темпи зародження та росту кристалу, його морфологію та розмір частинок може бути викликаний зменшенням концентрації іонів Ca^{2+} . Так, в початковий період гідратації (через 5 хв) концентрація іонів кальцію в рідкій фазі суспензії на основі ПЦ I-500P-H (В:Т=10:1) з добавкою PCE становить 0,80 г/л порівняно з 0,85 г/л для суспензії на основі ПЦ I-500P-H без добавок (рис. 3.29). Це може свідчити про взаємодію функціональних карбоксильних груп (-COO) з іонами Ca^{2+} . У цьому випадку полікарбоксилат діє як індуктор зв'язування іонів Ca^{2+} електростатичними силами. У присутності іонів OH^- відбувається утворення портландиту. При цьому PCE покривають поверхню кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, бічні ланцюги яких розсіюють і стабілізують неорганічні частинки, що призводить до гальмування подальшого росту наночастинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з зменшенням розміру та рівномірного розподілення частинок.

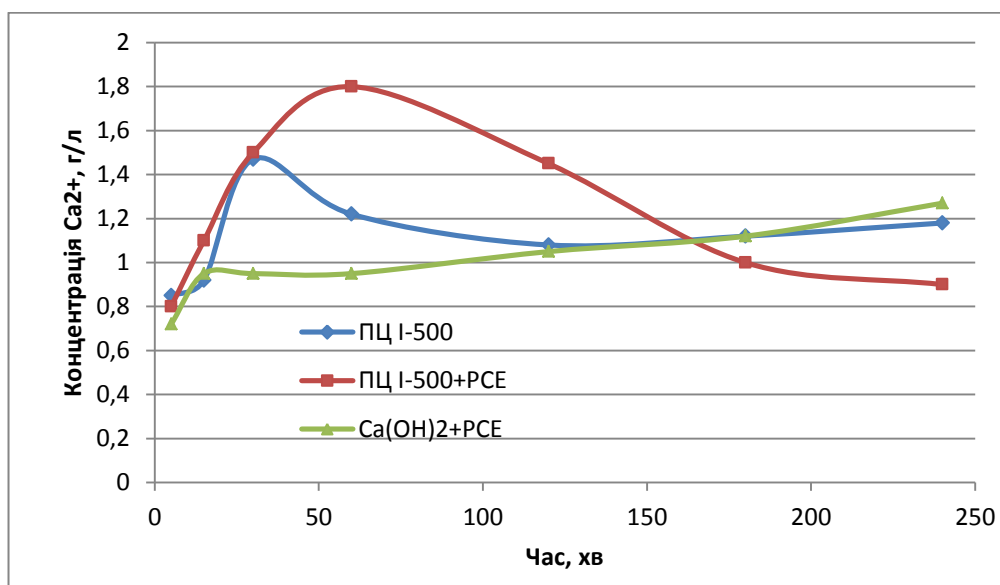


Рисунок 3.29 – Зміна концентрації іонів Ca^{2+} в цементній суспензії (В:Т=10:1) та модельній системі « $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +1,0 мас.% PCE»

Результати зміни концентрації іонів кальцію в рідкій фазі суспензії на основі ПЦ I-500P-H з добавкою PCE у ранні терміни, коли портландцементна суспензія підлягає дії фізико-хімічних реакцій розчинення, свідчать, що введення полікарбоксилатів у цементну систему зумовлює подовження індукційного періоду в 2 рази порівняно з суспензією без добавок внаслідок

блокування активних центрів цементних зерен полікарбоксилатними іонами та гальмування процесів гідратації. Разом з тим, концентрація іонів кальцію є більшою порівняно з суспензією без добавок завдяки зміні іонної сили розчину (більше іонів Ca^{2+} переходить у розчин внаслідок обмінних процесів) та дії електростатичного та стеричного факторів дефлокуляції.

Результати дослідження зміни концентрації іонів кальцію рідкої фази модельної системи ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1,0 \text{ мас.}\% \text{ PCE}$) вказують на поступове її зростання у системі, що є свідченням деякого росту розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 1 год гідратації, внаслідок присутності аніоноактивних полікарбоксилатів. Суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів у початкові терміни гідратації адсорбується на $\text{Ca}(\text{OH})_2$, спричиняючи сповільнення процесів гідратації та раннього структуроутворення портландцементу.

Процес вибіркового росту граней зумовлює утворення зерен з певним орієнтуванням у процесі кристалізації під дією поверхневої, граничної і об'ємної енергій. Під поверхневою енергією розуміється відмінність між енергією і ентропією частинок, що знаходяться на вільній поверхні кристала (на межі поділу кристал-рідина), і частинок, розташованих усередині кристала. Так як по різних площинах ретикулярна густина атомів різна, то вони відрізняються різною поверхневою енергією. Ріст зерен з мінімальною поверхневою енергією є енергетично вигідним процесом.

Введення у пересичений розчин нанорозмірних частинок кальцію гідроксиду, що є активними центрами кристалізації, знижує роботу утворення зародків, ініціює їх появу та сприяє росту. При цьому енергія, необхідна на утворення зародків на готових поверхнях розділу фаз, тим менша, чим більша спорідненість (ізоморфність) поверхні з розчиненою речовиною. Переважаюча швидкість зародкоутворення при введенні добавки X-SEED спричиняє утворення дрібнокристалічного продукту зі слабо вираженою кристалічною конусоподібною структурою, що містить агрегати та зростки кристалів розміром 5–7 мкм (рис. 3.28, в). Кристалохімічні

особливості структури портландиту обумовлені наявністю постійного диполя OH^- , що визначає зменшення координаційного числа до 3 чи 6 і визначає наявність крупніших тетраедричних пустот, в які можуть впроваджуватися іони Si^{4+} з утворенням твердих розчинів [157].

Онтогенія кристалів гідроксиду кальцію ускладнюється при зростанні іонної сили кристалоутворювального середовища при введенні комплексного наномодифікатора PCE+X-SEED. Збільшення кількості іонів у розчині зумовлює пересичення рідкої фази, перешкоджає росту кристалів і обумовлює лавиноподібне виникнення зародків кристалізації, що супроводжується зменшенням вільної енергії системи. Це спричиняє ріст монокристалів портландиту у вигляді сніпоподібних агрегатів або агрегатів у вигляді розетки. Адсорбційні шари поверхнево-активних речовин затримують швидкість росту кристалів і впливають на їх габітус (рис. 3.28, г), наближаючи його до кулястої форми. Розмір окремих кристалів досягає 2–3 мкм.

Утворення ультрарозмірних кристалів впливає на синтез міцності каменю за рахунок збільшення площі контакту між частинками та частки дисперсійної складової міжмолекулярних сил взаємодії, які виникають на незначній віддалі. Зростання кількості контактів зумовлює покращення фізико-механічних показників наномодифікованого каменю.

Отже, механізм наномодифікування добавками полікарбоксилатів зумовлений високою поверхневою активністю, яка визначає їх адсорбційну здатність на межі розділу двох фаз. Мономолекулярні адсорбційні шари добавки PCE зумовлюють направлене формування структури кристалогідратів у ранній період тверднення в напрямку підвищення їх дисперсності за рахунок адсорбційного модифікування, що сприяє зростанню кількості контактів, кольматації міжзернового простору із підвищенням міцності портландцементних систем у ранній та подальший терміни тверднення.

3.4. Регулювання властивостей цементуючих систем комплексними наномодифікаторами

Зменшення негативного впливу неякісних заповнювачів та добавок-пластифікаторів, зокрема зниження ранньої міцності цементних систем при підвищеній рухливості, досягається використанням комплексних модифікаторів пластифікуюче-прискорюючої дії [69, 71, 229, 237]. 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. 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 [74, 176, 178].

Наномодифікатори є активними компонентами, які впливають на процеси зародкоутворення та кристалізації в цементуючих матеріалах та визначають перехід матеріалу з рідкої суспензії до затверділого конструктивного матеріалу. Кінетика гідратації та набору ранньої міцності тісно пов'язана з фізичними та хімічними процесами, які відбуваються в рідкій фазі тверднучої портландцементної системи. Модифікування портландцементу полікарбоксилатним суперпластифікатором дозволяє знизити водопотребу на 32,6% при досягненні однакової консистенції. Суттєвий водоредукуючий ефект досягається за рахунок зменшення поверхневої

енергії системи – зниження її поверхневого натягу шляхом адсорбції молекул ПАР та їх визначеного орієнтування, що сприяє дефлокуляції та виділенню іммобілізованої води, яка відіграє роль змазки. Вихідна водопотреба визначає концентрацію частинок цементу та відстань між ними до моменту утворення структури - початку тужавіння. Проте результатами визначення термінів тужавіння цементного тіста на основі ПЦ І-500Р-Н встановлено, що введення 1,5 мас.% полікарбоксилату з одночасною водоредукуючою дією ($\Delta B/C=32,6\%$) сповільнює початок тужавіння до 250 хв, а кінець – до 490 хв, у той час як початок та кінець тужавіння рівнопластичного тіста без добавок становлять відповідно 180 та 350 хв. Це спричинено стеричним ефектом бічних ланцюгів полікарбоксилату, які унеможливають утворення контактів між продуктами гідратації і відтягують формування просторового каркасу до 8 год.

Після досягнення критичної концентрації зародків у міжпоровому просторі відбувається інтенсивне структуроутворення і міцність через 12 год зростає в 1,4 рази порівняно з каменем на основі ПЦ І-500Р-Н (рис. 3.30). При модифікуванні портландцементу синтетичними наночастинками С-S-Н спостерігається прискорення раннього структуроутворення на 80 хв, а в присутності комплексного наномодифікатора X-SEED + PCE на 70 хв, що зумовлене наявністю центрів кристалізації та створенням початкової щільної структури [268]. Синтетичні наночастинки С-S-Н сприяють однорідному зародкоутворенню в поровому розчині, в результаті цього на цементних зернах не утворюється шар гідросилікатів С-S-Н, який лімітує гідратацію в дифузійний період, що призводить до швидкого формування структури та набору міцності. Так, через 8 год міцність каменю, модифікованого добавкою X-SEED, у 2,2 рази перевищує міцність каменю без добавок. Через 24 год тверднення показник питомої міцності наномодифікованого каменю (R_{c1}/R_{c28}) становить 0,57; а через 2 доби (R_{c2}/R_{c28}) – 0,85.

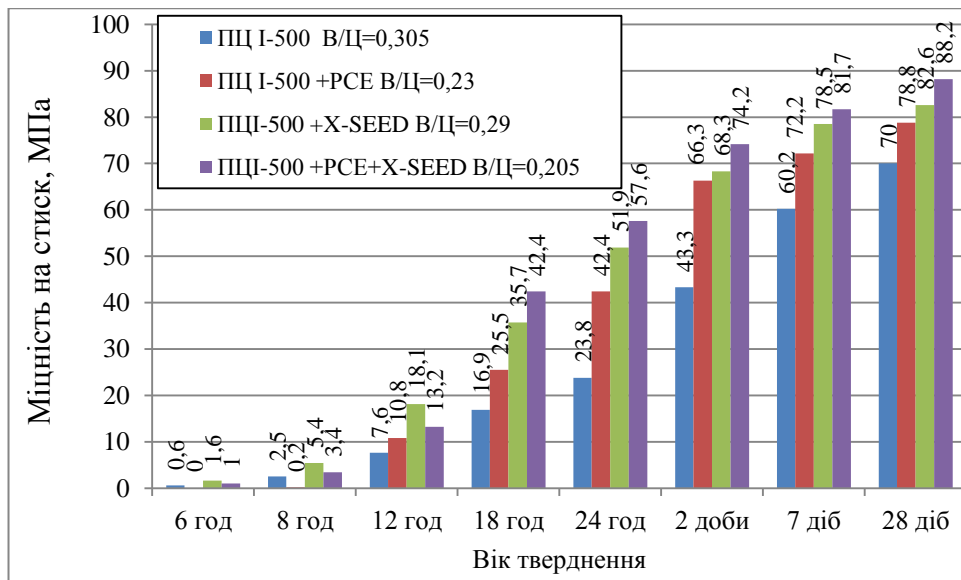


Рисунок 3.30 – Вплив наномодифікаторів на міцність портландцементу

Введення комплексного наномодифікатора PCE+X-SEED нівелює негативний вплив PCE на раннє структуроутворення портландцементу і початок тужавіння настає через 110 хв, при цьому скорочується період між початком та кінцем тужавіння. Проте міцність цементного каменю, модифікованого комплексною нанодобавкою PCE+X-SEED, є нижчою на 27-34% порівняно з каменем з добавкою X-SEED у період до 12 год. Через 18 год відбувається інтенсивне протікання процесів структуроутворення і міцність портландцементної системи з добавкою PCE+X-SEED перевищує міцність каменю портландцементної системи з добавкою X-SEED на 18,4%. Наномодифікована портландцементна система характеризується показником питомої міцності через 2 доби $R_{c2}/R_{c28} = 0,90$.

Досліджено вплив комплексних наномодифікаторів, вміст яких представлено в табл. 3.5, на реологічні та фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів Ц:П=1:3 з використанням піску Жовківського родовища. Введення нанорозмірних частинок оксиду силіцію спричиняє збільшення водоцементного відношення на 10% порівняно зі складом без добавки (№ 1) для одержання рівнорухливих сумішей (РК =145 – 150 мм). Це вимагає використання вискоефективних пластифікаторів.

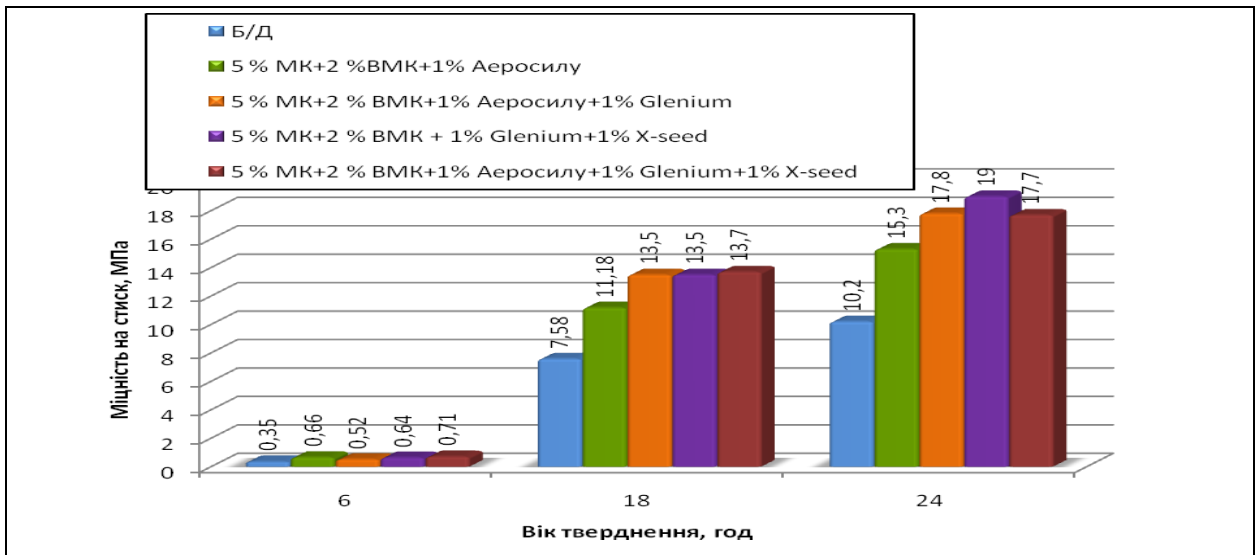
Рухливість портландцементних систем

| Номер складу | Вміст добавки, мас. % | | | | | В/Ц | РК, мм |
|--------------|-----------------------|----|---------|--------|-----|------|-----------|
| | ВМК | МК | Аеросил | X-SEED | PCE | | |
| 1 | - | - | - | - | - | 0,50 | 150 |
| 2 | 5 | 2 | 1 | - | - | 0,50 | 150 |
| 3 | 5 | 2 | 1 | - | 1 | 0,45 | 147 |
| 4 | 5 | 2 | - | 1 | 1 | 0,38 | 145 |
| 5 | 5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0,42 | 143 |

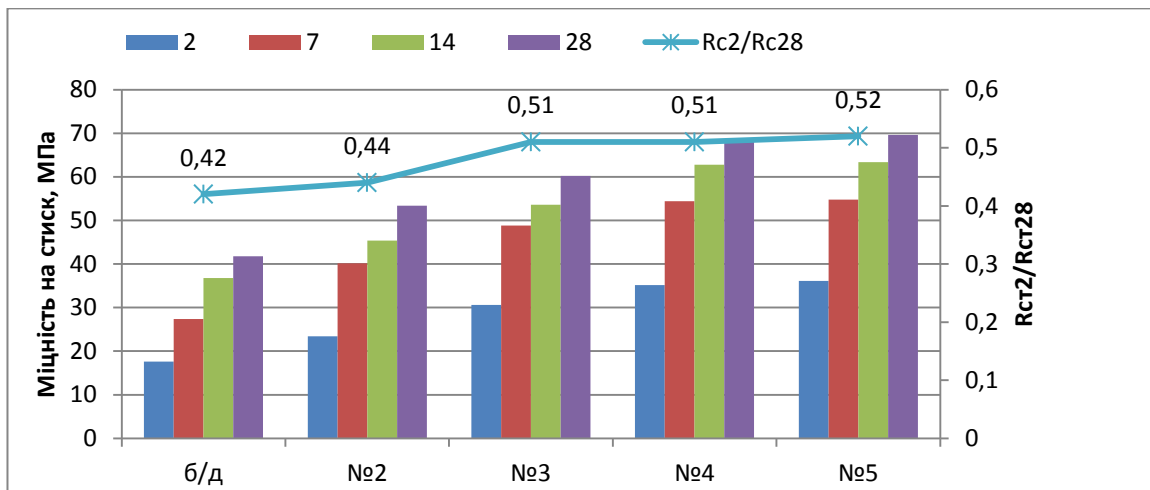
Введення добавки на основі полікарбоксилатів PCE в наномодифіковану систему сприяє зниженню водопотреби на 18,2 %, що визначає високий водоредукуючий ефект цього пластифікатора. При використанні наномодифікатора X-SEED та полікарбоксилатного пластифікатора (склад № 4) водопотреба портландцементної композиції знижується до 0,38. Використання комплексного наномодифікатора X-SEED + аеросил (склад № 5) зумовлює деяке зростання водоцементного відношення до 0,42.

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 1,8 рази через 18 год та в 1,7 рази через 24 год порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500P-H (рис. 3.31, а).



а



б

Рисунок 3.31 – Вплив наномодифікаторів на міцність портландцементу: рання міцність (а); міцність через 2–28 діб (б)

Через 7 діб тверднення найвищою міцністю характеризується склад № 5 (МК+ВМК+Аеросил+X-SEED+PCE), яка становить 55,2 МПа ($\Delta R_{c7}=89\%$). Через 28 діб тверднення міцність даного складу становить 69,6 МПа (рис. 3.31, б). За показниками питомої міцності $R_{c1}/R_{c28} = 33,2\text{--}35,1\%$; $R_{c2}/R_{c28} = 51\text{--}52\%$ при підвищеній рухливості розроблені наномодифіковані портландцементні композиції належать до швидкотверднучих, а за показниками стандартної міцності відповідають вимогам щодо високоміцних.

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-500Р-Н і наномодифікованих портландцементних композицій встановлено, що введення аеросилу спричиняє значне зростання водопотреби на 23,9%, у той час як введення полікарбосилатного 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 | 2–30 | 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. 3.5 для складу без добавок (№ 1) початок тужавіння становить 2 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 через 1, 2 та 7 діб складу № 5 становить відповідно 38,3; 60,9; 66,7 МПа, що вище на 15,9; 67,3 та 23,4 % відповідно, ніж у складу без добавок (рис. 3.32). Через 28 діб тверднення технічний ефект при використанні комплексного наномодифікатора становить ($\Delta R_{c28}=16\%$).

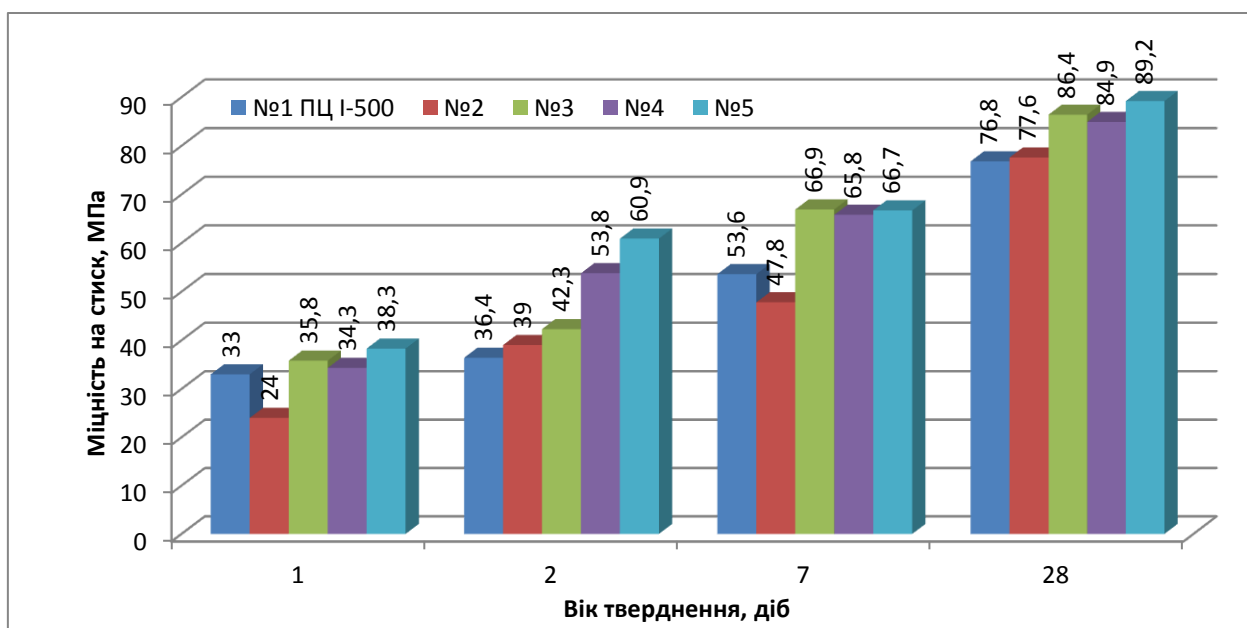


Рисунок 3.32 – Вплив наномодифікаторів на міцність портландцементних композицій (тісто 1:0)

Проведено дослідження впливу індивідуальних та комплексних наномодифікаторів на властивості портландцементів, із збільшенням витрати полікарбоксилатного пластифікатора до 1,5 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.

Вміст добавок в досліджуваних складах (Ц:П=1:3)

| Номер складу | В/Ц | РК, см | Вміст добавки, мас. % | | | | |
|--------------|------|--------|-----------------------|----|---------|--------|-----|
| | | | ВМК | МК | Аеросил | X-SEED | PCE |
| 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 |

У ранньому віці найвищою міцністю характеризується склад № 9 – 24,2 МПа через 1 добу та 46,4 МПа через 2 доби (рис. 3.33). 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 $R_{c2}/R_{c28} = 50\text{--}57\%$ при підвищеній рухливості розроблені наномодифіковані портландцементні композиції відповідають вимогам щодо швидкотверднучих, а за показниками стандартної міцності щодо високоміцних.

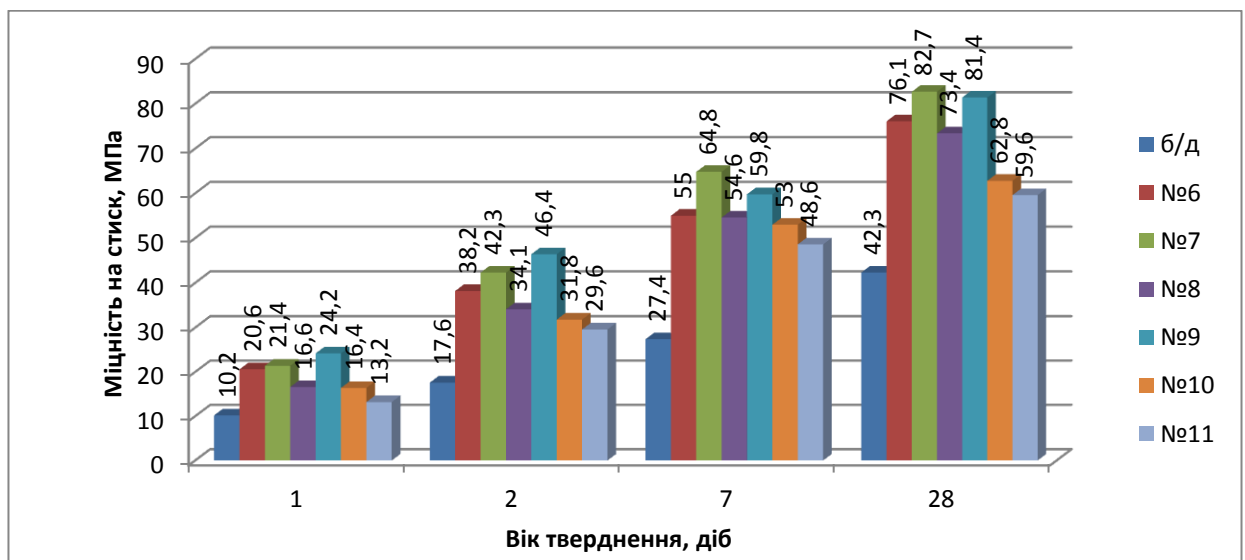


Рисунок 3.33 – Вплив наномодифікаторів на міцність дрібнозернистого бетону

Використання комплексних добавок, що поєднують мінеральні ультрадисперсні добавки та полікарбоксилатний суперпластифікатор, є одним із найбільш раціональних шляхів керування процесами раннього структуроутворення та синтезу ранньої міцності цементного каменю. Комплексні модифікатори суттєво впливають не тільки на процеси диспергування в системі, забезпечуючи необхідну рухливість, але й на структуроутворення (модифікування продуктів гідратації та порового простору), що необхідно враховувати при оптимізації складів наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем.

Висновки до розділу

1. За даними гранулометричного складу проведено комплексну оцінку показників дисперсності ультра- та нанодисперсних мінеральних добавок як компонентів надшвидкотверднучих композицій. Показано, що поверхнева активність ультрамікрогетерогенних дисперсних систем суттєво зростає при переході до нанорівня. Максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності для золи-винесення становить $10,1 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ і відповідає розміру $0,55 \text{ мкм}$, для високоактивного метакаоліну - $15,7 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ з частинками розміром $0,214 \text{ мкм}$. Мікрокремнезем та аеросил характеризуються суттєвим зростанням коефіцієнта поверхневої активності до $531,8$ і $18518 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ для частинок розміром 80 та 8 нм відповідно.

2. Результати досліджень пуцоланової активності мінеральних добавок за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ свідчать, що через 2 доби добавки мікрокремнезему та аеросилу характеризуються активністю відповідно $62,2$ та $111,8 \text{ мг/г}$, тоді як зола-винесення ($S_{\text{пшт}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$) – $5,9 \text{ мг/г}$. Через 28 діб активність досліджуваних добавок становить $45,9$; $331,6$ та $557,6 \text{ мг}$

СаО/г золи-винесення, мікрокремнезему та аеросилу відповідно. Константа швидкості пуцоланової реакції у випадку аеросилу ($k=156,2$) зростає в 1,5 рази порівняно з мікрокремнеземом та у 15,1 раз порівняно з золюю-винесення. Коефіцієнт пуцоланової активності мікрокремнезему, випробуваного згідно з EN 450-1:2009, становить 0,82 через 2 доби та 1,19 через 28 діб. Високі показники пуцоланової активності ультрадисперсних добавок забезпечують інтенсивне зв'язування кальцію гідроксиду в низькоосновні гідросилікати кальцію.

3. Виявлена можливість фізичного моделювання високорухливих систем при введенні нанорозмірних компонентів та полікарбоксилатного суперпластифікатора, що полягає в оптимізації міжзернового простору цементної матриці за критерієм збільшення вмісту твердої фази, зменшення відстані між частинками та збільшення щільності системи. У діапазоні водотвердого відношення $V/T=0,25-0,40$ початкова усереднена відстань між частинками на рівні 0,5–1,0 мкм забезпечується при дозуванні мікрокремнезему 3–5 мас.% або 0,5–0,7% аеросилу. Показано можливість отримання наномодифікованих портландцементних систем із переривчастим гранулометричним розподіленням частинок за S-типом розподілення.

4. Встановлено, що принципи наномодифікування портландцементних систем полягають у прискоренні гідратаційних процесів та синтезу ранньої міцності при введенні нанорозмірних частинок, які є готовими центрами кристалізації за гетерогенним механізмом зародкоутворення, а також пуцоланових реакцій з формуванням низькоосновних гідросилікатів кальцію. При цьому міцність наномодифікованого каменю зростає через 12-24 год у 1,7-2,4 рази порівняно з каменем на основі ПЦ I-500P-H, модифікованим РСЕ, із забезпеченням показників питомої міцності $R_{c1}/R_{c28}=0,61-0,65$ і $R_{c2}/R_{c28}=0,83-0,90$.

5. Досліджено механізм наномодифікування портландцементних систем у присутності комплексних наномодифікаторів, який обумовлений пластифікуванням полікарбоксилатами, що характеризуються високою

поверхневою активністю (0,9 Гіббсів), зниженням поверхневого натягу води (з 72,6 мДж/м² до 63,1 мДж/м²), здатністю до адсорбційного модифікування (товщина плівки РСЕ=16 нм), електростатичного та стеричного механізмів дефлокуляції портландцементної системи, та прискорюючою дією електролітів. Розраховано значення площі (0,69 нм²), яку займає одна молекула полікарбоксилатного естера в насиченому адсорбційному шарі. Досліджено зміну величини ζ -потенціалу від +27 мВ у цементних суспензіях без модифікаторів до -13 мВ у системі з комплексним модифікатором, що є підтвердженням електростатичного механізму його дії.

6. Показано, що у присутності високоефективних полікарбоксилатів з значною поверхневою активністю значно уповільнюється процес росту монокристалів Ca(OH)₂ та збільшується їх дисперсність. В обмеженому просторі тверднучої цементуючої системи при підвищеній іонній силі порового розчину розмір кристалів зменшується ще більше, а частина портландитових шарів входить в структуру гідросилікатів. Утворення ультрарозмірних кристалів впливає на синтез міцності каменю за рахунок збільшення площі контакту між частинками та частки дисперсійної складової міжмолекулярних сил взаємодії, які виникають на незначній віддалі. Зростання кількості контактів зумовлює покращення фізико-механічних показників наномодифікованого каменю.

7. Встановлено, що використання комплексних добавок, які поєднують мінеральні ультрадисперсні добавки та полікарбоксилатний суперпластифікатор, дозволяє в широких межах керувати технологічними властивостями, процесами раннього структуроутворення та синтезу ранньої міцності цементного каменю із забезпеченням високих показників питомої міцності $R_{c2}/R_{c28} = 0,50-0,57$ та стандартної міцності $R_{c28}=70-80$ МПа.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ

4.1. Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементні системи, одержані за технологіями «знизу-вверх» та «зверху-вниз»

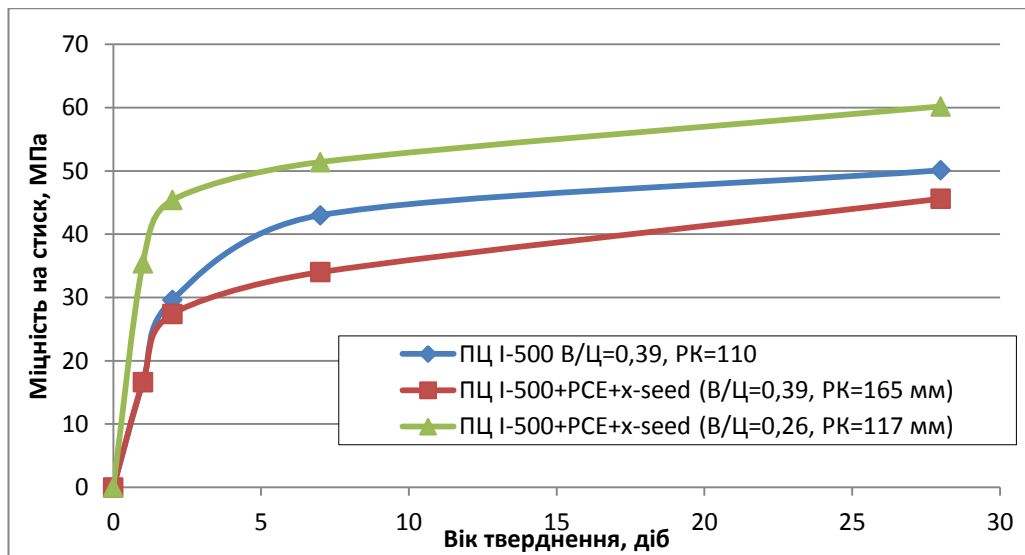
Принципи розроблення надшвидкотверднучих портландцементних систем базуються на використанні нанотехнологічних підходів, які включають методи нанотехнологій «знизу-вверх» (просте та комплексне наномодифікування), «зверху-вниз» (механо- та механо-хімічна активація), а також «синергія», що дозволяє поєднати дві технології шляхом сумісного розмелювання (механоактивації) чи змішування (одержання преміксів) нанодобавок першого «знизу-вверх» і другого «зверху-вниз» типів [80, 178, 282, 298]. Створення наномодифікованих портландцементних систем за «знизу-вверх» типом формування структури, що полягає у комплексному модифікуванні структури за рахунок введення нанорозмірних компонентів та полікарбоксилатного суперпластифікатора, дозволяє забезпечити регулювання їх властивостей як на стадії реологічної матриці, так і на стадії структуроутворення в напрямку формування високих показників міцності у ранньому віці та при подальшому твердненні.

Портландцементні системи «знизу-вверх», модифіковані на нанорівні активними наночастинками гідросилікатів кальцію C-S-H з питомою поверхнею $S_{\text{пит}}=180 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод ВЕТ), характеризуються значним прискоренням процесів гідратації алітової фази та росту гідросилікатів кальцію в ранній період (6–12 год) на додаткових центрах кристалізації в

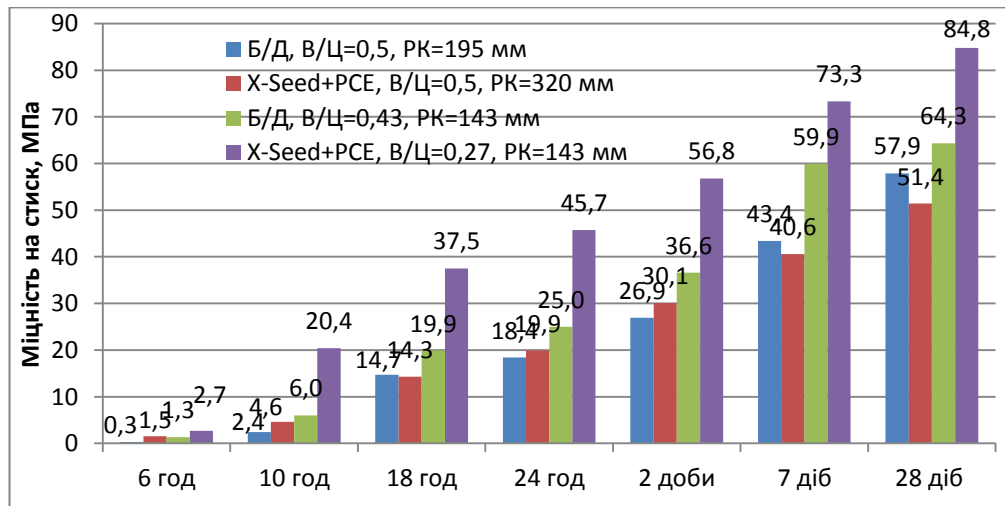
поровому просторі, які зшивають окремі частинки і прискорюють формування ранньої міцності [103, 268].

Випробуваннями портландцементної системи на основі портландцементу ПЦ І 500Р-Н, модифікованого суперпластифікатором полікарбоксилатного типу та добавкою X-SEED, згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 з використанням монофракційного піску встановлено, що для суміші при РК=115 мм за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=33,3\%$) досягається висока рання міцність, при цьому питома міцність через 1 та 2 доби становить відповідно $R_{c1}/R_{c28}=0,58$, $R_{c2}/R_{c28}=0,75$; через 28 діб тверднення міцність $R_{c28}=60,6$ МПа (рис. 4.1, а), тобто дана наномодифікована портландцементна композиція суттєво перевищує кінетику тверднення заводського портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ І-500Р-Н ($B/C=0,39$; РК=110 мм) та відповідає вимогам, що ставляться до надшвидкотверднучих високоміцних цементів.

Ефективність розробленої композиції за критерієм швидкості набору ранньої міцності підтверджена при випробуванні згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 ($B/C=0,5$). При цьому забезпечується більш суттєвий пластифікуючий ефект (РК=320 мм, $\Delta РК=64,1\%$), а також високі показники ранньої ($R_{c2}=30,1$ МПа) та стандартної ($R_{c28}=52,8$ МПа) міцностей ($R_{c2}/R_{c28}=0,57$), що відповідає вимогам щодо пластифікованих високоміцних портландцементів з високою міцністю в ранньому віці – клас за міцністю 52,5R (рис. 4.1, б). Наномодифікована цементуюча система характеризується міцністю через 10 год 20,4 МПа, а через 24 год міцність становить 54% стандартної міцності при водоредукуючому ефекті $\Delta B/C=37,2\%$ і забезпеченні високої рухливості (РК=143 мм), що дозволяє класифікувати її як надшвидкотверднучу, а за значеннями стандартної міцності ($R_{c28}=84,8$ МПа) як високоміцну.



а



б

Рисунок 4.1 – Міцність на стиск наномодифікованих портландцементних композицій згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (а) та ДСТУ EN 196-1:2007 (б)

Застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем зумовлює зміну процесів раннього структуроутворення, зростання міцності цементної матриці. Міцність каменю на основі ПЦ I-500P без добавок (В/Ц=0,31) через 1 та 3 доби тверднення в нормальних умовах становить 18,0 та 43,3 МПа, а каменю на основі наномодифікованої системи (склад №3) – 44,0 і 74,2 МПа відповідно при реалізації водоредуруючого ефекту 32,7% (табл. 4.1). Підвищеними міцнісними показниками характеризується цементуюча система складу №6, модифікована

комплексним наномодифікатором з активізацією процесів, пов'язаних з пуцолановою активністю, міцність через 1 добу становить 36,5 МПа, та через 3 доби – 70,6 МПа.

Таблиця 4.1

**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 |

При дослідженні особливостей гідратації встановлено, що на дифрактограмі каменю на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н через 24 год гідратації спостерігаються 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. 4.2). Наявні лінії негідратованих алітової та белітової фаз ($d/n = 0,302; 0,276; 0,218$ нм), чотирикальцієвого алюмофериту та трикальцієвого алюмінату ($d/n = 0,268; 0,725$ нм). При цьому хід гідратаційних процесів не змінюється і свідчить про рентгеноаморфність гідратних новоутворень, зокрема низькоосновних гідросилікатів типу CSH(I).

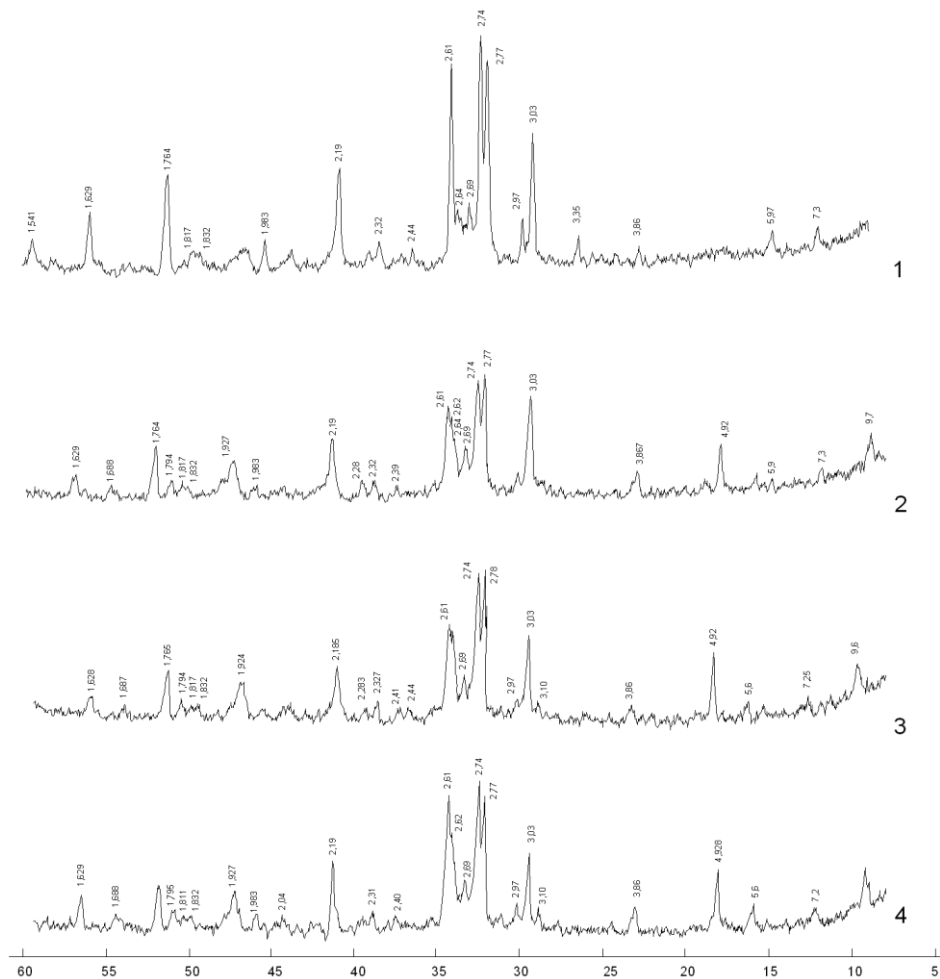


Рисунок 4.2 – Дифрактограми каменю на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н: 1 – негідратований; гідратованого 24 год: 2 – без добавок; з добавками: 3 – 2,5 мас. % X-SEED; 4 – 2,5 мас.% X-SEED та 1,5 мас.% PCE

Слід відзначити, що на дифрактограмі каменю на основі наномодифікованої надшвидкотверднучої цементуючої системи спостерігається зростання інтенсивності ліній еtringіту та $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що вказує на прискорення гідратаційних процесів та структуроутворення. Ступінь гідратації наномодифікованої портландцементної системи, що містить X-SEED + PCE, через 1 добу становить 56%.

Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що для мікроструктури наномодифікованого каменю характерна менша закристалізованість гідратних новоутворень, зокрема кальцію гідроксиду, що спричинене адсорбційним модифікуванням у присутності полікарбоксилатного суперпластифікатора із збільшенням їх дисперсності. У

ранній період тверднення наномодифікованої надшвидкотверднучої системи відбувається інтенсивне утворення низькоосновних гідросилікатів CSH(I) волокнистої структури, що сприяє зшиванню зерен в міжзерновому просторі (рис. 4.3, а), а з віком тверднення забезпечує ущільнення та кольматацію пор із утворенням однорідної щільної мікроструктури (рис. 4.3, б). Результати досліджень надшвидкотверднучих цементуючих систем за типом процесів формування наноструктури «знизу-вверх» представлені в роботах [103, 266, 268].

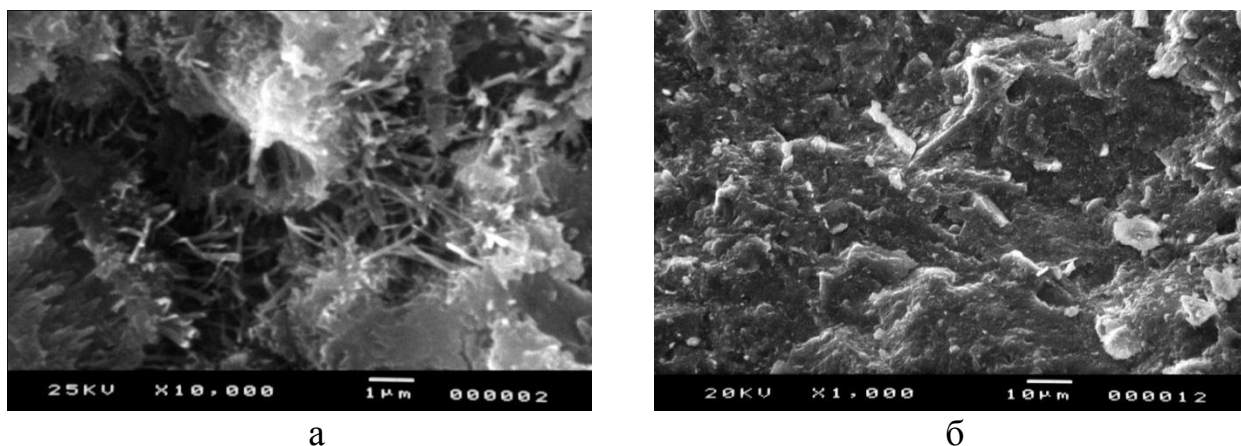


Рисунок 4.3 – Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої цементуючої системи, гідратованої: а – 1 добу; б – 28 діб

Беручи до уваги отримані раніше результати, встановлено, що для модифікування високорухливих цементних систем слід використовувати ультрадисперсні мінеральні добавки, а також суперпластифікатори на полікарбоксилатній основі (PCE). Для реалізації нанотехнологічного підходу «зверху-вниз» проведено механоактивацію портландцементу ПЦ І-500Р-Н з добавкою 6,0 мас.% високоактивного 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 з ультрадисперсною алюмінійвмісною мінеральною добавкою досягається шляхом лужної активації, а також модифікуванням суперпластифікатором PCE, мікро- та нанодисперсним SiO₂.

За вмістом основних компонентів наномодифікована система класифікується як СЕМ II/A-Q згідно з ДСТУ Б EN 197-1:2015.

Для вивчення впливу ультрадисперсних мінеральних та комплексних хімічних добавок на фізико-механічні властивості портландцементних композицій з метою одержання максимальної ранньої міцності, проведені дослідження з використанням двофакторного методу планування експерименту, в якому як змінні фактори вибрано 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). 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 (метакаолін – мікрокремнезем – аеросил – суперпластифікатор полікарбоксилатного типу РСЕ – натрію сульфат) стабілізували на рівні 0,5 мас.%. За результатами експериментально-статистичного моделювання відповідно до плану двофакторного трирівневого експерименту (табл. 4.2) отримані рівняння регресії (4.1-4.5) та побудовані ізопараметричні діаграми (рис. 4.4), які дозволяють визначити оптимальне співвідношення між компонентами механоактивованої наномодифікованої цементуючої системи з лужною активацією СЕМ II/A-Q (ПЦ I-500P-H – метакаолін – мікрокремнезем – аеросил – суперпластифікатор полікарбоксилатного типу РСЕ – натрію сульфат) за критерієм рухливості, ранньої та стандартної міцності [92].

У результаті обробки експериментальних даних методом найменших квадратів, одержані рівняння регресії (4.1-4.5) водоцементного відношення (Y_1), міцності на стиск через 1, 2, 7 та 28 діб тверднення (Y_2 - Y_5):

$$Y_1 (B/C) = 0,34 + 0,03X_1 - 0,01X_1^2 \quad (4.1)$$

$$Y_2 (R_{c1}) = 36,78 + 1,80X_1 + 1,35X_2 - 2,62X_1^2 - 3,82X_2^2 + 0,87X_1X_2 \quad (4.2)$$

$$Y_3 (R_{c2}) = 43,2 + 0,12X_1 + 0,27X_2 - 2,75X_1^2 - 6,3X_2^2 + 0,38X_1X_2 \quad (4.3)$$

$$Y_4 (R_{c7}) = 45,21 - 0,88X_1 + 0,93X_2 - 2,98X_1^2 - 2,07X_2^2 + 0,93X_1X_2 \quad (4.4)$$

$$Y_5 (R_{c28}) = 63,5 - 0,77X_1 + 0,2X_2 - 4,12X_1^2 - 1,42X_2^2 + 0,45X_1X_2 \quad (4.5)$$

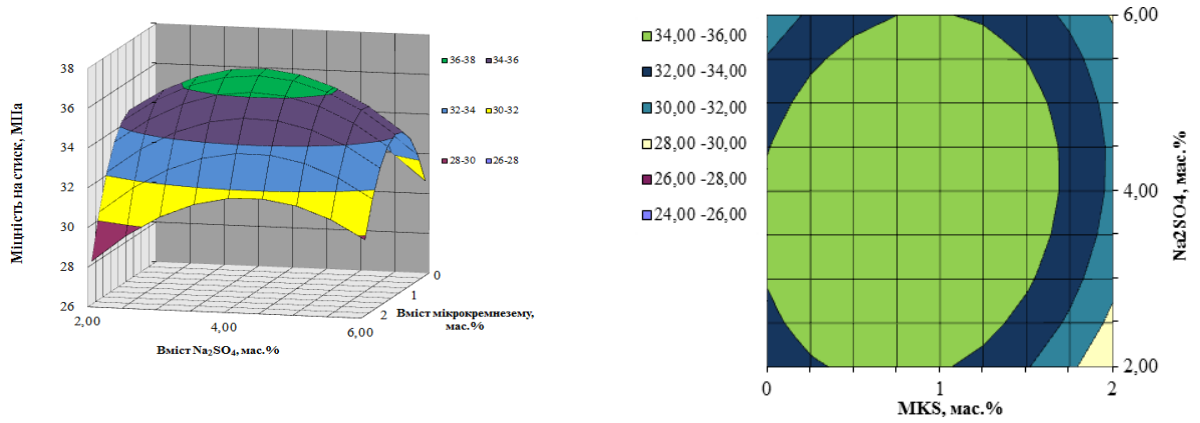
Таблиця 4.2

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту (Ц:П=1:2)

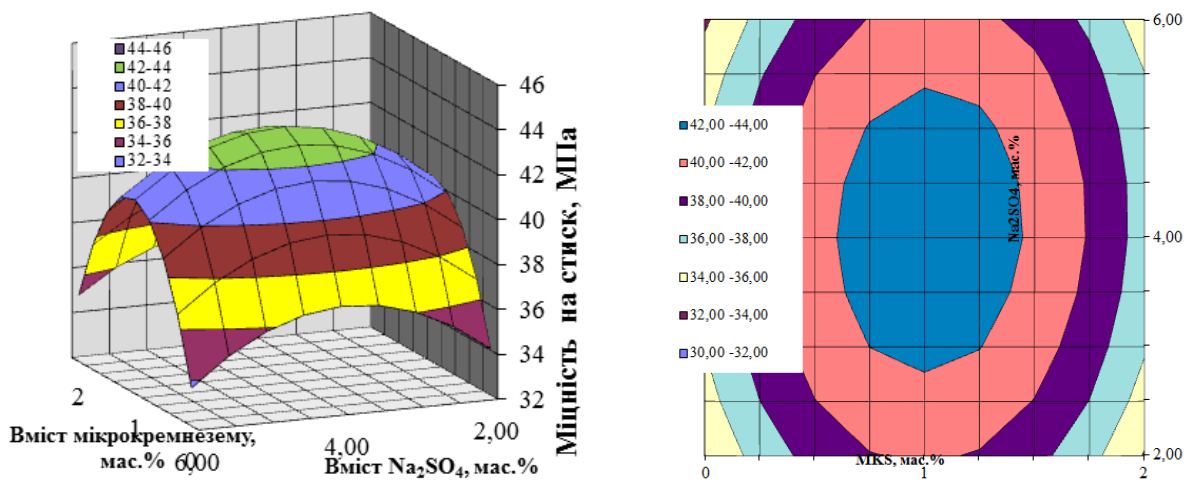
| № | Умовні фактори | | Натуральні фактори | | В/Ц | Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб | | | |
|---|----------------|----------------|---------------------------------|----|------|---|------|------|------|
| | | | Кількість добавки, мас. % | | | 1 | 2 | 7 | 28 |
| | X ₁ | X ₂ | Na ₂ SO ₄ | 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 |

При випробуванні наномодифікованої портландцементної системи СЕМ II/A-Q оптимізованого складу згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (В/Ц = 0,39) встановлено, що її рання міцність збільшується на 22,5% порівняно з портландцементом ПЦ I-500P-H, а стандартна міцність становить $R_{c28} = 55,6$ МПа (рис. 4.5). При реалізації водоредукуючого ефекту (Δ В/Ц=23%) міцність швидкотверднучої цементуючої системи з механічною активацією СЕМ II/A-Q через 24 год зростає до 35,4 МПа (з забезпеченням технічного ефекту Δ Rc=53,2%), а міцність через 28 діб тверднення – 60,8 МПа. При цьому СЕМ II/A-Q характеризується прискореним набором ранньої міцності. Так, через добу показник питомої міцності становить $R_{c1}/R_{c28} = 58,2\%$, через 2 доби – $R_{c2}/R_{c28} = 70,1\%$, що дозволяє класифікувати її як надшвидкотверднучу [89, 103, 130, 252, 268].

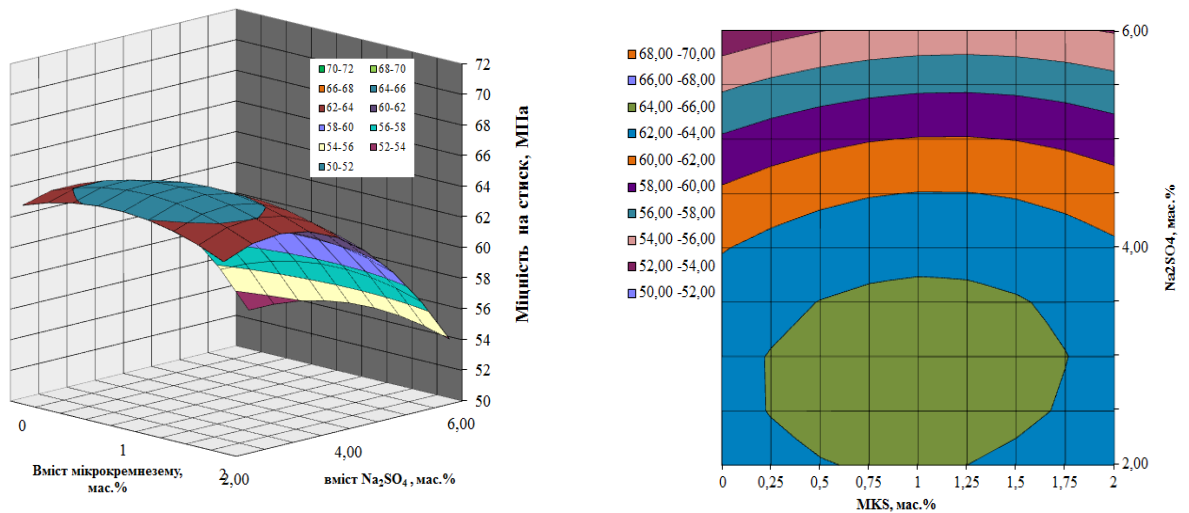
1 доба



2 доби



28 діб



а

б

Рисунок 4.4 – Ізолінії (а) та поверхні відгуку (б) міцності наномодифікованих цементуючих систем

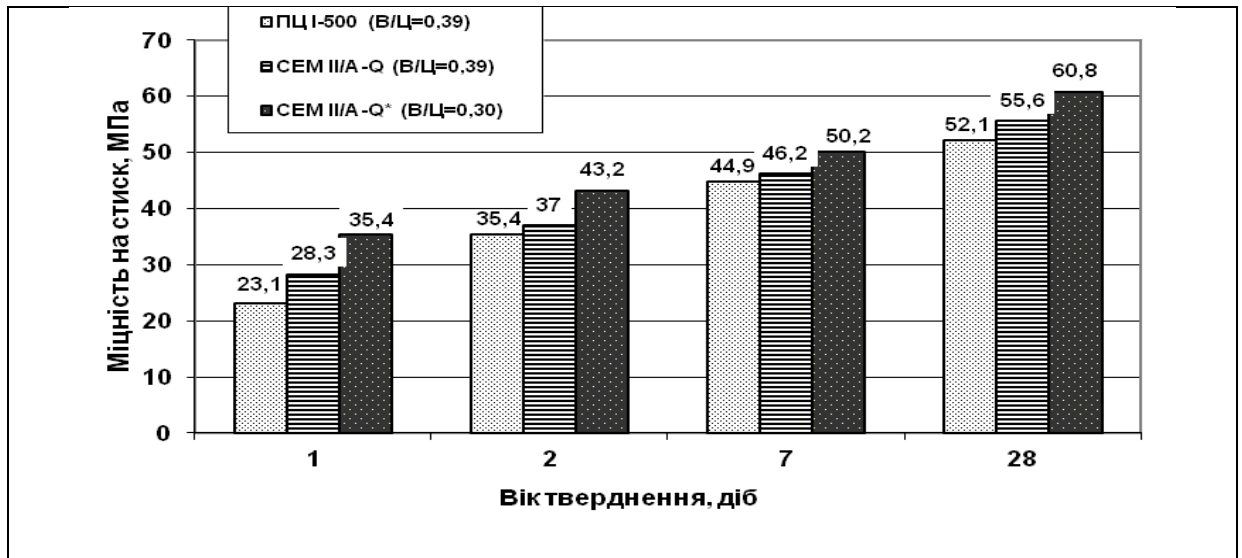


Рисунок 4.5 – Міцність на стиск ПЦ I-500P-H і надшвидкотверднучих цементуючих систем СЕМ II/A-Q згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009

Механо- та лужноактивована цементуюча система СЕМ II/A-Q характеризується ранньою $R_{c1}=25,9$ МПа та стандартною міцністю $R_{c28}=55,5$ МПа при випробуваннях згідно ДСТУ EN 196-1:2007 за реалізації пластифікуючого ефекту ($\Delta PK=85\%$) (рис. 4.6). 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 ($R_{c1}/R_{c28}=56,2\%$; $R_{c2}/R_{c28}=63,5\%$), а за показниками стандартної міцності відноситься до надшвидкотверднучих та високоміцних.

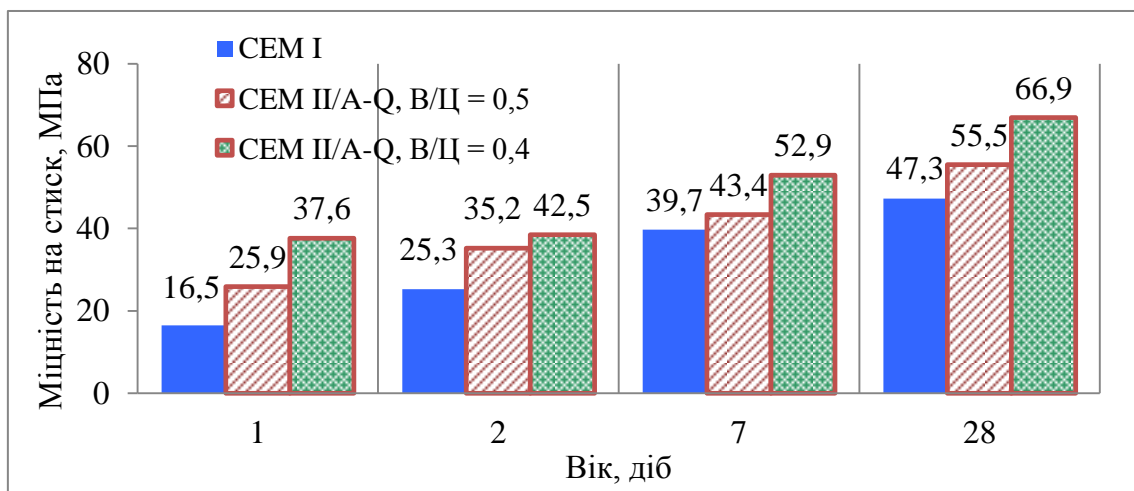


Рисунок 4.6 – Міцність на стиск ПЦ I-500P-H і надшвидкотверднучих цементуючих систем СЕМ II/A-Q згідно з ДСТУ EN 196-1:2007

Підвищення вмісту ультра- та нанодисперсних енергетично активних фракцій в складі цементуючих систем забезпечує зростання активної границі розділу фаз, підвищує реологічну дію суперпластифікаторів, що дозволяє досягнути технологічних та технічних ефектів. Використання оптимальної кількості нанорозмірних мінеральних компонентів у комплексі з полікарбоксилатними суперпластифікаторами забезпечує отримання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем із високими реологічними, фізико-механічними показниками та потребує дослідження особливостей процесів їх гідратації.

Процеси раннього структуроутворення СЕМ П/А-Q супроводжуються зростанням показника рН рідкої фази від 11,8 до 12,3 за рахунок утворення гідроксиду натрію в результаті протікання реакції між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і Na_2SO_4 в присутності високоактивного метакаоліну, що спричиняє лужну активацію портландцементу і сприяє активній взаємодії з гідроксидом кальцію з утворенням додаткової кількості колоїдних продуктів гідратації. При цьому гідросилікати кальцію характеризуються більш високим ступенем поліконденсації силіційкисневих аніонів, що визначає зростання ранньої міцності затверділого цементного каменю.

Для встановлення особливостей механізму процесів раннього структуроутворення цементних композицій з ультрадисперсними добавками та лугомісними сполуками визначено рН суспензій (В:Т=10:1) модельних систем «ультрадисперсна добавка - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - сульфат натрію» [252, 295]. Слід звернути увагу на 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. 4.7, а). У той же час, при наявності мікрокремнезему значення рН суспензії модельних систем знижується.

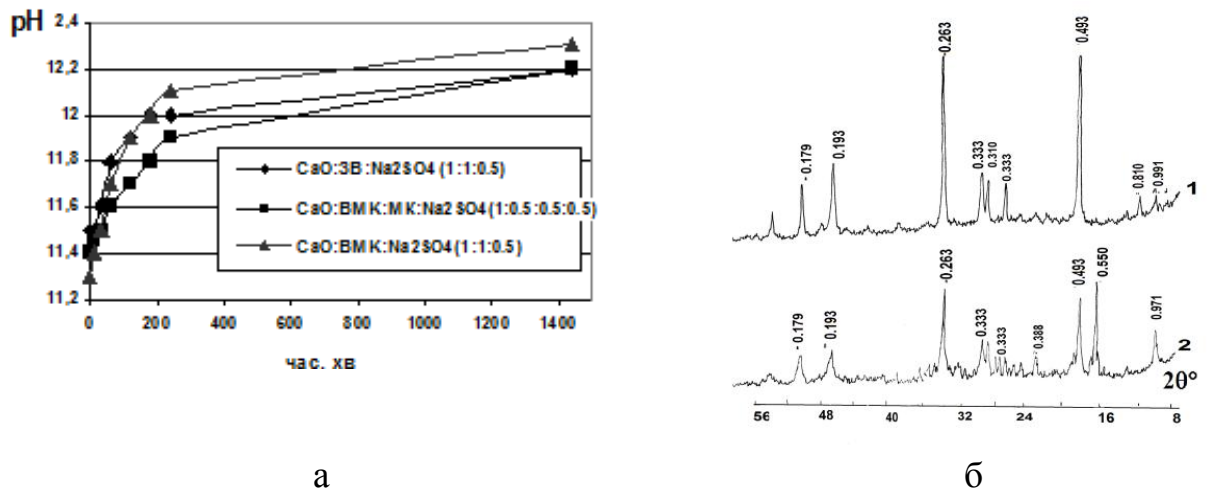


Рисунок 4.7 – Кінетика зміни рН суспензії (а) та дифрактограми (б)

продуктів взаємодії в модельних системах через 2 доби:

1 – Ca(OH)₂:ВМК (1:1); 2 – Ca(OH)₂: ВМК:Na₂SO₄ (1:1:0,5)

Дані рентгенофазового аналізу показали, що в системі Ca(OH)₂:ВМК (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 Ca(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. 4.7, 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 Ca(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 2CaO·Al₂O₃·SiO₂·8H₂O (d/n = 1,250; 0,418; 0,285 нм).

Необхідні властивості цементних систем, зокрема рання міцність та висока стандартна міцність визначаються шляхом контролю формування еtringіту. Кристали еtringіту спричиняють руйнування колоїдного шару на поверхні зерен портландцементу, створюючи умови для протікання

подальшої гідратації. Катіони натрію сприяють гідролізу аліту, а ультра- та нанодисперсні частинки додаткових цементуючих матеріалів стимулюють процеси зародкоутворення в поровому просторі, що сприяє прискоренню пуцоланових реакцій з утворенням CSH-фаз волокнистого габітусу в неклінкерній частині цементуючої матриці [113, 145, 156, 268].

Результати рентгенофазового аналізу наномодифікованої надшвидкотверднучої цементуючої системи свідчать про зростання інтенсивності ліній еtringіту та зниження ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що вказує на прискорення процесів структуроутворення та взаємодії в неклінкерній частині цементуючої системи (рис. 4.8, а).

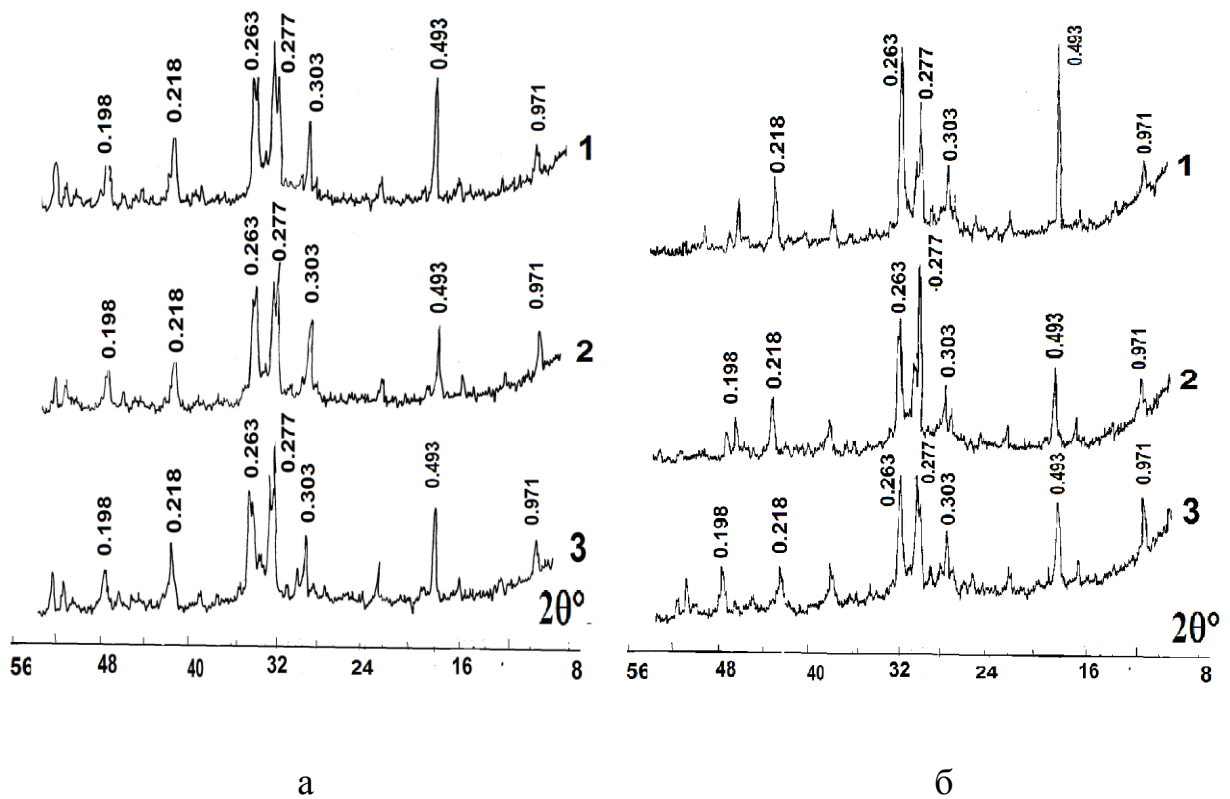
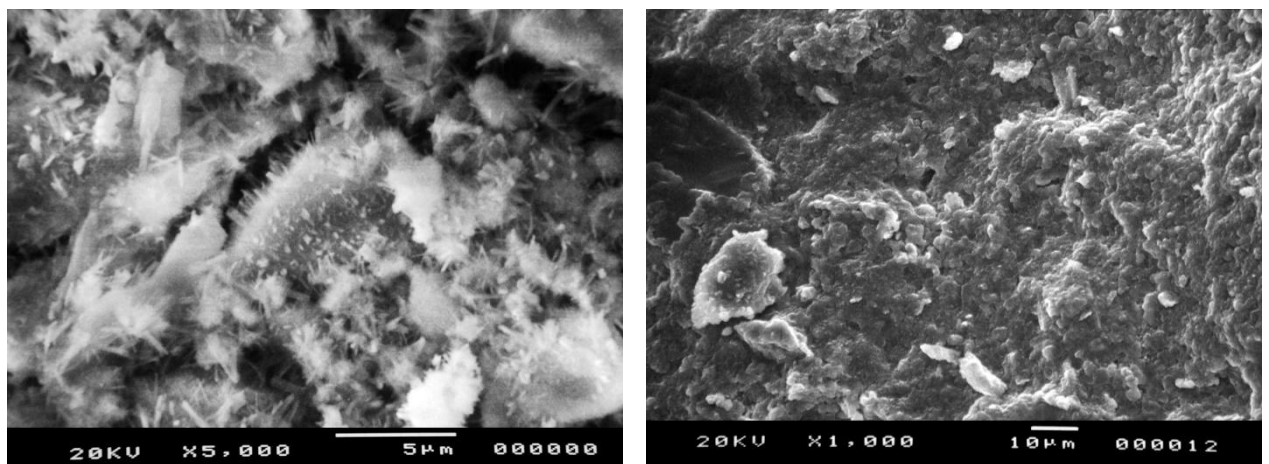


Рисунок 4.8 – Дифрактограми каменю через 24 год (а) і 28 діб (б) гідратації на основі: 1 – ПЦ I-500P-H; 2 – надшвидкотверднучої системи СЕМ II/A-Q; 3 – надшвидкотверднучої пластифікованої цементуючої системи СЕМ II/A-Q.

Через 28 діб тверднення наномодифікованої системи «портландцемент ПЦ I-500P-H – метакаолін – мікрокремнезем – аеросил – полікарбоксилатний суперпластифікатор – прискорювачі тверднення» зменшується інтенсивність

ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внаслідок його зв'язування активними Al_2O_3 та SiO_2 метаксаоліну і аеросилу з утворенням гексагональних гідроалюмінатів кальцію C_4AH_{13} ($d/n=0,810$; $0,395$ нм та ін.), еtringіту та гідросилікатів кальцію (рис. 4.8, б).

Ультра- та нанодисперсні мінеральні добавки сприяють утворенню AF_t - та CSH -фаз голчастого та волокнистого габітуса в неклінкерній частині цементуючої композиції в ранній період структуроутворення, в результаті чого прискорюються процеси синтезу ранньої міцності за рахунок явища самоармування на наноструктурному рівні (рис. 4.9, а). Через 28 діб тверднення мікроструктура каменю на основі СЕМ II/A-Q характеризується щільністю та однорідністю (рис. 4.9, б).



а

б

Рисунок 4.9 – Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q, гідратованої 1 добу (а) та 28 діб (б)

Отже, одержання високих показників міцності у ранньому та проектному віці наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем за нанотехнологіями «знизу–вверх» та «зверху–вниз» досягається в результаті сумісного впливу полікарбоксилатного суперпластифікатора, ультра- та нанодисперсних мінеральних компонентів на процеси гідратації мінералів портландцементного клінкеру і реакцій хімічної взаємодії

гідратних новоутворень з активними мінеральними добавками в неклінкерній частині цементуючих систем.

4.2. Надшвидкотверднучі портландцементні композиції з механо-хімічною активацією

З метою розроблення високофункціональних будівельних матеріалів з високою ранньою міцністю, перспективним методом є використання тонкомеленого цементу, виробництво якого ґрунтується на використанні нанотехнологічних методів «зверху–вниз». Розмелювання портландцементу здійснювали в кульовому і вібраційному млинах (механоактивація), а також у присутності поверхнево-активних речовин – ПАР (механо-хімічна активація). За результатами зміни питомої поверхні встановлено, що ступінь активації суттєвим чином залежить від типу помольного обладнання. Портландцемент загальнобудівельного призначення ПЦ І-500Р-Н з питомою поверхнею 315 м²/кг домелений у кульовому млині 0,5 год характеризується питомою поверхнею 330 м²/кг, через 1,5 год питома поверхня зростає до 370 м²/кг, а через 2 год домолу – до 410 м²/кг (рис. 4.10).

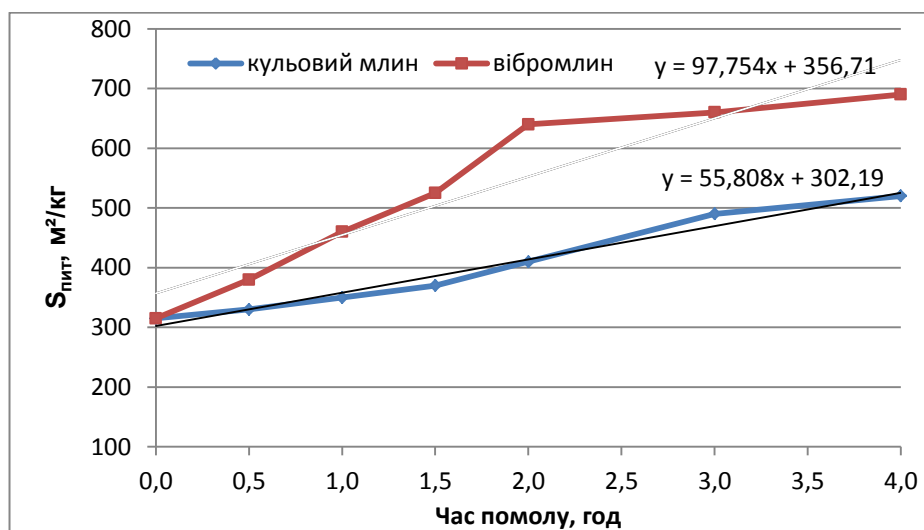


Рисунок 4.10 – Зміна питомої поверхні портландцементу залежно від часу помолу

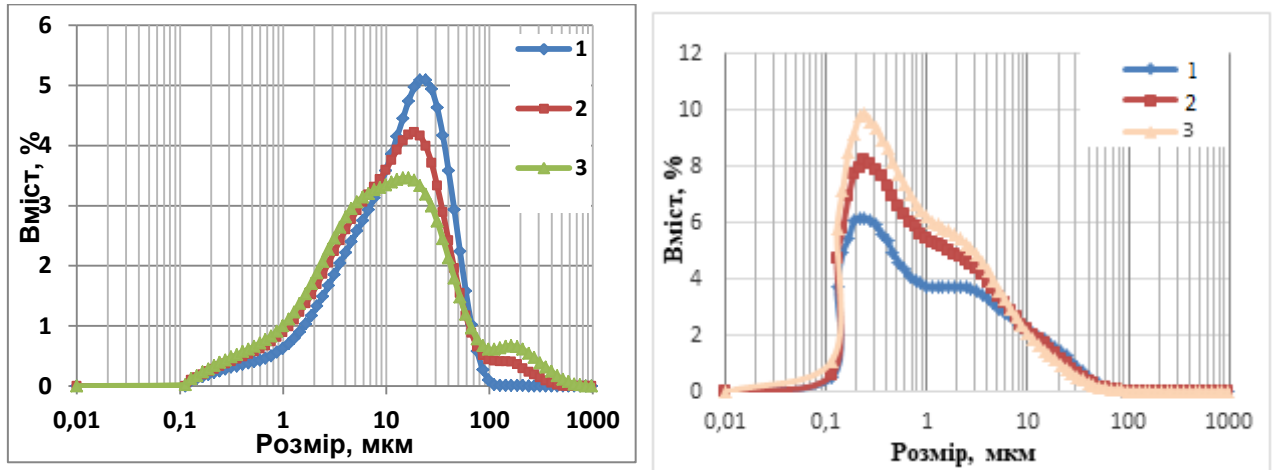
Як свідчать результати досліджень, досягнути питомої поверхні $520 \text{ м}^2/\text{кг}$ можна лише через 4 год домолу. Подальший домол у кульовому млині виявився недоцільним, так як проходить агрегація цементних частинок і збільшення питомої поверхні не спостерігається. Чисельні дослідження підтверджують, що при тонкому помолі явища налипання і агрегування можуть привести до припинення росту питомої поверхні або навіть до її зменшення [144, 157].

Для тонкого і надтонкого подрібнення застосовують вібрмлини, які характеризуються ударно-стираючою дією. Як свідчать результати досліджень домолу портландцементу ПЦ І-500Р-Н у вібрмліні, через 0,5 год домолу питома поверхня зростає до $380 \text{ м}^2/\text{кг}$, через 1,5 год – до $510 \text{ м}^2/\text{кг}$, а через дві години домолу вона становить $640 \text{ м}^2/\text{кг}$. Отже, домол портландцементу у вібрмлинах є одним із найбільш ефективних способів для більш повного використання потенційних можливостей портландцементів заводського помелу і розроблення швидкотверднучих та високоміцних портландцементів.

Даними гранулометричного аналізу встановлено, що вміст частинок ультрадисперсної фракції (менше 1 мкм) для ПЦ І-500Р-Н становить $5,78\%$, при цьому максимум диференційного коефіцієнта поверхневої активності ($K_d=5,19 \text{ мкм}^{-1}\text{об.}\%$) відповідає частинкам розміром $0,29 \text{ мкм}$. При механоактивації збільшується вміст ультрадисперсної фракції в 2 рази і максимум диференційного коефіцієнта поверхневої активності зростає до $K_d=8,21 \text{ мкм}^{-1}\text{об.}\%$ при питомій поверхні $510 \text{ м}^2/\text{кг}$ та до $K_d=9,86 \text{ мкм}^{-1}\text{об.}\%$ при питомій поверхні $640 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис. 4.11), що підтверджує зростання реакційно-хімічної активності відповідно високого рівня вільної поверхневої енергії.

Дослідженнями процесів раннього структуроутворення портландцементів при зміні питомої поверхні від 315 до $640 \text{ м}^2/\text{кг}$ встановлено скорочення термінів тужавіння (табл. 4.3). Так, портландцемент ПЦ І-500Р-Н ($S_{\text{пит}} = 315 \text{ м}^2/\text{кг}$) характеризується початком тужавіння 2 год

30 хв, кінцем – 4 год. При підвищенні питомої поверхні до 380 м²/кг початок тужавіння скоротився до 1 год 40 хв, а домол цементу до питомої поверхні 640 м²/кг – скорочує початок тужавіння до 30 хв. При цьому з підвищенням тонини помолу нормальна густина цементного тіста зростає від 30 до 33 %.



а

б

Рисунок 4.11 – Зміна диференційного розподілення частинок за розміром (а) та диференційного коефіцієнта поверхневої активності (б) для портландцементів з питомою поверхнею, м²/кг: 1 – 315; 2 – 510; 3 – 640

Таблиця 4.3

Вплив питомої поверхні портландцементу ПЦ І-500Р-Н на терміни тужавіння та нормальну густоту цементного тіста

| Питома поверхня, м ² /кг | НГТ | Терміни тужавіння год-хв | |
|---|------|-----------------------------|--------|
| | | початок | кінець |
| 315 | 0,30 | 2-30 | 4-00 |
| 380 | 0,30 | 1-40 | 3-40 |
| 460 | 0,31 | 1-00 | 3-00 |
| 510 | 0,32 | 0-40 | 2-40 |
| 640 | 0,33 | 0-30 | 2-10 |

Дослідження міцнісних характеристик цементного каменю вихідного та тонкомелених портландцементів (табл. 4.4) показали, що із збільшенням питомої поверхні різко зростає активність цементу, особливо в ранній період тверднення. Так, міцність цементного каменю через 12 год складає 7,0; 10,1; 12,5; та 13,7 МПа відповідно для питомої поверхні 380; 460; 510; та 640 м²/кг, тоді як для немеленого портландцементу 4,9 МПа. Звідси видно, що найбільш суттєвий приріст міцності досягається при збільшенні питомої поверхні портландцементу до 500 м²/кг. Аналогічна картина спостерігається через добу тверднення. У віці 28 діб міцність каменю на основі тонкомелених портландцементів зростає до 82,5–112,5 МПа. У подальші терміни тверднення спостерігається тенденція до приросту міцності як звичайного так і тонкомелених портландцементів. Так, міцність тонкомелених портландцементів у віці 180 діб зростає до 93,8–125,0 МПа, тоді як для звичайного портландцементу вона складає лише 87,5 МПа.

Таблиця 4.4

**Міцність цементного каменю на основі механоактивованих
портландцементів (тісто 1:0)**

| № з/п | S _{пит.} , м ² /кг | Границя міцності зразків на стиск, МПа, у віці, діб | | | | |
|-------|---|---|------|------|------|-------|
| | | 0,5 | 1 | 3 | 7 | 28 |
| 1 | 315 | 4,9 | 23,0 | 46,0 | 60,2 | 73,0 |
| 2 | 380 | 7,0 | 29,6 | 58,8 | 66,8 | 82,5 |
| 3 | 460 | 10,1 | 40,0 | 67,5 | 73,8 | 87,5 |
| 4 | 510 | 12,5 | 49,4 | 70,0 | 87,5 | 100,0 |
| 5 | 640 | 13,7 | 51,9 | 80,5 | 97,5 | 112,5 |

Оцінку впливу ступеня розмелювання на кінетику тверднення проводили за величиною енергії активації. Константа швидкості хімічної реакції залежить від температури та від величини енергії активації. При розмелюванні збільшується кількість активних центрів на поверхні цементу, які здатні знижувати енергетичний бар'єр, що полегшує взаємодію цементу з

водою. Залежність швидкості реакції від температури записується рівнянням Ареніуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (4.6)$$

k – константа швидкості;

k_0 – передекспоненціальний множник;

E – енергія активації;

R – універсальна газова стала.

При вираженні швидкості реакції через частку перетвореного об'єму рівняння набуває вигляду [97]:

$$\eta_{(\tau)} = \frac{v}{v_0} = 1 - \exp[-(e^{-E/RT})^n] \quad (4.7)$$

v – перетворений об'єм за час τ ;

v_0 – вихідний об'єм.

Авторами [97] одержано рівняння, що дозволяє оцінити енергію активації процесу тверднення портландцементу, в якому замість ступеня перетворення взято частку міцності, якої набуває портландцемент за час τ .

$$\ln[-\ln(1-R_{ct})] = n \ln k_0 + \frac{nE}{RT} + n \ln \tau, \quad (4.8)$$

R_{ct} – частка міцності при стиску;

n – порядок реакції.

З метою визначення вказаних показників рівняння (4.8) приводиться до рівняння прямої, приймаючи, що

$$y = \ln[-\ln(1-R_{ct})], \quad a = n \ln k_0 + \frac{nE}{RT}, \quad b = n, \quad x = \ln \tau,$$

графічно визначається n , після чого графічно знаходяться значення E і k_0 при $y = \ln[-\ln(1-R_{ct})]$, $x = 1/T$, $a = n \ln k_0$, $b = \frac{nE}{RT}$, $\ln \tau = 0$. Одержані результати представлені в табл. 4.5.

Згідно з експериментальними даними показників міцності дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:2) на основі механоактивованих портландцементів з різною питомою поверхнею, що тверднули в нормальних

умовах, при $+5^{\circ}\text{C}$ і -10°C розраховували частку міцності у відповідному віці від міцності у віці 360 діб. З даних табл. 4.5 видно, що зростання ступеня розмелення призводить до зменшення енергії активації в 1,3-2,0 рази, що зумовлено швидким утворенням гідратних фаз на ранніх стадіях гідратації, які формують структуру і міцність цементного каменю.

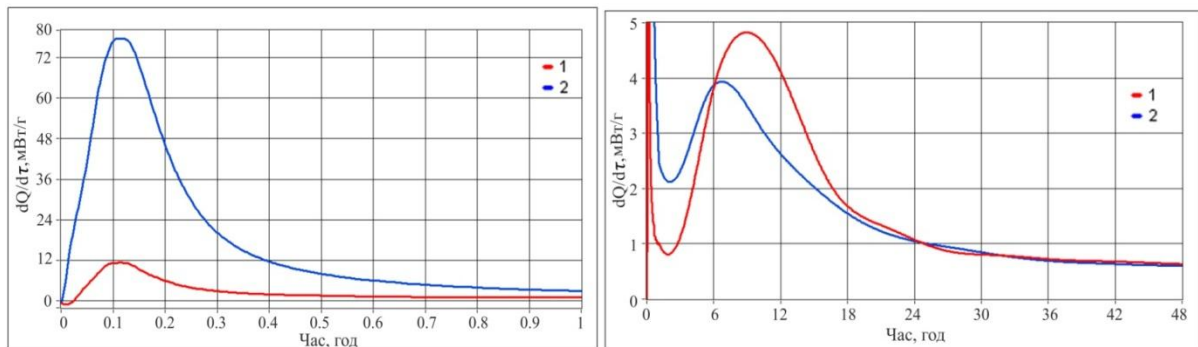
Таблиця 4.5

Параметри кінетики тверднення модифікованих портландцементів

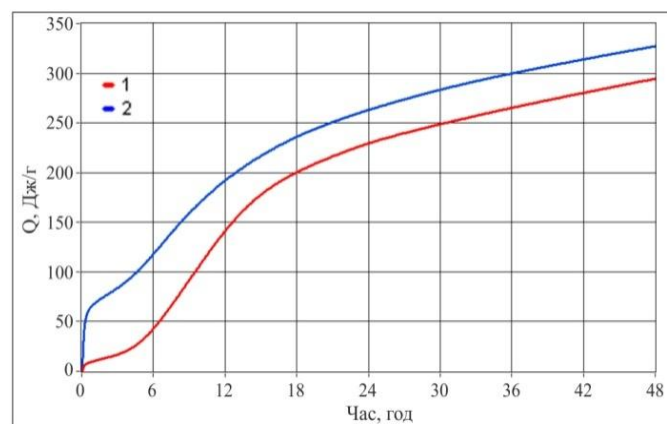
| Питома поверхня цементу, м ² /кг | Частка границі міцності при стиску від міцності через 360 діб, %, у віці, діб, при температурі | | | | | | | | | E _a , кДж/моль | k ₀ , с ⁻¹ |
|--|---|------|------|------|------|------|-------|-----|------|------------------------------|-------------------------------------|
| | +20°C | | | +5°C | | | -10°C | | | | |
| | 2 | 7 | 28 | 2 | 7 | 28 | 2 | 7 | 28 | | |
| 315 | 15,6 | 43,1 | 75,2 | 4,6 | 26,6 | 65,7 | 0,5 | 1,5 | 5,9 | 80,1 | 9,42 |
| 510 | 28,1 | 54,6 | 86,5 | 5,1 | 29,4 | 70,2 | 1,3 | 4,8 | 18,6 | 74,3 | 8,46 |
| 640 | 31,5 | 60,9 | 90,3 | 6,8 | 32,6 | 74,4 | 1,9 | 5,0 | 19,5 | 56,8 | 7,12 |

При дослідженні гідратаційних процесів портландцементу доцільним є використання мікрокалориметрії [152, 153]. З точки зору термокінетики, процес гідратації портландцементу супроводжується тепловим ефектом, величина якого характеризує інтенсивність взаємодії клінкерних мінералів з водою. Значне тепловиділення спостерігається на ранніх етапах, потім цей процес сповільнюється і характеризується наявністю двох максимумів швидкості тепловиділення, які розділені індукційним періодом. Поява першого екзоэффекту обумовлена явищами змочування дисперсії в'язучого водою, другого – формуванням новоутворень, переходами первинних термодинамічно нестійких новоутворень. Одержані дані представлені у вигляді диференціальних залежностей швидкості тепловиділення від часу – $dQ/d\tau=f(\tau)$ та в інтегральній формі залежності тепловиділення від часу – $Q=f(\tau)$. Результати калориметричного вивчення зразків неактивованого та механоактивованого портландцементів представлені на рис. 4.12.

На кривих швидкості тепловиділення портландцементів проявляються два максимуми, які розділені індукційним періодом. При твердненні звичайного портландцементу перший екзоефект спостерігається через 6 хв і досягає 11,6 МВт/г. Другий екзоефект 4,8 МВт/г наступає через 9,2 год. Повнота тепловиділення за 24 год становить 229 Дж/г, за 48 год – 294 Дж/г. При гідратації механоактивованого портландцементу показники швидкості та повноти тепловиділення зростають, при цьому знижується тривалість індукційного періоду. Так, перший екзоефект проявляється через 6 хв і досягає 77,7 МВт/г. Другий екзоефект – 3,9 МВт/г спостерігається через 6,7 год. Підвищення значень теплоти гідратації до 24 год (262 Дж/г) та до 48 год (326 Дж/г) свідчить про більш повне проходження гідратаційних процесів та їх інтенсифікування з швидким утворенням складних гідратів типу еtringіту і підвищенням вмісту C-S-H фаз.



а



б

Рисунок 4.12 – Термокінетичні залежності $dQ/d\tau = f(\tau)$ (а) та $Q = f(\tau)$ (б) портландцементів ПЦ І-500Р-Н: 1 – $S_{\text{пит}} = 315 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $S_{\text{пит}} = 640 \text{ м}^2/\text{кг}$

Згідно термокінетичних кривих високорухливих портландцементних систем ($B/C=0,6$) на основі портландцементу ПЦ I-500P-H неактивованого та активованого до питомої поверхні $640 \text{ м}^2/\text{кг}$ встановлено, що в розбавлених системах досягнення температурного максимуму сповільнюється на 3 год і максимум температури знижується на $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t_{\text{max}}=76^\circ\text{C}$) порівняно з портландцементною системою з водопотребою, що відповідає нормальній густоті ($HGT=0,3$) (рис. 4.13). Механоактивація портландцементу забезпечує високий ступінь вільної поверхневої енергії, що реалізується в хімічних перетвореннях. При цьому досягнення температурного максимуму прискорюється на 5 год, а максимум температури становить $87 \text{ }^\circ\text{C}$.

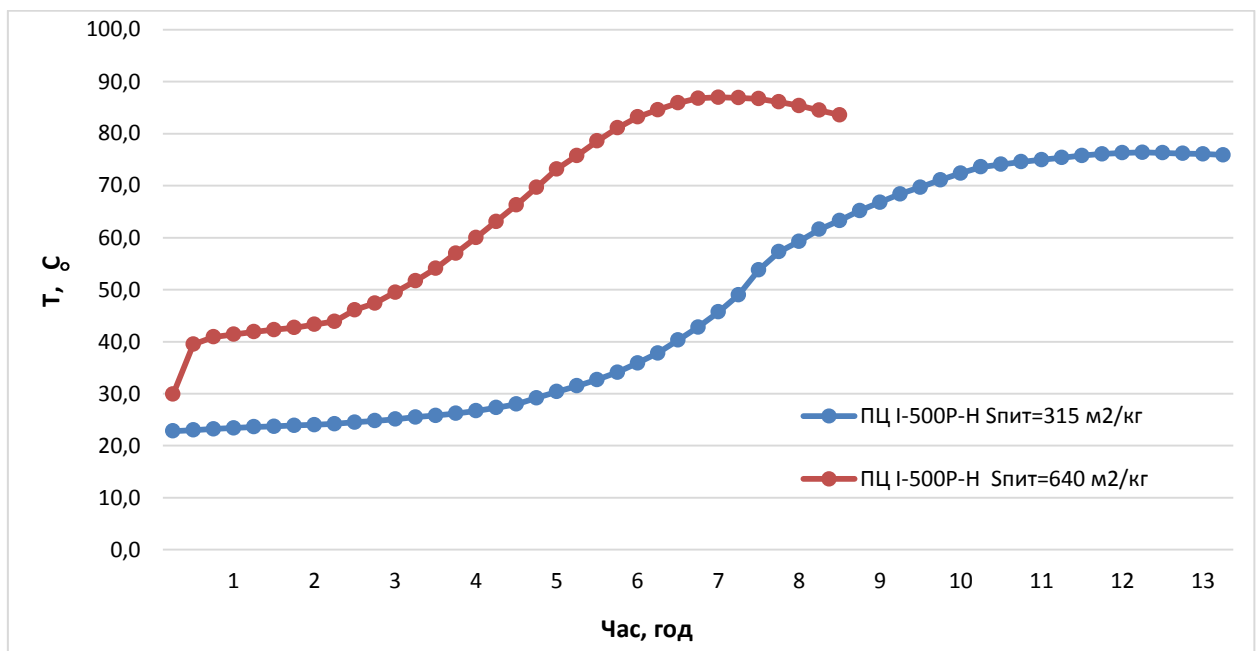


Рисунок 4.13 – Зміна температури при твердненні портландцементів ($B/C=0,6$)

Результати фізико-механічних випробувань тонкомеленого портландцементу з питомою поверхнею $640 \text{ м}^2/\text{кг}$ згідно ДСТУ Б В 2.7-187-2009 свідчать про суттєве прискорення набору міцності у ранній період порівняно з портландцементом заводського помолу (табл. 4.6). Міцність тонкомеленого портландцементу через 12 год тверднення зростає в 3,2 рази

порівняно з портландцементом з питомою поверхнею 315 м²/кг. Через 28 діб активність домеленого портландцементу вища на 16% порівняно з цементом заводського помолу і становить 58 МПа. Питома міцність тонкомеленого портландцементу через 1 добу становить $R_{c1}/R_{c28}=0,35$, а через 2 доби – $R_{c2}/R_{c28}=0,52$, що задовольняє вимоги щодо швидкотверднучих в'язучих.

Таблиця 4.6

**Вплив механічної активації на міцність портландцементів
(ДСТУ Б В 2.7-187-2009)**

| S _{пит.} , м ² /кг | В/Ц | РК, мм | Границя міцності зразків на стиск, МПа, у віці | | | | | | |
|---|------|-----------|--|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | | | 6 год | 12 год | 18 год | 24 год | 2 доби | 7 діб | 28 діб |
| 315 | 0,39 | 110 | 0,0 | 3,6 | 9,7 | 13,8 | 21,6 | 26,5 | 50,4 |
| 640 | 0,40 | 108 | 2,7 | 11,5 | 18,1 | 20,4 | 30,1 | 39,2 | 58,0 |

В той же час, портландцементи з високою питомою поверхнею характеризуються підвищеною водопотребою та прискореними термінами тужавіння. У зв'язку з цим, напрямком підвищення ефективності таких цементів є використання суперпластифікаторів. При цьому хімічні модифікатори можна вводити як на стадії одержання цементу при розмелюванні (механо-хімічна активація), так і з водою замішування [8, 28, 39, 69, 71, 96, 144].

Дослідженнями питомої поверхні портландцементу з механо-хімічною активацією в присутності ПАР на основі сульфонафтальінформальдегідів (СНФ) встановлено її зростання до 590–670 м²/кг. Дрібнозернисті бетонні суміші (Ц:П=1:2) на основі модифікованого портландцементу, характеризуються нижчим водоцементним відношенням (В/Ц=0,3-0,28) порівняно з бездобавочним (В/Ц=0,44) із забезпеченням водоредукуючого ефекту $\Delta В/Ц=23-28\%$ (табл. 4.7). Слід відзначити значне підвищення як ранньої міцності, так і міцності через 28 діб дрібнозернистих бетонів. Так, дрібнозернисті бетони

основі модифікованого портландцементу характеризуються технологічним ефектом через 2 доби ($\Delta R_{ct2}=111-170\%$) та через 28 діб ($\Delta R_{ct28}=7-32\%$) із забезпеченням показників питомої міцності $R_{c2}/R_{c28}=0,39-0,41$, що не задовольняє вимоги швидкотверднучих в'язучих і спричинене гальмуванням раннього структуроутворення адсорбційними шарами поверхнево-активних речовин, які адсорбуються на активних центрах при розмелюванні.

Таблиця 4.7

**Вплив механо-хімічної активації на міцність
портландцементу ПЦ І-500Р-Н
(Ц:П=1:2)**

| Добавка, мас. % | Спит, м ² /кг | РК, мм | В/Ц | Границя міцності на стиск у віці, діб | | |
|--------------------|-----------------------------|-----------|------|---------------------------------------|------|------|
| | | | | 2 | 7 | 28 |
| б/д | 315 | 114 | 0,39 | 10,2 | 23,4 | 46,2 |
| 1,5 % СНФ | 590 | 112 | 0,30 | 25,2 | 38,7 | 63,9 |
| 1,5 % СНФ | 670 | 107 | 0,28 | 27,5 | 44,5 | 67,8 |

Дослідження властивостей тонкомелених портландцементів свідчать, що забезпечення високих показників міцності в початкові терміни тверднення досягається при введенні високоефективного полікарбоксилатного суперпластифікатора (табл. 4.8). Добавка полікарбоксилату дозволяє нівелювати підвищену водопотребу тонкомеленого портландцементу для досягнення необхідної рухливості. За рахунок водоредукуючого ефекту пластифікуючої добавки ($\Delta В/Ц=1,8-19,7\%$) та підвищеної питомої поверхні портландцементу (640 м²/кг) досягається суттєве прискорення раннього структуроутворення тонкомелених композицій при різній рухливості систем. Для модифікованих композицій при рухливості РК=110 мм показник питомої міцності становить $R_{c2}/R_{c28}=0,77$; при зростанні рухливості до РК=130 мм даний показник відповідає значенню $R_{c2}/R_{c28}=0,78$. Високорухливі тонкомелені модифіковані

системи (РК=180 мм) характеризуються питомою міцністю $R_{c2}/R_{c28}=0,74$. За швидкістю набору ранньої міцності та показниками міцності через 28 діб тонкомелені модифіковані композиції відносяться до надшвидкотверднучих високоміцних.

Таблиця 4.8

**Міцність композицій на основі тонкомеленого
портландцементу ПЦ І-500Р-Н
(Ц:П=1:3, П - жовківський)**

| Цемент | В/Ц | РК, мм | Міцність при стиску, МПа, у віці | | | | | |
|-------------------------------------|------|-----------|----------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | | | 16 год | 20 год | 24 год | 2 доби | 7 діб | 28 діб |
| ПЦ І-500Р | 0,39 | 110 | 9,6 | 16,2 | 18,6 | 22,8 | 29,8 | 45,8 |
| ПЦ І-500Р _{акт} | 0,44 | 110 | 18,0 | 22,6 | 24,6 | 34,8 | 45,8 | 49,0 |
| ПЦ І-500Р _{акт} +1% РСЕ | 0,36 | 110 | 27,6 | 40,8 | 45,6 | 49,8 | 56,4 | 64,4 |
| ПЦ І-500Р _{акт} | 0,46 | 130 | 17,0 | 18,4 | 22,2 | 30,9 | 43,2 | 48,1 |
| ПЦ І-500Р _{акт} +1% РСЕ | 0,37 | 130 | 22,8 | 28,8 | 35,8 | 46,3 | 54,9 | 61,4 |
| ПЦ І-500Р | 0,46 | 180 | 6,9 | 11,6 | 15,2 | 18,7 | 22,5 | 37,8 |
| ПЦ І-500Р _{акт} | 0,54 | 185 | 13,8 | 16,8 | 20,4 | 28,6 | 40,2 | 47,0 |
| ПЦ І-500Р _{акт} +1% РСЕ | 0,44 | 180 | 20,6 | 26,6 | 30,4 | 44,0 | 52,4 | 59,6 |

Слід відзначити, що тонкомелені портландцементи характеризуються рядом суттєвих недоліків, зокрема підвищеною водопотребою, прискореними термінами тужавіння та при підвищеній рухливості не забезпечують досягнення необхідних темпів тверднення. Тому при виготовленні висотехнологічних цементуючих композицій доцільно використовувати високоефективні полікарбоксилатні суперпластифікатори.

4.3. Портландцементні системи, модифіковані вуглецевими нанотрубками

Одними з найпоширеніших нанодобавок до портландцементних систем для регулювання процесів структуроутворення на нанорівні є багат шарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Однак, їхні розміри, а також незначна кількість по відношенню до об'єму цементного каменю викликають певні труднощі щодо їх рівномірного розподілення. Існують різні способи введення нанотрубок в склад цементних композитів, при цьому найчастіше вони вводяться з водою замішування [40, 44, 70, 263]. У зв'язку з цим, для рівномірного розподілення окремих нанотрубок в об'ємі цементної системи необхідно одержати однорідні суспензії на основі ВНТ. Дослідженнями суспензій ВНТ (0,4 г/л і 1 г/л), одержаних у високошвидкісному змішувачі HOMOGENIZER MPW-302, встановлено, що такі ліофобні дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем є термодинамічно нестійкими і характеризуються високими значеннями поверхневої енергії на межі розділу фаз. Це спричиняє коагуляцію, флокуляцію ВНТ з утворенням агрегатів, забезпечуючи перехід у більш енергетично вигідний стан та втрату седиментаційної стійкості, що робить непридатними такі суспензії для використання в умовах будівельного майданчика.

З метою стабілізації суспензій вуглецевих нанотрубок використовували поверхнево-активні речовини на основі полікарбоксилатів. У водному середовищі-носії вони представлені гідрофільними напівколоїдами, що характеризуються високими механічними властивостями адсорбційних шарів. Частинки полікарбоксилатів здатні оточувати окремі нанотрубки, утворюючи міцели. При цьому, маючи неполярні і полярні частинки РСЕ, ліофілізують поверхню ВНТ, адсорбуються на ній, сприяють зменшенню поверхневого натягу і можуть утворювати сольватний (адсорбційно-сольватний фактор агрегативної стійкості) або подвійний електричний (електростатичний фактор агрегативної стійкості) шар.

Вуглецеві нанотрубки вводили у кількості 0,02, 0,05 мас.% від маси цементу та готували дисперсії з суперпластифікатором у високошвидкісному змішувачі, що забезпечує рівномірне розподілення наночастинок у системі. Однак слід відзначити, що такі суспензії втрачали стійкість через 30–45 хв, що вимагає більш інтенсивних способів диспергування, зокрема використання ультразвукового методу [40, 147].

Іншим способом ведення нанорозмірних компонентів є приготування так званих преміксів [80]. У роботі премікси одержували на шляхом змішування ультрадисперсних мінеральних добавок (активована зола-винесення - ЗВ, метакаолін – ВМК, мікрокремнезем – МК) з ВНТ у високошвидкісному змішувачі. Стабілізовані суспензії та премікси використовували для приготування цементного тіста з підвищеною рухливістю (рис. 4.14). Введення до складу портландцементу стабілізованих ВНТ у початковий момент сприяє підвищенню рухливості цементного тіста.

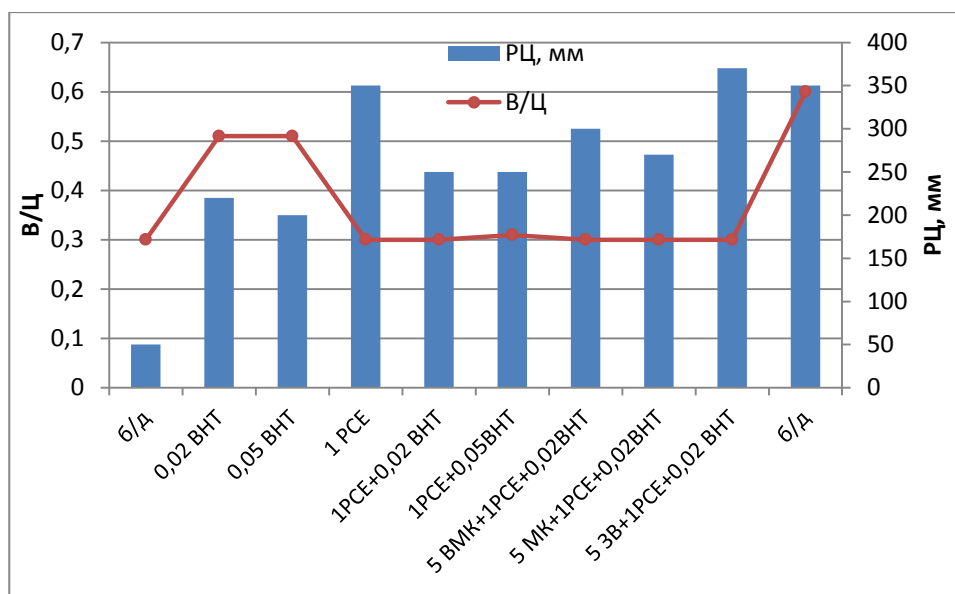


Рисунок 4.14 – Вплив наномодифікаторів на рухливість цементного тіста

Довголанцюгові ПАР своєю неполярною частиною адсорбуються на поверхні ВНТ, а їх полярна аніонна частина повернена в сторону води, за рахунок цього частинка ВНТ заряджається негативно, що призводить до їх взаємного відштовхування та зростання рухливості. При цьому ізорухливі суміші (РЦ=200–250 мм) одержуються при зниженні водопотреби на 41,2%.

За рахунок оптимального гранулометричного складу портландцементних систем при введенні преміксів на основі добавок ВМК та МК рухливість тіста зростає до 270–300 мм, та до 370 мм при використанні ЗВ, що зумовлено ефектом роликотидшипника. Слід відзначити, що для забезпечення підвищеної рухливості цементного тіста без добавок (РЦ=350 мм) необхідно збільшити водоцементне відношення до 0,60; що призводить до розшарування системи.

Результатами визначення умовної в'язкості суспензій (час розтікання тіста з циліндра Суттарда до розливу 250 мм) встановлено, що умовна в'язкість систем, модифікованих вуглецевими нанотрубками та полікарбоксилатним суперпластифікатором різко зростає до 20–21 с (рис. 4.15). Оптимальні значення співвідношення рухливості та в'язкості забезпечуються в системах „ПЦ I-500P – ультрадисперсна мінеральна добавка – РСЕ – ВНТ” (РЦ=270-300 мм, умовна в'язкість $\tau=7-11$ с). Слід відзначити, що з часом високорухливі цементні системи, модифіковані добавками РСЕ+ВНТ, характеризуються водовідділенням – 2,1%, у той час як системи, модифіковані преміксами, залишаються стабільними в часі.

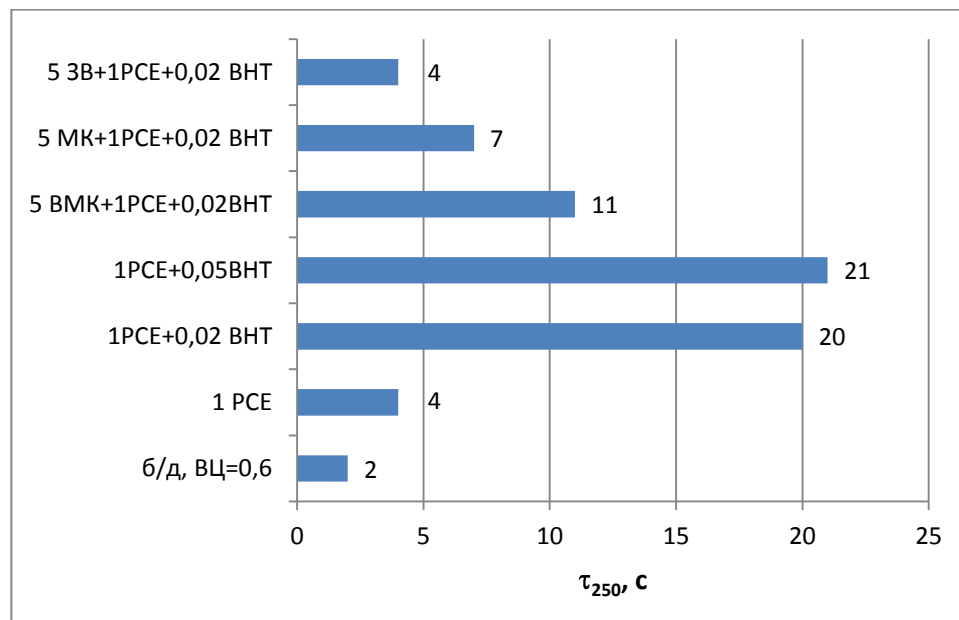
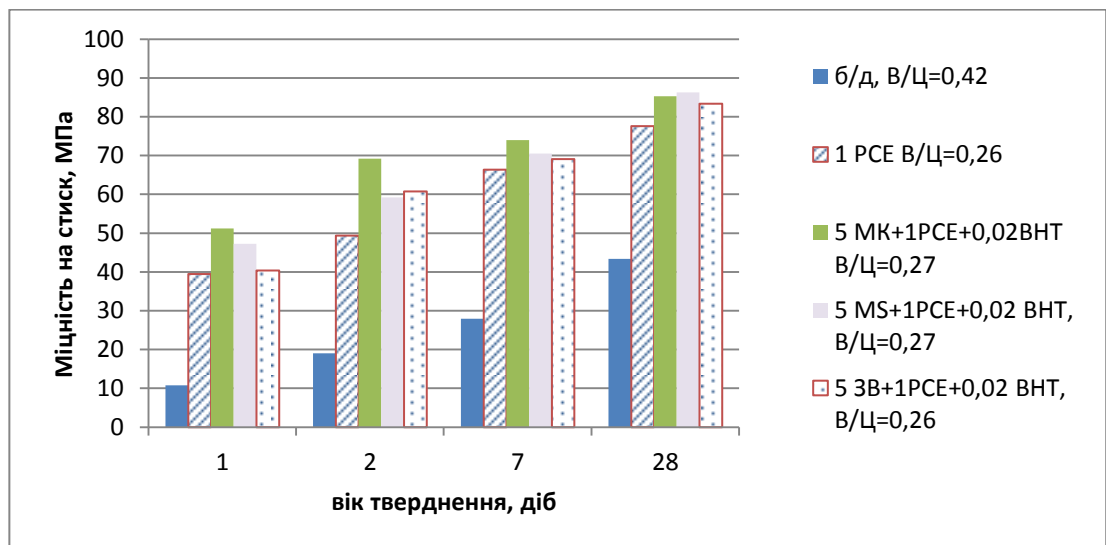
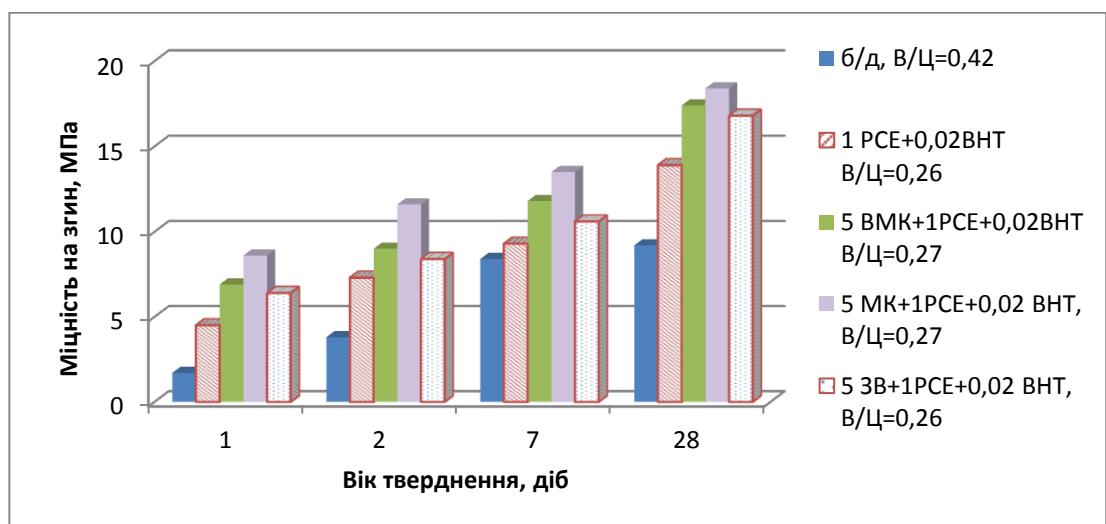


Рисунок 4.15 – Вплив наномодифікаторів на умовну в'язкість цементного тіста

Результатами досліджень міцності цементного каменю з високорухливих систем (РЦ=150–160 мм) підтверджено зростання міцності як та стиск, так і на згин у всі терміни тверднення при введенні преміксів, порівняно з введенням суспензії ВНТ (рис. 4.16). При цьому найвищими міцнісними показниками характеризується портландцементна система, модифікована добавкою МК+PCE+ВНТ. Міцність на стиск такої композиції через 2 доби становить 65,2 МПа, через 28 діб – 86,3 МПа при відповідних значеннях міцності на згин – 11,6 та 18,4 МПа.



а



б

Рисунок 4.16 – Міцність на стиск (а) та згин (б) портландцементних систем, модифікованих вуглецевими нанотрубками

Результати випробувань портландцементних композицій, модифікованих МК+PCE+ВНТ, згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 вказують, що міцнісні показники композицій зростають як в ранній період тверднення, так і через 28 діб порівняно з ПЦ І-500Р-Н. Слід відзначити, що через 1–2 доби тверднення міцність наномодифікованої системи з високорухливої суміші (В/Ц=0,5; РК=300 мм) дещо перевищує міцність портландцементу ПЦ І-500Р (В/Ц=0,5; РК=180 мм) і зростає в 1,8–1,9 рази при забезпеченні водоредукуючого ефекту (Δ В/Ц=30%, РК=185 мм). Поєднання мікрокремнезему, вуглецевих нанотрубок та полікарбоксилатного суперпластифікатора супроводжується позитивною динамікою набору міцності портландцементних композицій через 28 діб з досягненням показників міцності 59,2 МПа (при В/Ц=0,5) та 69,4 МПа (при В/Ц=0,35). Питома міцність при цьому становить $R_{c2}/R_{c28}=0,53$ та $R_{c2}/R_{c28}=0,71$ відповідно.

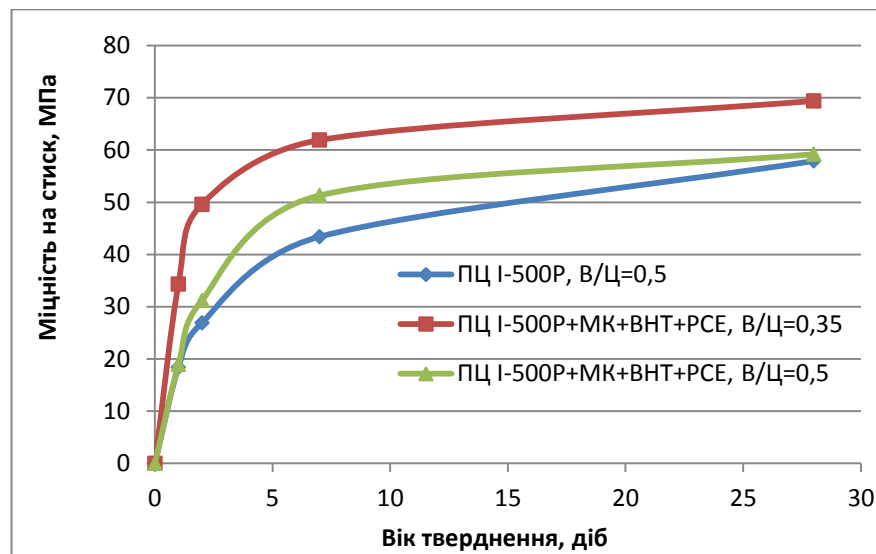


Рисунок 4. 17 – Міцність портландцементних композицій, модифікованих ВНТ

Характеристики цементного тіста і фізико-механічні властивості затверділого цементного каменю залежать від його структури, що формується при гідратації, і визначається кількістю і видом утворених кристалогідратів, а також розміром і об'ємом пор. Згідно з даними

рентгенофазового аналізу портландцементного каменю (рис. 4.18) наномодифікування ВНТ не змінює фазового складу продуктів гідратації, які представлені гідроксидом кальцію ($d/n=0,497; 0,263; 0,193; 0,179$ нм) та еtringітом ($d/n = 0,973; 0,561; 0,388; 0,348; 0,256$ нм). Слід відзначити підвищення ступеня гідратації основних клінкерних мінералів у присутності ВНТ. Так, ступінь гідратації наномодифікованої портландцементної системи, що містить ВНТ+ РСЕ, через 1 добу становить 55,1%, тоді як ПЦ І-500Р – 51,0%. Наночастинки ВНТ інертні по відношенню до портландцементу виступають в цементному композиті як центри напрямленої кристалізації, утворюючи пружну сітку в об'ємі тверднучої системи, сприяючи її самоармуванню кристалогідратами, що призводить до отримання міцного каркасу цементного каменю. Через 28 діб тверднення ступінь гідратації у всіх зразках становив 90–95%. При введенні в систему мікрокремнезему знижуються лінії $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що свідчить про його зв'язування в гідросилікати кальцію типу С-S-H(I).

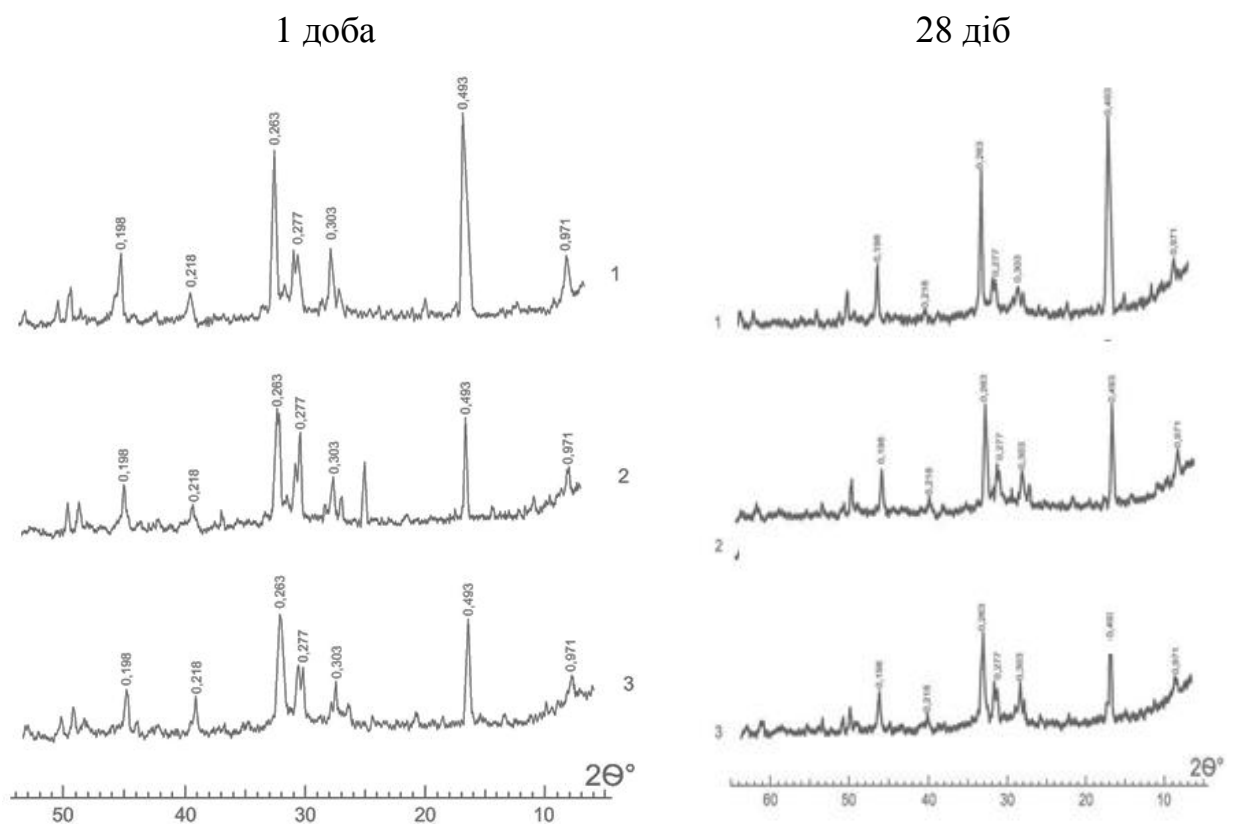


Рисунок 4.18 – Дифрактограми цементного каменю на основі ПЦ І-500Р-Н, модифікованого 1 – ВНТ; 2 – ВНТ + РСЕ; 3 – ВНТ + РСЕ + МК

Електронно-мікроскопічні дослідження зразків показали, що при введенні до складу цементу ВНТ у комплексі з суперпластифікаторами формування структури цементного каменю відбувається без утворення крупних портландитових шарів, характерних для структури портландцементу (рис. 4.19).

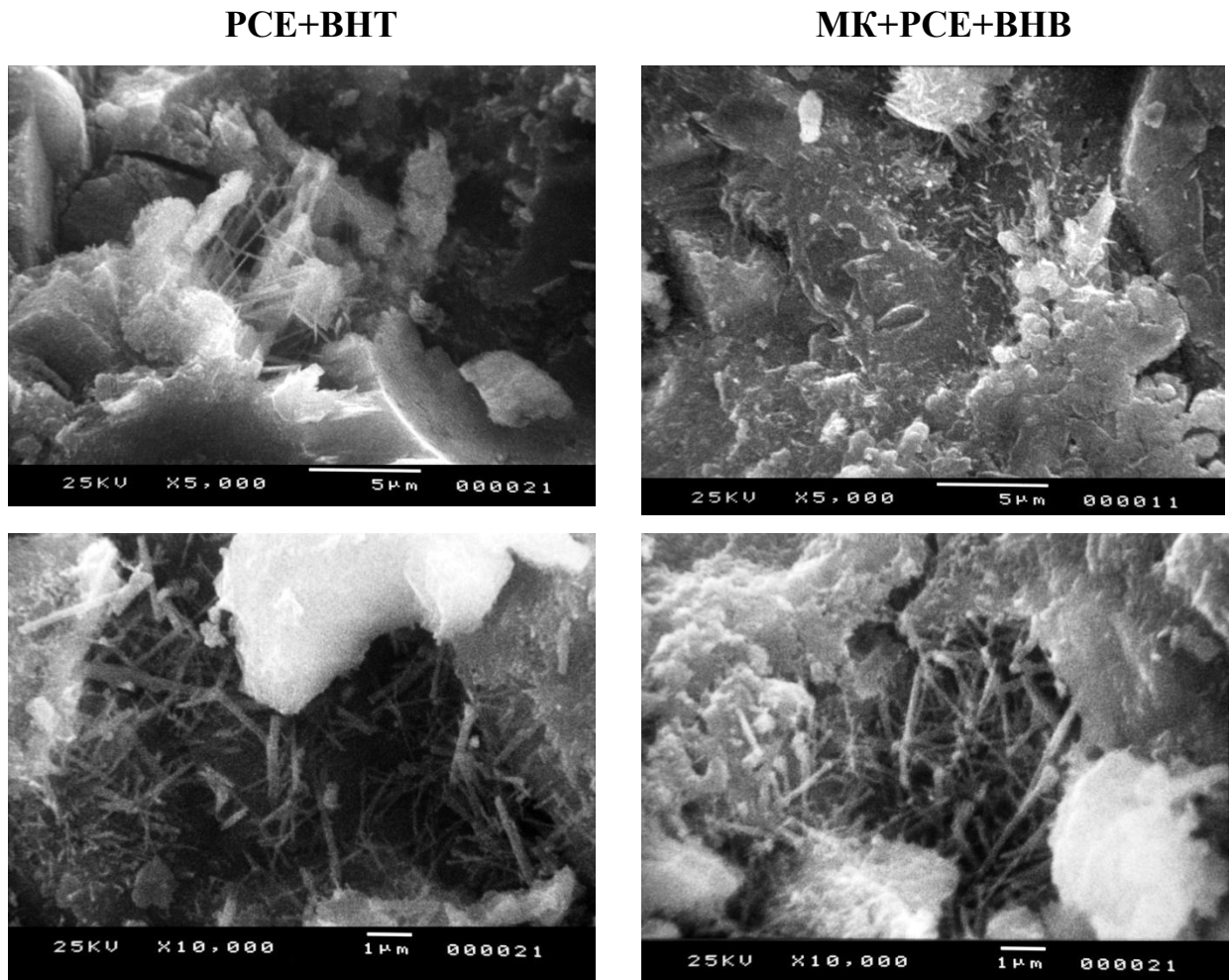


Рисунок 4.19 – Мікроструктура каменю, гідратованого 2 доби, на основі портландцементу, модифікованого вуглецевими нанотрубками

При введенні вуглецевих наночастинок відбувається структурна орієнтація кристалогідратних новоутворень цементної матриці. Структура цементного каменю представлена волокнистими гідросилікатами кальцію. Формування такої структури може бути обумовлено тим, що гідроксид кальцію, адсорбуючись на поверхні стабілізованих ВНТ не кристалізується в окремі портландитові блоки, а, взаємодіючи з кристалогідратами тверднучої

системи, зв'язується в гідросилікати кальцію, які зв'язують окремі фази в безперервну матрицю, що і обумовлює приріст міцності.

Отже, при використанні вуглецевих наномодифікаторів необхідно забезпечити одержання стійких суспензій, що потребує застосування спеціального обладнання. В той же час, введення ВНТ у вигляді преміксів дає змогу інтенсифікувати протікання процесу гідратації у ранні терміни, що призводить до утворення продуктів гідратації, які поступово заповнюють поровий простір тверднучої системи. У присутності стабілізованих вуглецевих нанотрубок відбувається заростання порового простору гідросилікатами, які ущільнюють систему та беруть активну участь в побудові просторового каркасу, армуючи його, що сприяє підвищенню фізико-механічних характеристик цементного каменю.

4.4. Суперпластифіковані швидкотверднучі портландцементні системи з органо-мінеральними добавками

Узагальнення результатів досліджень в області монолітного бетонування свідчить про необхідність використання суперпластифікованих цементуючих систем з високою ранньою міцністю для створення швидкотверднучих високофункціональних та самоущільнювальних бетонів на їх основі [20, 71, 194]. Направлене регулювання реологічних показників цементуючих систем та процесів їх раннього структуроутворення є обов'язковою умовою створення конструкційних матеріалів нового покоління із регламентованими будівельно-технічними властивостями.

З метою усунення негативних явищ у високорухливих портландцементних системах, а також зростання їх стійкості та швидкості тверднення розроблено та досліджено цементуючі системи „портландцемент – ультрадисперсні активні мінеральні добавки – мікронаповнювачі – комплексні хімічні добавки”. Модифікування

цементуючих систем проводили за допомогою добавок пластифікуючої (полікарбоксилатні суперпластифікатори) та прискорюючої дії (натрію роданід та тіосульфат – ТРН), в якості активної мінеральної добавки використано алюмінатно-сульфатну добавку (на основі метакаоліну, золи-винесення та гіпсу – АСД), як мікронаповнювач застосовували вапнякове борошно (ВБ) [55, 64, 68, 107–110].

Полікомпонентність цементуючих систем вимагає аналізу впливу зміни вмісту кожного компонента для встановлення раціональної величини з обмеженням негативного впливу при максимально можливому збереженні позитивного [18]. Факторами оптимізації вибрано кількість добавки АСД ($X_1=0; 5; 10$ мас.%) та вапнякового мікронаповнювача ($X_2=0; 5; 10$ мас.%) при стабілізованих значеннях витрати суперпластифікатора полікарбоксилатного типу (2 мас.%) та прискорювачів тверднення (1 мас.%). При зміні рецептурних рівнів вибраних факторів водовміст систем залишався постійним ($V/C=0,39$). Функціями відгуку прийнято розплив стандартного конуса (Y_1 , мм) та міцність на стиск цементуючих систем через 2, 7; 28 діб (Y_2-Y_4 , МПа) в нормальних умовах тверднення. Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту наведені в табл. 4.9.

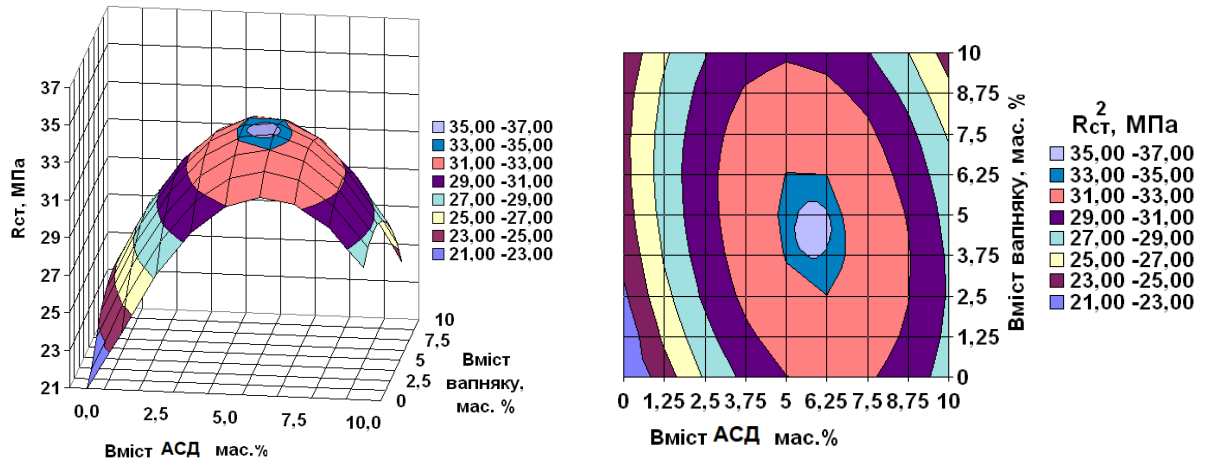
Проведеними дослідженнями встановлено, що розплив стандартного конуса цементуючих систем становить 250–270 мм ($V/C=0,39$), тобто розроблені цементуючі системи можна віднести до суперпластифікованих. Сумісне введення активних мінеральних добавок, мікронаповнювачів, суперпластифікатора та прискорювачів тверднення в межах рецептурного поля досліджень дозволяє підвищити міцність цементуючої системи на 20–40%. Разом з тим, введення максимальної кількості вапнякового борошна та добавки АСД до складу цементуючих систем негативно впливає на реологічні властивості та міцність у всі терміни тверднення. Моделі розподілу досліджуваних характеристик при варіюванні рівнів факторів наведені на рис. 4.20.

Таблиця 4.9

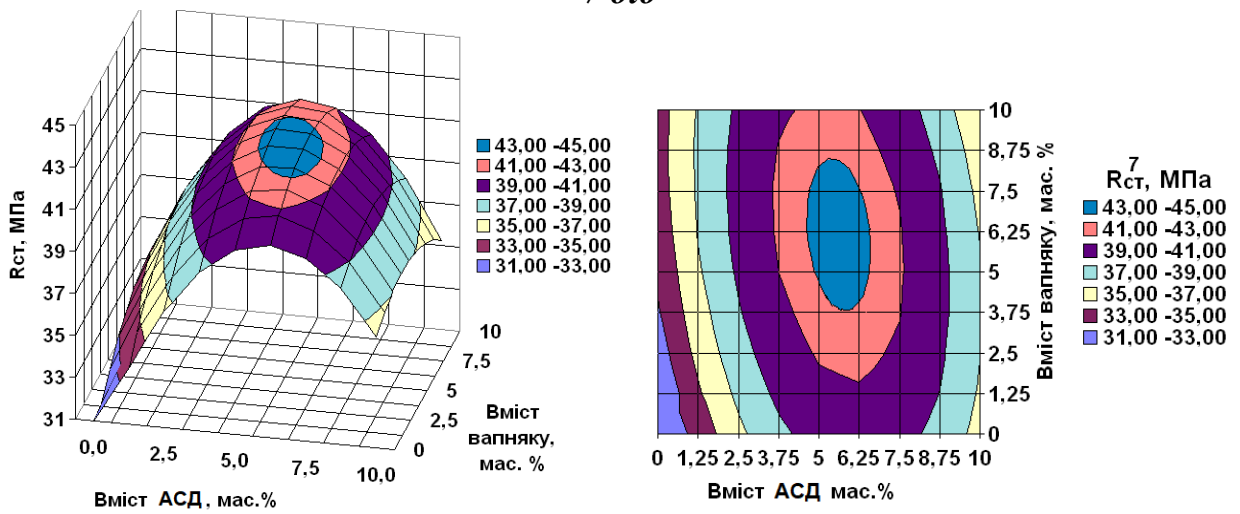
Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту (Ц:П=1:2, В/Ц=0,39)

| № п/п | Речовинний склад цементуючої системи, мас.% | | | | Матриця планування | | | | РК, мм | Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб | | | R_c^{28}/R_c^2 |
|----------|--|--------|-----|------|--------------------------------|----------------|----------------------------------|-----|-----------|---|------|------|------------------|
| | | | | | в нормалізова- них факторах | | в натуральних факторах, мас.% | | | 2 | 7 | 28 | |
| | Клінкер | Вапняк | АСД | Гіпс | X ₁ | X ₂ | Вапняк | АСД | | | | | |
| 1 | 95 | 0 | 0 | 5 | -1 | -1 | 0 | 0 | 260 | 21,0 | 31,8 | 54,3 | 0,39 |
| 2 | 90 | 0 | 5 | 5 | -1 | 0 | 0 | 5 | 270 | 28,3 | 35,6 | 61,7 | 0,46 |
| 3 | 85 | 0 | 10 | 5 | -1 | +1 | 0 | 10 | 265 | 29,7 | 38,7 | 66,4 | 0,45 |
| 4 | 90 | 5 | 0 | 5 | 0 | -1 | 5 | 0 | 270 | 23,1 | 32,6 | 59,4 | 0,39 |
| 5 | 85 | 10 | 0 | 5 | +1 | -1 | 10 | 0 | 265 | 23,6 | 33,1 | 60,0 | 0,39 |
| 6 | 80 | 10 | 5 | 5 | +1 | 0 | 10 | 5 | 270 | 30,1 | 42,8 | 66,9 | 0,45 |
| 7 | 85 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 | 5 | 5 | 275 | 36,5 | 44,6 | 70,7 | 0,52 |
| 8 | 80 | 5 | 10 | 5 | 0 | +1 | 5 | 10 | 255 | 26,1 | 35,2 | 60,5 | 0,43 |
| 9 | 75 | 10 | 10 | 5 | +1 | +1 | 10 | 10 | 250 | 24,7 | 34,8 | 60,4 | 0,41 |

2 доби



7 днів



28 днів

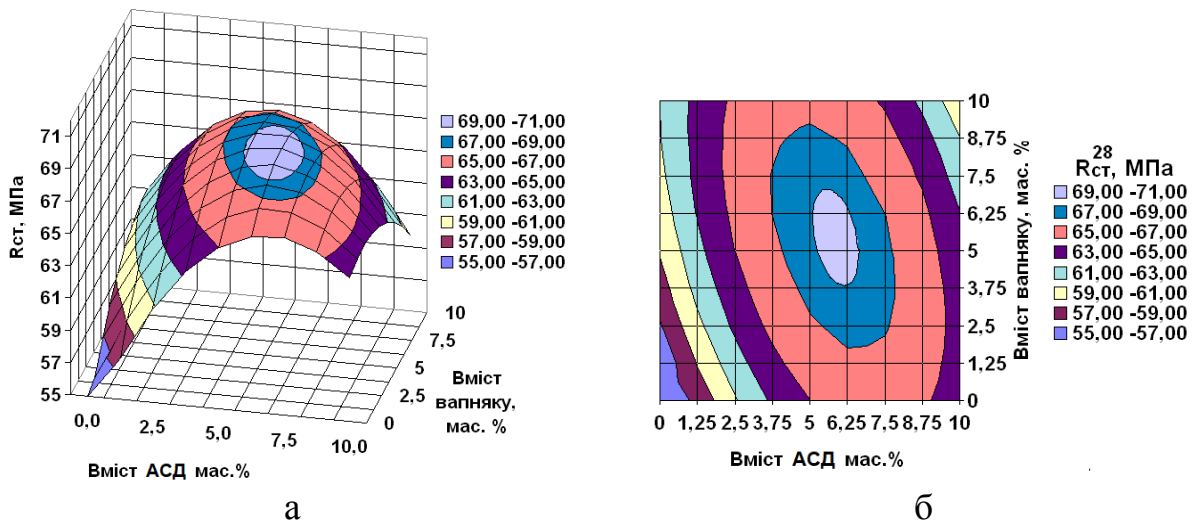


Рисунок 4.20 – Ізопараметричні поверхні (а) та діаграми (б) зміни границі міцності на стиск цементуючих систем через 2, 7 та 28 днів тверднення в нормальних умовах

Аналіз отриманих математичних залежностей, а також їх графічна інтерпретація дозволяють визначити оптимальний склад суперпластифікованої цементуючої системи, який забезпечує її високу рухливість та ранню міцність. Так, використання 5 мас.% вапнякового борошна та 5 мас.% добавки АСД забезпечує одержання екстремумів значень ранньої (36,5 МПа) та стандартної (70,7 МПа) міцностей, що дозволяє отримати швидкотверднучі ($R_c^2/R_c^{28} \geq 0,50$) та високоміцні в'язучі в умовах підвищеної рухливості системи ($RK=270$ мм).

При випробуванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 ($V/C=0,39$, $RK=115$ мм) наномодифікована цементуюча система „ПЦ І-500Р – добавка АСД – вапняковий мікронаповнювач – суперпластифікатор – прискорювачі тверднення” забезпечує вимоги щодо пластифікованих цементів згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010 ($V/C=0,39$, $RK \geq 135$ мм). В умовах підвищеної рухливості цементуючої системи (технологічний ефект) рання міцність зростає в 1,4 рази, а приріст міцності на стиск через 28 діб становить 12% (рис. 4.21, а). Суттєвий технічний ефект при використанні цементуючої системи забезпечує одержання високоміцного в'язучого ($R_c^{28}=72,5$ МПа). При зниженому водовмісті ($RK=115$ мм) міцність цементуючої системи на згин в усі терміни тверднення зростає в 1,3–1,6 рази порівняно з міцністю ПЦ І-500Р-Н (рис. 4.21, б).

При випробуванні цементуючих систем, що містять ПЦ І-500Р-Н, добавку АСД, вапняковий мікронаповнювач та полікарбоксилатний суперпластифікатор, солі натрію тіосульфату і роданіду згідно з EN 196 ($V/C=0,50$) встановлено зростання міцності через 2 доби на 43,9% порівняно з ПЦ І-500Р-Н. Міцність розроблених цементуючих систем на згин через 2 доби зростає на 14% порівняно з портландцементом ПЦ І-500Р-Н при забезпеченні пластифікуючого ефекту $\Delta RK=96,9\%$.

За рахунок зниження водовмісту від 0,50 до 0,41 ($RK=160$ – 165 мм) при випробуванні згідно з EN 196 досягається зростання стандартної міцності на стиск до 79,5 МПа. Технічний ефект при випробуванні рівнорухливих

цементуючої системи ($V/C=0,41$) та портландцементу ПЦ I-500P ($V/C=0,50$) становить $\Delta R_{28}=44\%$.

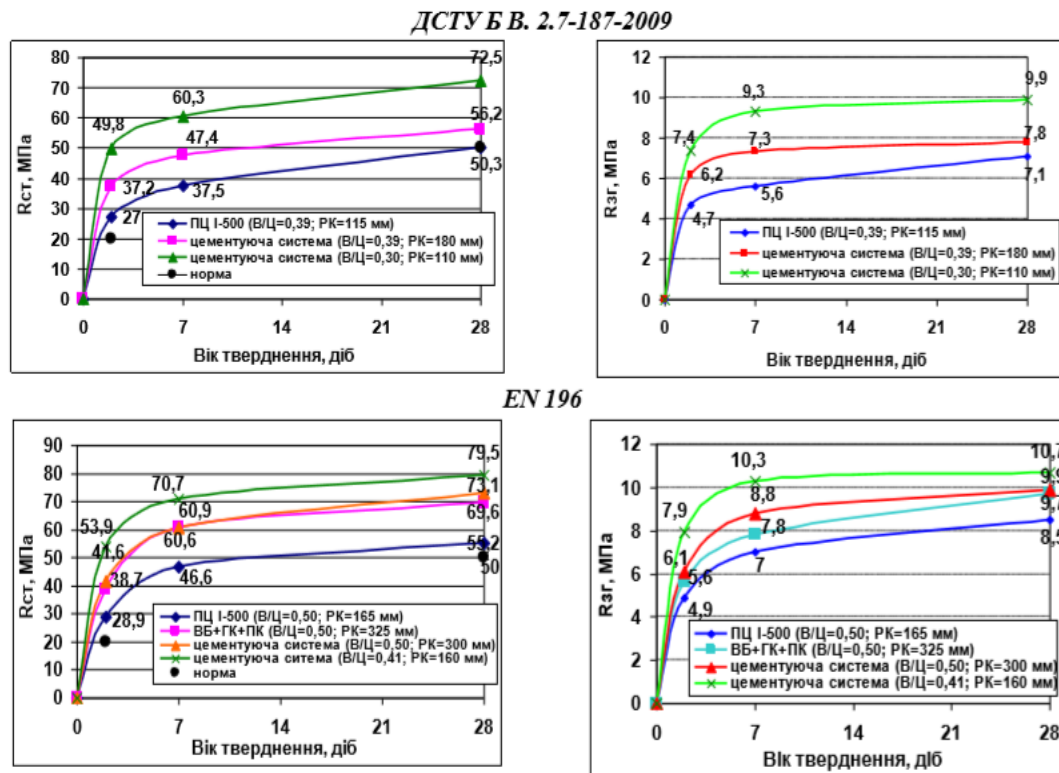


Рисунок 4.21 – Міцність на стиск (а) і згин (б) портландцементу ПЦ I-500P та цементуючих систем на його основі

За відношенням значень міцності на згин до показників міцності на стиск швидкозатвердуючої цементуючої системи розраховано коефіцієнт крихкості у різні періоди тверднення. Приріст міцності на згин відбувається повільніше порівняно з міцністю на стиск, тому коефіцієнти крихкості суперпластифікованих цементуючих систем при випробуванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 зменшуються з часом тверднення, однак через 28 діб тверднення їх значення перевищують 0,125, що дозволяє класифікувати цементуючі системи як не крижкі.

При дослідженні особливостей структуроутворення суперпластифікованої надшвидкозатвердуючої цементуючої системи методом рентгенофазового аналізу встановлено, що інтенсивність ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується внаслідок його зв'язування 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. 4.22). Через 28 діб тверднення цементуючої системи з вапняковим борошном спостерігаються лінії гідрокарбоалюмінатів кальцію типу $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaCO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0,941$; $0,380$ нм та ін.) та $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0,760$; $0,380$ нм та ін.), що підтверджує активну структуроутворюючу роль вапняку в досліджуваних системах. Ступінь гідратації клінкерної складової ПЦ І-500Р-Н через 1, 3, 7, 28 діб становить 51, 56, 62 і 76%, а суперпластифікованої швидкотверднучої цементуючої системи підвищується до 58, 61, 65 та 79% відповідно, що призводить до збільшення кількості гідратних фаз, ущільнення цементного каменю та сприяє зростанню його міцності [64, 113, 286].

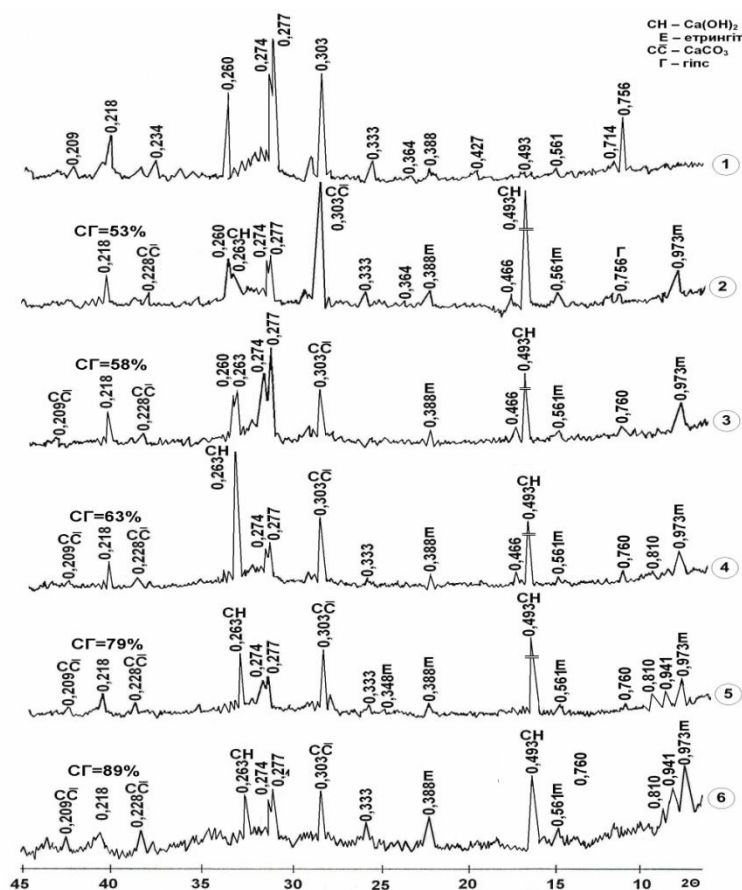


Рисунок 4.22 – Дифрактограми каменю швидкотверднучої цементуючої системи з органо-мінеральними добавками: 1 – негідратованого; 2-6 – гідратованого відповідно 1, 3, 7, 28 та 180 діб

За даними термогравіметричного аналізу в камені на основі надшвидкотверднучої цементуючої системи з органо-мінеральними добавками через 28 діб гідратації загальні втрати маси при прожарюванні за рахунок водоредукуючого ефекту зменшуються від 27 до 24 мас.%, а розрахункове значення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ знижується від 24,7 до 16,4 мас.% порівняно з каменем на основі ПЦ I-500P-H (В/Ц=0,6; РЦ=380 мм) (рис. 4.23). Для каменю без добавок кількість карбонатів в перерахунку на CaCO_3 становить 4,0 мас.%, а для каменю на основі цементуючої системи, яка містить вапнякове борошно – зростає до 13,6%.

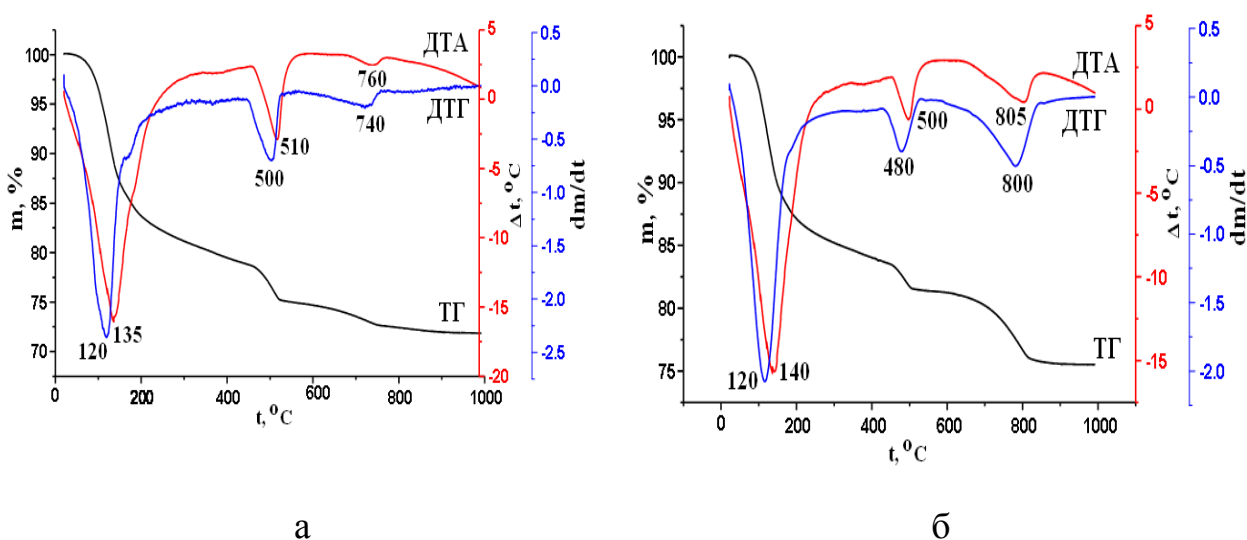


Рисунок 4.23 – Дериватограми каменю на основі ПЦ I-500P-H при В/Ц=0,60 (а) та швидкотверднучої портландцементної системи з органо-мінеральними добавками при В/Ц=0,30 (б) через 28 діб гідратації в нормальних умовах

Мікроструктура каменю на основі суперпластифікованої швидкотверднучої портландцементної системи з органо-мінеральними добавками (В/Ц=0,30, РЦ=400 мм) через 7 діб тверднення характеризується підвищеною дисперсністю гідратних новоутворень, наявністю С-S-H фаз, портландиту, AF_m - і AF_t -фаз (рис. 4.24, а), кристалів мікронаповнювача – кальциту (рис. 4.24, б).

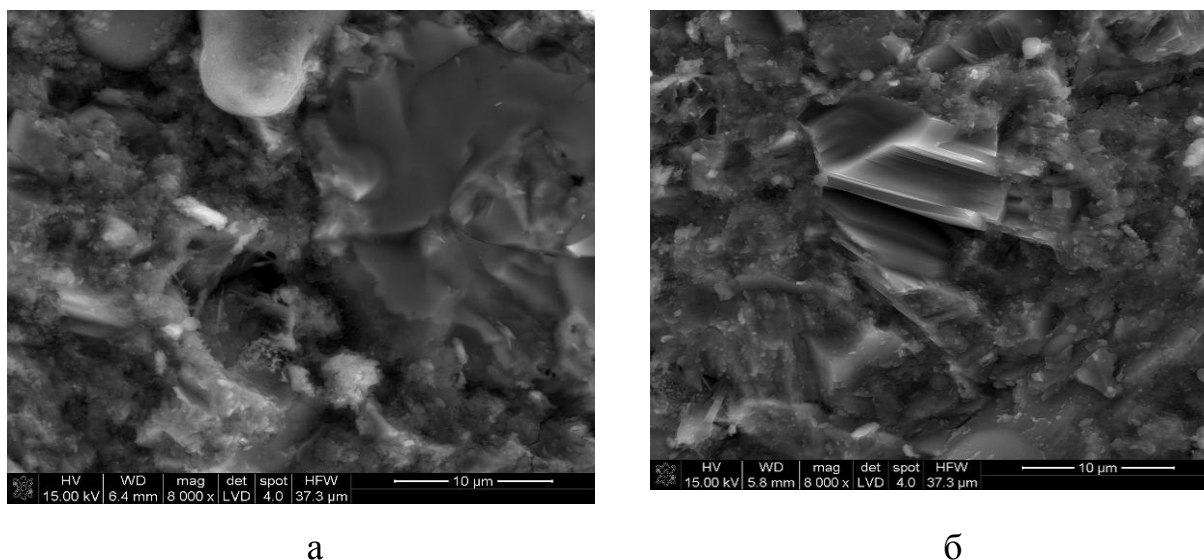


Рисунок 4.24 – Мікроструктура каменю на основі суперпластифікованої швидкотверднучої портландцементної системи з органо-мінеральними добавками через 7 діб (а) і 28 діб (б) гідратації

Аналіз формування мікроструктури показує, що використання цементуючих систем забезпечує прискорення гідратаційних процесів, ущільнення неклінкерної частини цементної матриці за рахунок утворення топохімічним способом кристалів дрібнокристалічного вторинного еtringіту і кольматації пор гексагональними кристалами портландиту, гідроалюмінатів та гідрокарбоалюмінатів кальцію, що зумовлює перерозподіл пористості та зростання його міцності.

Міцність каменю на основі модельної системи „СаО: добавка АСД = 1 : 1” (В/Т=1) через 2, 7 та 28 діб становить відповідно 0,13; 5,0 і 8,8 МПа. При подальшому твердненні модельної системи відбувається приріст міцності на 30–35% і через 180 діб міцність даної системи досягає 11,7 МПа, що свідчить про взаємодію між вихідними компонентами.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.25) через 7 діб тверднення на дифрактограмах каменю модельної системи спостерігаються лінії вихідних компонентів – гідроксиду кальцію ($d/n=0,493$; 0,263 нм та ін.), гіпсу ($d/n=0,756$; 0,427 нм та ін.) та β -кварцу ($d/n=0,333$; 0,427 нм та ін.), а також продуктів їх взаємодії – еtringіту ($d/n=0,973$; 0,561 нм та ін.), гідросилікатів

кальцію, гексагональних гідроалюмінатів кальцію типу C_4AH_{13} ($d/n=0,810$; $0,395$ нм та ін) та C_4AH_{19} ($d/n=1,06$; $0,392$ нм та ін.), що свідчить про активну фазоутворюючу роль метакаоліну і золи-винесення в системі з гідроксидом кальцію. Через 28 діб інтенсивність ліній $Ca(OH)_2$ зменшується за рахунок зв'язування його активними мінеральними компонентами, майже відсутні лінії каолініту та закономірно зростають лінії еtringіту. З часом тверднення (через 180 діб) у модельній системі відбувається подальше зростання інтенсивності ліній еtringіту.

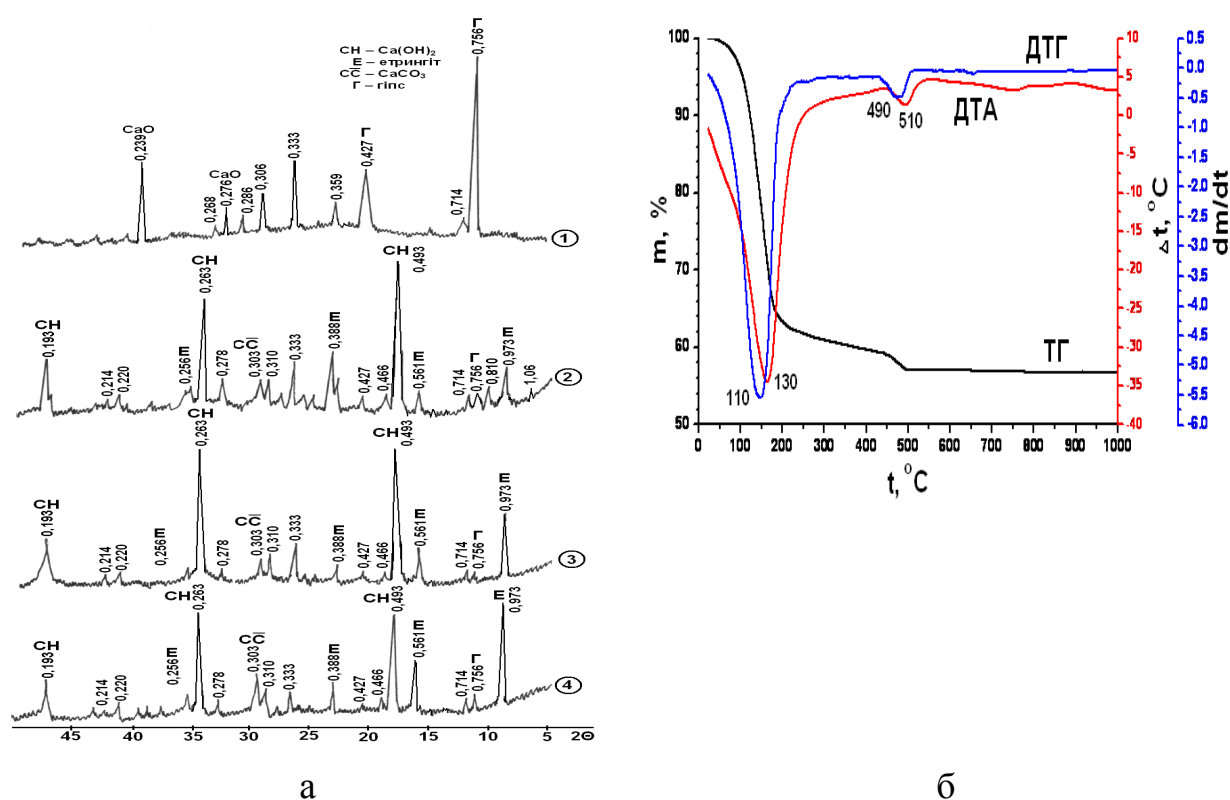


Рисунок 4.25 – Дифрактограми (а) та дериваторами (б) каменю на основі модельної системи „СаО: добавка АСД = 1 : 1”: 1 – негідратованої; 2-4 – гідратованої відповідно 7, 28 та 180 діб в нормальних умовах

Згідно з даними диференційно-термічного аналізу, на кривих ДТА досліджуваних зразків модельної системи „СаО – добавка АСД” через 180 діб гідратації в нормальних умовах тверднення виявлено два ендоефекти при 110–130 та 490–510 $^{\circ}C$ (рис. 4.25, б). Перший з них відповідає розкладу еtringіту та виділенню води з гідросилікатів, а другий – розкладу

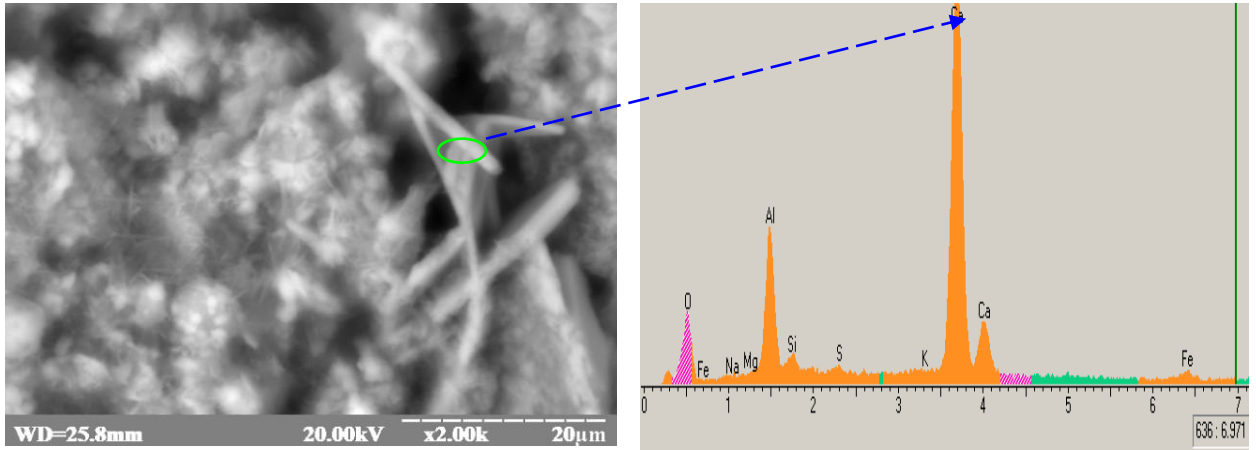
портландиту. Як свідчать результати термогравіметричного аналізу, в модельній системі через 180 діб гідратації загальні втрати маси при прожарюванні складають 43,0 мас.%, розрахункове значення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в системі зменшується до 20,6 мас.% порівняно з вихідним значенням 33,0 мас.%.

Для мікроструктури модельної системи через 7 діб характерна значна гетерогенність з наявністю великої кількості гексагональних пластинок гідроксиду кальцію, незначної кількості гексагональних гідроалюмінатів кальцію (рис. 4.26, а).

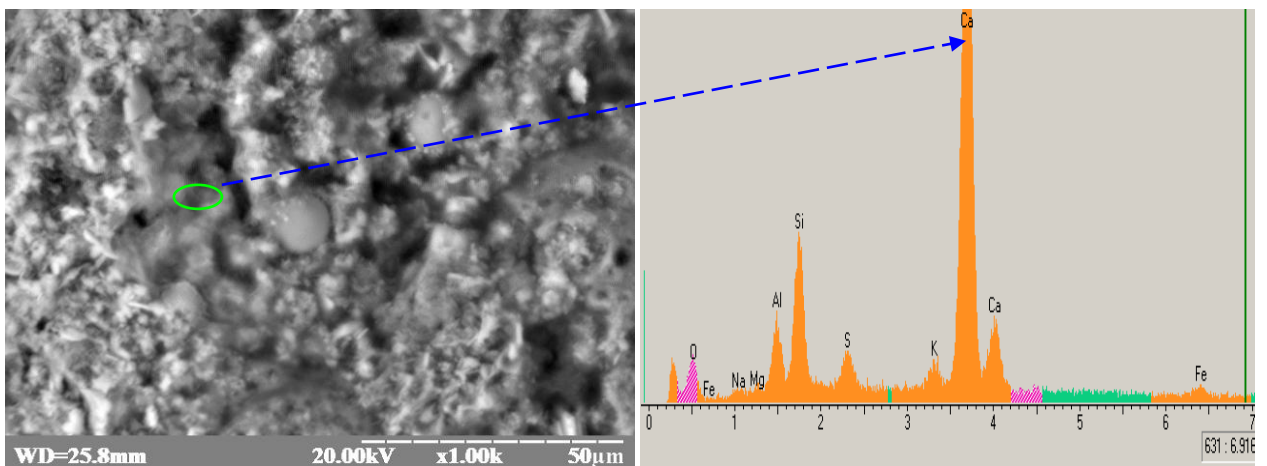
Через 28 діб тверднення спостерігається утворення гелеподібних фаз та добре закристалізованих гексагональних пластинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для досліджуваної системи притаманним є утворення невеликої кількості дрібнокристалічного еtringіту. При подальшому твердненні особливістю мікроструктури затверділої модельної системи через 180 діб є наявність значної кількості дрібнокристалічного (3–5 мкм) еtringіту, утвореного топомічним способом, що ущільнює міжзерновий простір каменю на основі модельної системи. На спектрі рентгенівського випромінювання продуктів гідратації модельної системи (рис. 4.26, б) спостерігаються основні характеристичні лінії Ca, Si, Al, S, O, що підтверджують утворення в даній модельній системі гідросилікатів, гідроалюмінатів кальцію та еtringіту [113].

Отже, отримання суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем з органо-мінеральними добавками досягається в результаті сумісного впливу добавок пластифікуюче-прискорюючої дії на процеси гідратації клінкерних мінералів і реакцій хімічної взаємодії гідратних новоутворень з активними мінеральними добавками в неклінкерній частині композицій.

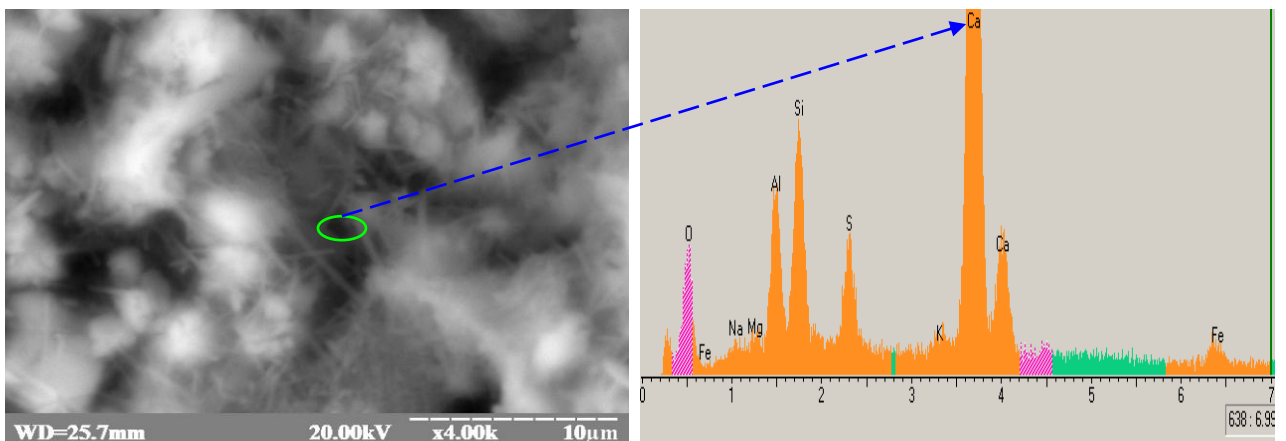
7 діб



28 діб



180 діб



а

б

Рисунок 4.26 – Мікроструктура (а) та спектр рентгенівського характеристичного випромінювання (б) каменю на основі модельної системи „СаО : добавка АСД = 1 : 1” в нормальних умовах тверднення

4.5. Швидкотверднучі цементуючі системи, армовані дисперсними волокнами

Одним із ефективних способів підвищення показників міцності та покращення деформативних характеристик бетонів є дисперсне армування різного роду фіброю [24, 99, 115, 194, 209]. Волокна здатні сприймати більші напруження порівняно з цементною матрицею, що призводить до зміцнення матеріалу. Основною функцією волокон у будівельному композиті є зменшення концентрацій напружень, разом з тим, введення волокон зумовлює зміну рухливості бетонних сумішей.

При дослідженні впливу довжини базальтової фібри на реологічні властивості високорухливих цементних систем на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н, модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором, встановлено, що введення базальтової фібри довжиною 12 мм спричиняє зниження рухливості від 335 до 320 мм. Збільшення довжини фібри до 36 мм зумовлює зменшення розпливу до 300 мм. Зниження рухливості цементних систем, армованих дисперсними волокнами, пов'язано із структуруванням суміші. Слід відзначити, що при введенні фібри зростає також в'язкість цементного тіста. Так, умовна в'язкість цементного тіста, модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором, при використанні базальтової фібри довжиною 36 мм збільшується до 15,8 с.

Результатами випробування міцності на стиск та згин дисперсно-армованого цементного каменю показали (табл. 4.10), що максимальними показниками характеризуються зразки, армовані волокнами довжиною 24 мм. Так, міцність на стиск при використанні даної фібри (0,5 мас.%) зростає на 6–12%, у той час як міцність на згин через 2 доби зростає на 12 % та через 28 діб на 20,5 %.

**Вплив довжини базальтової фібри на властивості каменю на основі
портландцементу ПЦ І-500Р (тісто 1:0)**

| Довжина волокон фібри, мм | НГТ | Границя міцності на стиск/згин, МПа, у віці, діб, | | |
|---------------------------------|------|--|-----------|-----------|
| | | 2 | 7 | 28 |
| б/д | 0,25 | 60,7/7,5 | 76,4/9,1 | 80,3/11,2 |
| 12 | 0,25 | 61,7/8,0 | 79,7/9,8 | 89,2/13,0 |
| 24 | 0,25 | 64,5/8,4 | 81,9/12,4 | 88,4/13,5 |
| 36 | 0,25 | 58,3/7,9 | 71,2/9,5 | 78,6/12,9 |

Дисперсне армування базальтовими волокнами на макро- та мезоструктурному рівні у кількості 0,5 мас.% дозволяє підвищити показники міцності на згин зразків, що тверднули у повітряно-сухих умовах. Приріст міцності на згин наномодифікованої дисперсно-армованої системи «ПЦ І-500Р – метакаолін – суперпластифікатор» становить 61,9, 35,6 та 10,6 % відповідно через 2, 7 та 28 діб порівняно з системою без фібри.

Проектування складу дисперсно-армованих цементуючих систем для самоущільнювальних бетонів здійснено за допомогою експериментально-статистичного моделювання. Факторами оптимізації дрібнозернистого самоущільнювального бетону (Ц:П=1:1,5), що визначає мезоструктурний рівень будівельного композиту, вибрано кількість суперпластифікатора на полікарбоксилатній основі РСЕ ($X_1 = 1; 2; 3$ мас.%) та ультрадисперсної мінеральної добавки метакаоліну МК ($X_2 = 0; 5; 10$ мас.%). При цьому стабілізовано витрату регулятора в'язкості (0,1 мас. %) та базальтової фібри довжиною 24 мм (0,5 мас.%).

При плануванні експерименту були вибрані наступні контрольні параметри дрібнозернистого бетону:

Y_1 – розплив стандартного конуса, мм;

Y_2 – умовна в'язкість, τ_{250} , с;

Y_3, Y_4, Y_5 – границя міцності на стиск через 2, 7 та 28 діб тверднення відповідно, МПа;

Y_6, Y_7, Y_8 – границя міцності на згин через 2, 7 та 28 діб тверднення відповідно, МПа.

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту наведені в табл. 4.11

Таблиця 4.11

**Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту
(Ц:П=1:1,5; В/Ц=0,30)**

| № п/п | Матриця планування | | РК, мм | τ_{250} , с | Границя міцності, МПа, у віці, діб | | | | | |
|----------|-----------------------|-------|-----------|---------------------|------------------------------------|-------|-------|---------|-------|------|
| | | | | | на стиск | | | на згин | | |
| | X_1 | X_2 | Y_1 | Y_2 | 2 | 7 | 28 | 2 | 7 | 28 |
| | | | | Y_3 | Y_4 | Y_5 | Y_6 | Y_7 | Y_8 | |
| 1 | -1 | -1 | 160 | - | 42,5 | 57,7 | 67,6 | 9,4 | 10,1 | 11,8 |
| 2 | -1 | 0 | 200 | - | 51,3 | 64,3 | 83,1 | 10,9 | 11,7 | 12,6 |
| 3 | -1 | +1 | 220 | 25,8 | 47,3 | 63,1 | 78,1 | 10,0 | 11,2 | 12,5 |
| 4 | 0 | -1 | 280 | 15,1 | 48,5 | 64,1 | 70,8 | 9,0 | 9,7 | 12,2 |
| 5 | 0 | 0 | 315 | 18,5 | 55,2 | 70,5 | 90,7 | 9,8 | 13,1 | 13,4 |
| 6 | 0 | +1 | 320 | 19,2 | 51,8 | 62,3 | 81,3 | 9,5 | 12,1 | 12,5 |
| 7 | +1 | -1 | 300 | 8,9 | 48,2 | 63,2 | 79,3 | 8,5 | 9,3 | 12,7 |
| 8 | +1 | 0 | 310 | 10,2 | 45,8 | 66,7 | 76,7 | 9,3 | 12,5 | 13,5 |
| 9 | +1 | +1 | 300 | 12,8 | 44,0 | 61,7 | 74,4 | 9,1 | 12,0 | 13,3 |

Умовами оптимізації було забезпечення як реологічних властивостей, необхідної швидкості тверднення, так і високої проектної міцності композитів. Результати випробувань свідчать про негативний вплив полікарбосилатного суперпластифікатора на міцність бетону на стиск через 2 та 7 діб тверднення, що пов'язано із зростанням рухливості при введенні більшої кількості добавки та збільшенням відстані між частинками тверднучої системи. З віком тверднення (через 28 діб) негативний вплив

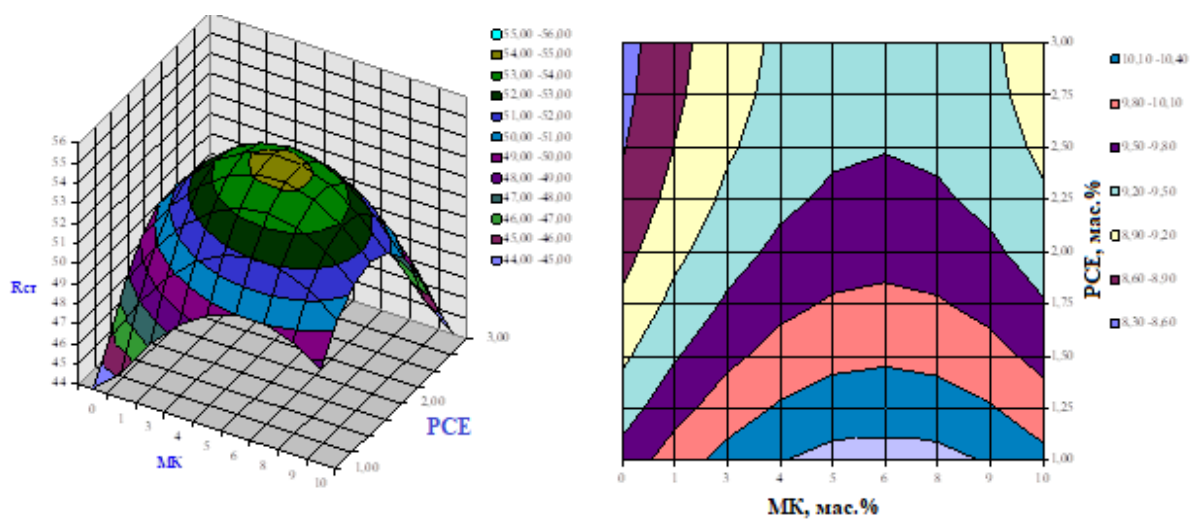
добавки PCE нівелюється. Слід відзначити позитивний вплив ультрадисперсної добавки метакаоліну на міцність на стиск і згин у всі терміни тверднення. Сумісне використання оптимальної кількості добавок полікарбоксилатного суперпластифікатора PCE та метакаоліну позитивно впливає на міцність при стиску та згині у всі терміни тверднення.

За результатами оптимізації побудовані ізопараметричні поверхні та діаграми, що адекватно описують залежність розпливу конуса, умовної в'язкості, міцності при стиску та згині через 2, 7 та 28 діб тверднення самоущільнювального бетону від змінних параметрів (рис. 4.27).

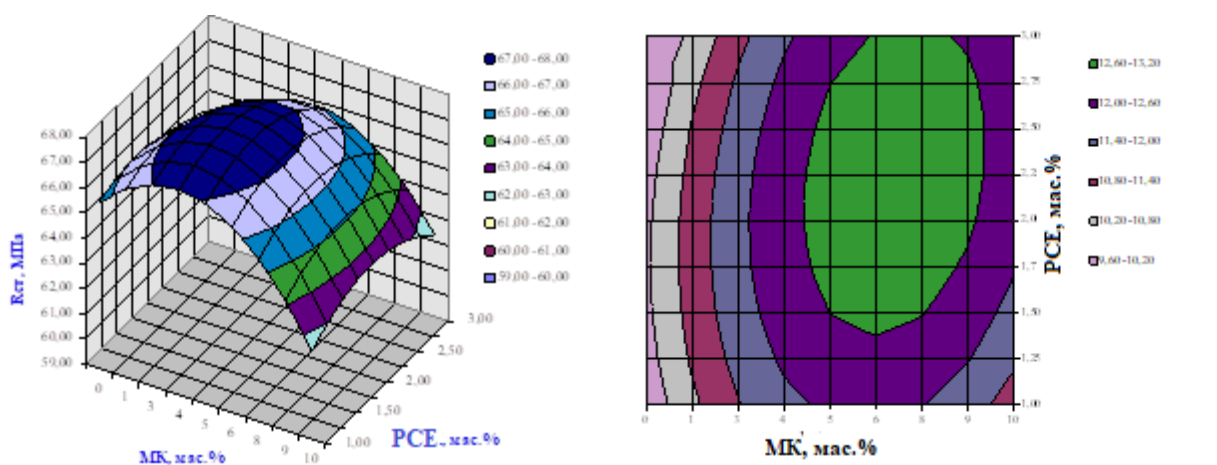
Аналіз отриманих математичних залежностей, а також їх графічна інтерпретація дозволяють визначити оптимальний склад дисперсно-армованої цементуючої системи, який забезпечує її високу рухливість, що відповідає вимогам самоущільнення, показники ранньої і стандартної міцності. За результатами випробувань розроблених наномодифікованих дисперсно-армованих систем згідно з ДСТУ EN 196-1:2007 (В/Ц=0,50) встановлено, що при досягненні пластифікуючого ефекту ($\Delta PK=78,6\%$) рання міцність системи збільшується на 16,6%, а при дисперсному армуванні базальтовими волокнами – в 1,3 рази порівняно з портландцементом ПЦ І-500Р-Н (рис. 4.28, а).

Стандартна міцність самоущільнювальної дисперсно-армованої цементуючої системи відповідає значенню $R_c^{28}=75$ МПа, що перевищує міцність портландцементу ПЦ І-500Р-Н на 37,9%. За рахунок досягнення водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=20\%$) рання міцність дисперсно-армованої цементуючої системи зростає в 1,9 рази порівняно з ПЦ І-500Р-Н і становить 45,6 МПа, а стандартна міцність – 90,4 МПа. За показниками питомої міцності та стандартної міцності дисперсно-армована наномодифікована цементуюча система відповідає вимогам, що ставляться до високоміцних ($R_{ct}^{28}>60$ МПа) в'язучих з високою міцністю у ранньому віці.

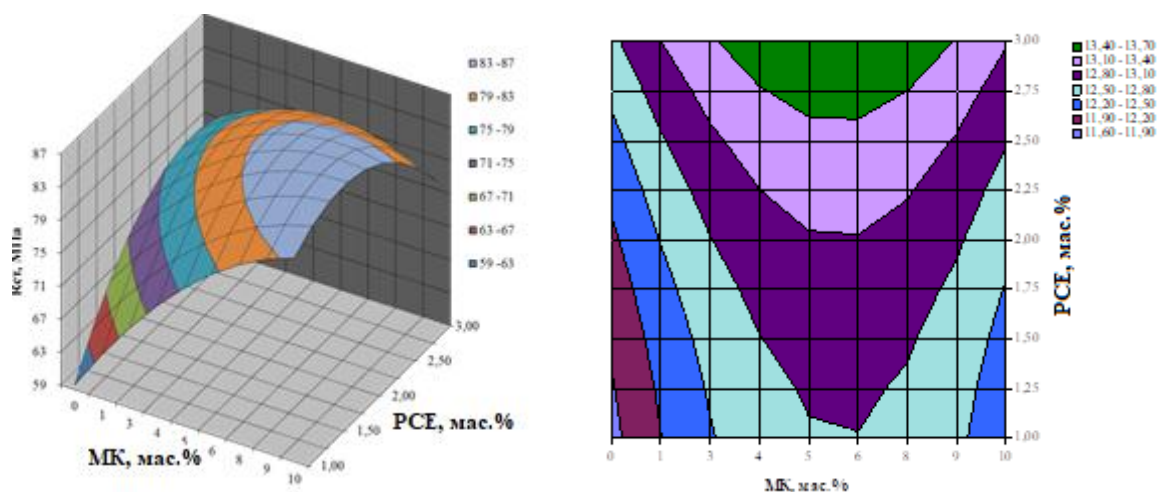
Результати розроблення дисперсно-армованих швидкотверднучих композицій висвітлені в праці [23].



7 діб



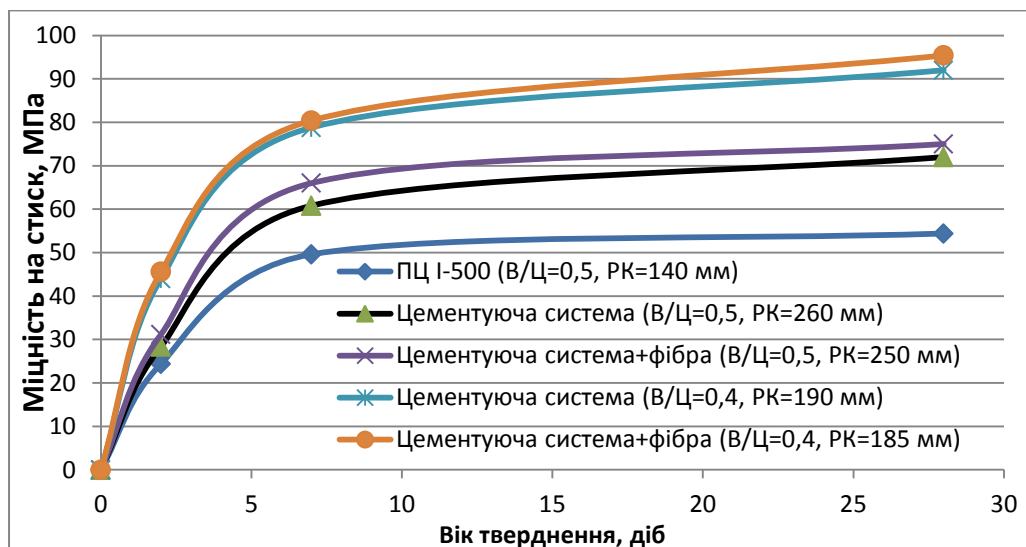
28 діб



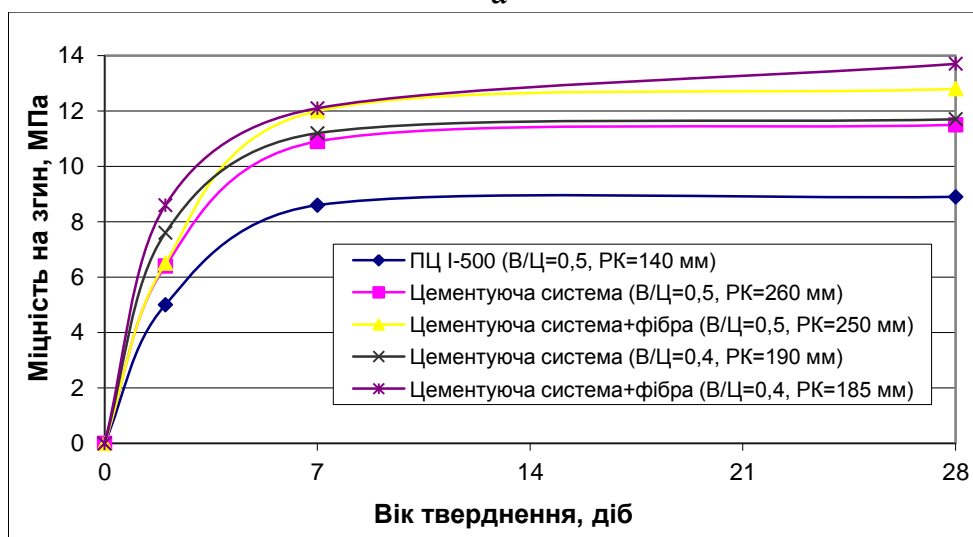
а

б

Рисунок 4.27 – Ізопараметричні поверхні міцності на стиск (а) та діаграми міцності на згин (б) дрібнозернистих бетонів, армованих базальтовою фіброю



а



б

Рисунок 4.28 – Міцність на стиск (а) та згин (б) дисперсно-армованих цементуючих систем

Введення мінеральної добавки на основі метакаоліну, ультрадисперсні частинки якої забезпечують ранню взаємодію з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням додаткової кількості субмікроармувальних гідросилікатних і гідросульфоалюмінатних фаз на ранніх стадіях структуроутворення, сприяє підвищенню ранньої, стандартної міцності цементуючої системи, армованої дисперсними волокнами, як на стиск, так і на згин.

При армуванні на мікромасштабному рівні гідратними новоутвореннями досягається підвищення міцності на згин високорухливої цементуючої системи у всі терміни тверднення на 27–30% порівняно з вихідним портландцементом. При зниженні водопотреби спостерігається підвищення міцності на згин через 2 доби в 1,5 рази та через 28 діб – в 1,3 рази порівняно з ПЦ І-500Р-Н. За рахунок багаторівневого армування цементуючої системи – на макрорівні базальтовим волокном, а на мікро- та нанорівні – волокнистими продуктами гідратації – міцність на згин через 28 діб дисперсно-армованої цементуючої системи зростає в 1,4 рази, а при одержанні водоредукуючого ефекту – в 1,7 рази порівняно з портландцементом ПЦ І-500Р-Н (рис. 4.28, б).

Використання ультрадисперсної мінеральної добавки на основі метакаоліну в складі дисперсно-армованих високотехнологічних цементуючих систем забезпечує зростання ранньої міцності на стиск за рахунок „ефекту мікронаповнювача” та формування додаткової кількості гідратних фаз в неклінкерній частині цементної матриці. Механізм підвищення міцності на згин полягає в реалізації ефекту самоармування субмікроармувальними кристалогідратами з голчастим і волокнистим габітусом, що призводить до зростання коефіцієнту тріщиностійкості порівняно з портландцементом з 0,215 до 0,225 через 2 доби тверднення (рис. 4.29). Дисперсне армування цементуючої системи базальтовими волокнами дозволяє вирівнювати пружні властивості структурних компонентів, що підвищує значення коефіцієнта крихкості високоміцного дрібнозернистого бетону через 28 діб до 0,171, тоді як коефіцієнт крихкості портландцементу ПЦ І-500Р становить 0,163.

Структура каменю на основі дисперсно-армованого дрібнозернистого бетону характеризується щільністю, а розміщення базальтової фібри забезпечує тривимірне армування цементуючої матриці. Дисперсні волокна створюють основу для формування щільного шару гідратних новоутворень.

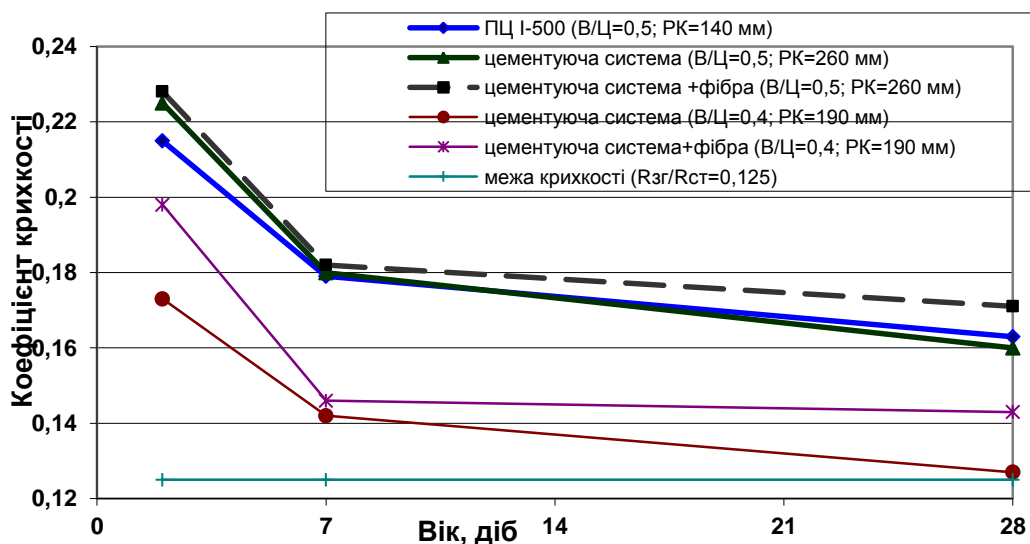


Рисунок 4.29 – Зміна коефіцієнта крихкості цементуючих систем

Спорідненість поверхні базальтових волокон з продуктами гідратації портландцементу забезпечує формування контактної зони, підвищення зчеплення базальтової фібри з цементною матрицею, що значною мірою визначає будівельно-технічні характеристики каменю на її основі (рис. 4.30, а). Результати електронної мікроскопії підтвердили відсутність хімічної деградації базальтового волокна в середовищі наномодифікованої цементуючої системи (рис. 4.30, б).

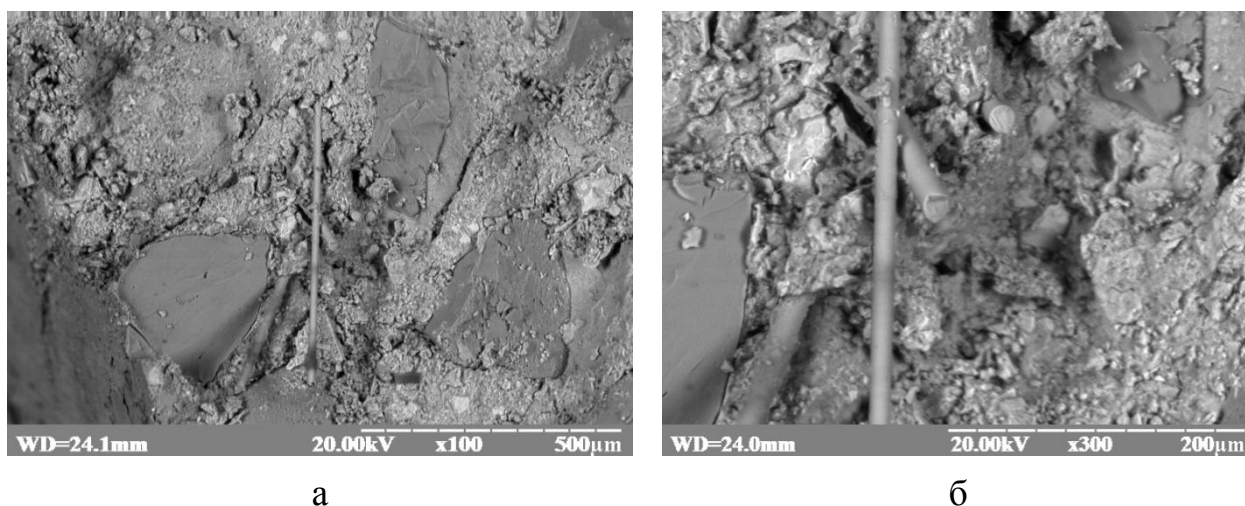


Рисунок 4.30 – Мікроструктура каменю на основі самоущільнювального дисперсно-армованого дрібнозернистого бетону, гідратованого 28 діб

Отже, підвищені показники міцності на стиск та згин, тріщиностійкості самоущільнювальних дисперсно-армованих цементуючих систем досягається за рахунок контрольованого формування мікро- та наноструктури цементуючої матриці, прискорення пуцоланових реакцій між гідратними новоутвореннями та ультрадисперсними мінеральними добавками, ущільнення цементного каменю в результаті кольматації пор гідросилікатними та гідроалюмінатними фазами, а також ефективної спільної роботи базальтових волокон та цементної матриці.

Висновки до розділу

1. Цементуюча система, одержана за технологією наномодифікування «знизу–вверх» при введенні суспензії спеціально синтезованих наночастинок гідросилікатів кальцію та суперпластифікатора PCE, забезпечує суттєвий технологічний ефект ($\Delta PK=64,1\%$), а за величиною значень ранньої ($R_{c2} = 30,1$ МПа) та стандартної ($R_{c28}=53,2$ МПа) міцностей належить до швидкотверднучих високоміцних, що відповідає класу за міцністю 52,5 R згідно ДСТУ EN 196–1:2007. За результатами випробувань наномодифікованої цементуючої системи згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що при досягненні водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C = 33,3\%$) її рання міцність зростає в 1,5 рази, а стандартна міцність відповідає рівню $R_{c28}=60,6$ МПа.

2. Встановлено оптимальне співвідношення між мінеральними компонентами наномодифікованої цементуючої системи за технологією «зверху–вниз», що містить метакаолін, мікрокремнезем, аеросил, суперпластифікатор PCE, лужний активатор (натрію сульфат), за критеріями забезпечення підвищених показників ранньої та стандартної міцностей. Згідно випробувань за ДСТУ Б В.2.7-187:2009 наномодифікована система

СЕМ II/A-Q в умовах підвищеної рухливості ($R_K = 166$ мм) характеризується підвищеними показниками ранньої $R_{c1} = 28,3$ МПа та стандартної $R_{c28} = 55,6$ МПа міцності. За рахунок досягнення водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C = 23\%$) міцність такої наномодифікованої цементуючої системи через 1 добу збільшується до $35,4$ МПа (технічний ефект становить $\Delta R_{ct1} = 53,2\%$), а через 28 діб – до $60,8$ МПа. При цьому наномодифікована система за показниками питомої міцності (через 1 добу $R_{c1}/R_{c28} = 58,2\%$ та через 2 доби – $R_{c2}/R_{c28} = 70,1\%$) відноситься до надшвидкотверднучих. Результатами випробувань згідно з ДСТУ EN 196–1:2007 встановлено, що при пластифікуючому ефекті ($\Delta R_K = 85\%$) рання міцність системи підвищується в 1,6 раза порівняно з ПЦ I-500P-H, а стандартна міцність досягає значень $R_{c28} = 55,5$ МПа. Наномодифіковані портландцементні системи СЕМ II/A-Q характеризуються високими темпами набору ранньої міцності ($R_{c1}/R_{c28} = 56,2\%$; $R_{c2}/R_{c28} = 63,5\%$) і стандартної міцності ($R_{c28} = 66,9$ МПа) при забезпеченні водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C = 35\%$); за цими показниками вони класифікуються як надшвидкотверднучі та високоміцні.

3. З використанням комплексу методів фізико-хімічного аналізу виявлено особливості процесів формування мікроструктури та досягнення високої ранньої міцності цементного каменю на основі наномодифікованих цементуючих систем. Ступінь гідратації алітової фази клінкерної складової наномодифікованої системи становить $56,2\%$. Модифікування міжзернового простору ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками зумовлює прискорення процесів гідролізу алітової фази, ущільнення мікроструктури цементного каменю за рахунок утворення дрібнокристалічного еtringіту та гідросилікатних фаз. Центри кристалізації C-S-H фаз у поровому просторі за рахунок ефекту зшивання зерен суттєво прискорюють розвиток просторового каркасу та ранньої міцності цементного каменю.

4. Показано, що тонкомелені швидкотверднучі портландцементи характеризуються рядом суттєвих недоліків, зокрема підвищеною водопотребою, прискореними термінами тужавіння та при підвищеній

рухливості не забезпечують досягнення необхідних темпів тверднення. Тому при виготовленні високотехнологічних цементуючих композицій доцільно використовувати високоефективні полікарбоксилатні суперпластифікатори. Високорухливі тонкомелені ($640 \text{ м}^2/\text{кг}$) модифіковані системи ($R_K = 180 \text{ мм}$) характеризуються питомою міцністю $R_{c2}/R_{c28}=0,74$, показником активності $R_{c28}=59,6 \text{ МПа}$, що задовольняє вимоги надшвидкотверднучих високоміцних в'язучих.

5. Розроблено ефективні структуроутворюючі добавки на основі вуглецевих нанотрубок для швидкотверднучих портландцементних систем, які вводяться в цементні системи у вигляді водних суспензій, стабілізованих пластифікаторами на полікарбоксилатній основі та у вигляді преміксів – попередньоозмішаних ультрадисперсних мінеральних добавок і вуглецевих наномодифікаторів. Встановлено, що рання міцність цементуючої системи на основі ПЦ I-500Р, модифікованого мікрокремнеземом, вуглецевими нанотрубками та полікарбоксилатним суперпластифікатором, визначена згідно ДСТУ EN 196-1, збільшується в 1,8-1,9 рази, у віці 28 діб – на 20% із забезпеченням питомої міцності $R_{c2}/R_{c28}=0,71$.

6. Розроблено суперпластифіковану швидкотверднучу цементуючу систему „портландцемент – ультрадисперсні активні мінеральні добавки – мікронаповнювачі – комплексні хімічні добавки”, яка при випробуванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 характеризується розпливом стандартного конуса $R_K=180 \text{ мм}$, що дозволяє віднести її до суперпластифікованих (технологічний ефект), з високою ранньою ($R_c^2/R_c^{28}=0,69$) і стандартною ($R_c^{28}=56,2 \text{ МПа}$) міцностями. За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=23,1\%$, $R_K=110 \text{ мм}$) рання та стандартна міцності цементуючої системи зростають відповідно до 49,8 і 72,5 МПа (технічний ефект), що задовольняє вимоги до надшвидкотверднучих ($R_c^2 > 45 \text{ МПа}$) та високоміцних ($R_c^{28} > 60 \text{ МПа}$) в'язучих. При випробуванні згідно з ДСТУ EN 196-1 ($B/C=0,50$) пластифікуючий ефект складає $\Delta R_K=81,8\%$ із зростанням ранньої міцності в 1,4 рази; марочна міцність даної системи

$R_c^{28}=73,1$ МПа перевищує міцність ПЦ I-500 на 32%. За рахунок водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=18\%$) забезпечується зростання стандартної міцності системи до 79,5 МПа.

7. Розроблена самоармована цементуюча система „ПЦ I-500P-N – активна мінеральна добавка – суперпластифікатор полікарбосилатного типу – базальтове волокно” характеризуються розпливом стандартного конуса $R_K \geq 180$ мм (пластифікуючий ефект $\Delta R_K=78,6\%$), що дозволяє віднести її до суперпластифікованих (технологічний ефект), високою ранньою ($R_c^2/R_c^{28}=0,69$) і стандартною ($R_c^{28}=75$ МПа) міцністю (ДСТУ EN 196-1:2007). За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту ($\Delta B/C=20,1\%$) рання та стандартна міцність цементуючої системи зростають відповідно до 45,6 та 95,4 МПа (технічний ефект), що задовільняє вимоги щодо надшвидкотверднучих та високоміцних в’язучих. Показано, що коефіцієнт тріщиностійкості самоармованої цементуючої системи в ранній період тверднення зростає до 0,225 порівняно з портландцементною системою без добавок 0,205 за рахунок „ефекту мікронаповнювача”, ефекту самоармування кристалогідратами та дисперсного армування базальтовими волокнами.

РОЗДІЛ 5

ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ

5.1. Високофункціональні бетони багаторівневої структури на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

Необхідність у передових будівельних матеріалах у практиці сучасного будівельного виробництва як для зведення нових високоякісних будівель та споруд, так для ремонту та підвищення ефективності існуючої інфраструктури постійно зростає. До таких матеріалів ставляться підвищені вимоги щодо високої функціональності, доступності, довговічності, економічної ефективності в структурі життєвого циклу будівельних об'єктів [95, 188, 235, 243]. Крім того, інтенсивні способи спорудження будівель висувають підвищені вимоги щодо критерію швидкості виконання процесу відповідно із заданими термінами розпалублення і введення конструкції або споруди в експлуатацію при зниженні матеріаломісткості, енерго- і трудовитрат. У зв'язку з цим, обов'язковою умовою швидкісної технології є застосування високотехнологічних швидкотверднучих бетонів з забезпеченням високих показників їх експлуатаційної надійності [118, 125, 152, 163].

Запроектовано склади швидкотверднучих бетонів марки за легкоукладальністю P4 на основі портландцементу загальнобудівельного призначення ПЦ I-500P-H та наномодифікованої системи «зверху–вниз» (механо- та лужноактивованої портландцементної системи СЕМ II/A-Q),

згідно з ДСТУ-Н Б В.2.7-299:2013 та ДСТУ Б В.2.7-215:2009 з врахуванням початкового номінального складу для забезпечення рівня необхідної міцності згідно з ДСТУ Б В.2.7-224 при коефіцієнті варіації 13,5 % [56, 88, 103, 165, 170, 240, 266].

Використання наномодифікованої механо- та лужноактивованої портландцементної системи (витрата в'язучого – 350 кг/м³) забезпечує суттєвий технологічний ефект бетонної суміші (В/Ц=0,51) ΔОК=300% (марка за легкокладальністю зростає від Р1 до Р4). Бетонні суміші на основі СЕМ II/A-Q при зниженні водопотреби до В/Ц=0,40 характеризуються розпливанням конуса, що відповідає марці Р1. Для товарних бетонних сумішей повинні забезпечуватись однорідність та стійкість до сегрегації під час приготування, транспортування та вкладання, що регламентуються показниками водо- та розчиновідділення. Високотехнологічні бетонні суміші на основі наномодифікованих цементуючих систем (марка за легкокладальністю Р4) характеризуються водо- та розчиновідділенням відповідно 0,3% та 0,9%, що задовольняє вимоги ДСТУ Б В.2.7-96-2000 і дозволяє отримати однорідні суміші без розшаровуваності. Вміст захопленого повітря у свіжоприготованій бетонній суміші на основі надшвидкотверднучих наномодифікованих цементуючих систем СЕМ II/A-Q становить 2,0%.

Випробуваннями міцності бетонів на основі наномодифікованих портландцементних систем СЕМ II/A-Q з високорухливих бетонних сумішей встановлено, що вони характеризуються швидкими темпами набору міцності у ранні терміни тверднення. Так, через 1 добу тверднення міцність наномодифікованого бетону зростає в 3,5 раза ($f_{cm1}=23,0$ МПа) (рис. 5.1), а проектна міцність – в 1,8 раза ($f_{cm28}=59,6$ МПа) порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500P-H. Оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54$ показано, що розроблені бетони на основі СЕМ II/A-Q відповідають вимогам щодо бетонів з швидким наростанням міцності. При водоредукуючому ефекті ΔВ/Ц=22,5% (досягнення марки за легкокладальністю Р1) наномодифікований бетон

характеризується міцністю через 1 добу більшою в 3 рази ($f_{cm1}=35,6$ МПа) порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500P-H із забезпеченням технічного ефекту через 2 та 28 діб відповідно $\Delta f_{cm2}=31,8\%$ та $\Delta f_{cm28}=60,0\%$ ($f_{cm28}=72,6$ МПа), при цьому показник питомої міцності f_{cm2}/f_{cm28} становить 0,58. Швидкотверднучі високофункціональні бетони на основі наномодифікованих портландцементних систем СЕМ II/A-Q відповідають класу за міцністю на стиск С45/55 з сумішей марки P4 та класу С55/67 з сумішей марки P1 [11, 211, 238].

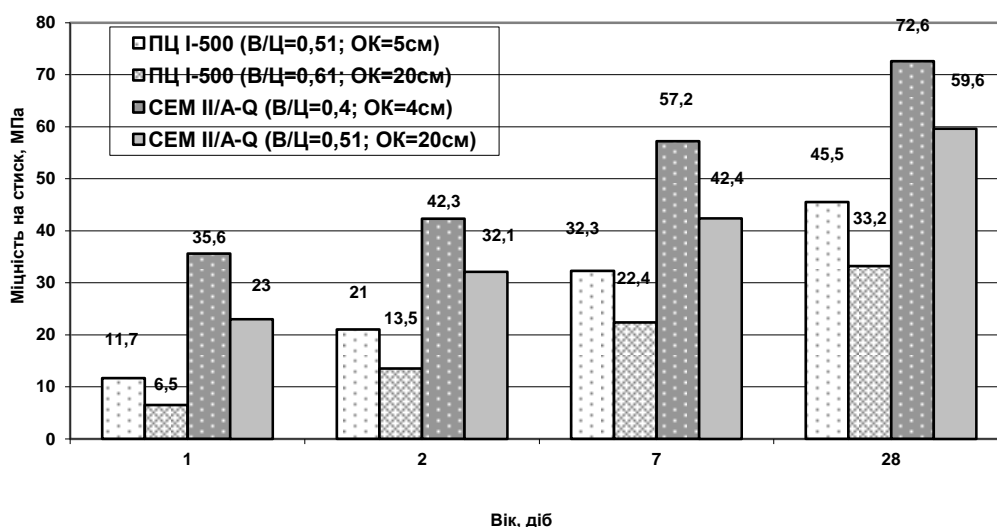


Рисунок 5.1 – Міцність на стиск бетонів на основі ПЦ I-500P-H та надшвидкотверднучих наномодифікованих портландцементних систем СЕМ II/A-Q

Підвищені показники міцності швидкотверднучих високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих систем СЕМ II/A-Q, одержаних за технологією «зверху–вниз», досягаються в результаті прискорення фізико-хімічних процесів структуроутворення дисперсних систем, що пов’язані з процесами гідратації мінералів портландцементного клінкеру, взаємодіями в неклінкерній частині з участю ультра- та нанодисперсних мінеральних добавок та лужного активатора. Швидке наростання міцності бетону досягається внаслідок початкової щільності системи на всіх структурних рівнях (від макро– до нанорівня),

лужної активації мінеральних добавок з утворенням дрібнодисперсного гідросульфоалюмінату кальцію, ранніх пуцоланових реакцій з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з формуванням додаткової кількості рівномірно розподілених продуктів гідратації нанорівня, що забезпечує одержання дрібнокристалічної щільної структури наномодифікованих композитів.

Розроблено високофункціональні бетони марки за легкоукладальністю бетонної суміші P5 на основі наномодифікованої системи “знизу-вверх” – надшвидкотверднучої портландцементної системи, модифікованої на нанорівні полікарбоксилатним суперпластифікатором PCE та прискорювачем тверднення на основі гіросилікатів кальцію нанорозмірного діапазону, з витратою портландцементу 350 кг та 430 кг на 1 м^3 бетонної суміші [91, 272].

Рухомість запроєктованих бетонних сумішей з витратою ПЦ I-500P-N 430 $\text{кг}/\text{м}^3$ відповідає марці за легкоукладальністю P5 при $\text{В}/\text{Ц}=0,53$. Використання наномодифікованої системи дозволяє одержати консистенцію рівнорухливих сумішей при $\text{В}/\text{Ц}=0,27$ з забезпеченням водоредукуючого ефекту $\Delta\text{В}/\text{Ц}=49,1\%$. При зменшенні витрати в'язучого до $350 \text{ кг}/\text{м}^3$ задана рухомість бетонних сумішей досягається при водопотребі 0,35 із забезпеченням водоредукуючого ефекту $\Delta\text{В}/\text{Ц}=42,6\%$. Результати визначення показників розшаровуваності контрольних високорухливих бетонних сумішей показали перевищення значень, встановлених нормативними документами та невідповідність вимогам стандарту ДСТУ Б В 2.7-96-2000. Слід відзначити, що при використанні наномодифікованої системи за рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту та високої водоутримуючої здатності наночастинок забезпечуються показники однорідності бетонних сумішей, що відповідають вимогам стандарту – водовідділення $\text{П}_в=0,1-0,5\%$ та розчинівідділення $\text{П}_р=0,8-1,2\%$. При цьому середня густина наномодифікованих бетонних сумішей становить $2420-2430 \text{ кг}/\text{м}^3$, що визначається оптимальним упакуванням частинок у присутності нанодисперсних модифікаторів у складі цементуючих систем та низьким повітрявмістом.

Випробування бетону номінального складу 1:1,37:2,79 на основі наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ I-500+PCE+X-SEED (витрата в'язучого 430 кг/м³) з високорухливих сумішей показали, що міцність на стиск через 1 та 2 доби становить 50,2 та 66,6 МПа відповідно (рис. 5.2). Значення міцності швидкотверднучого наномодифікованого бетону через 28 діб ($f_{cm28}=92,3$ МПа) відповідають вимогам щодо класу за міцністю С 55/67 при цьому показники питомої міцності становлять $f_{cm1}/f_{cm28}=0,54$ та $f_{cm2}/f_{cm28}=0,72$. Міцність при стиску через 6 і 12 год становить відповідно 11,8 і 39,4 МПа, що значно перевищує міцність бетону на основі портландцементу ПЦ I-500P-N. За цими показниками наномодифікований бетон відповідає вимогам щодо високоміцних з швидким наростанням міцності і відноситься до високофункціональних. Підвищення ранньої та кінцевої міцності наномодифікованих бетонів відбувається за рахунок високого водоредукуючого ефекту полікарбоксилатного суперпластифікатора, введення додаткових центрів кристалізації, забезпечення рівномірного розподілу продуктів гідратації, ущільнення міжзернового простору.

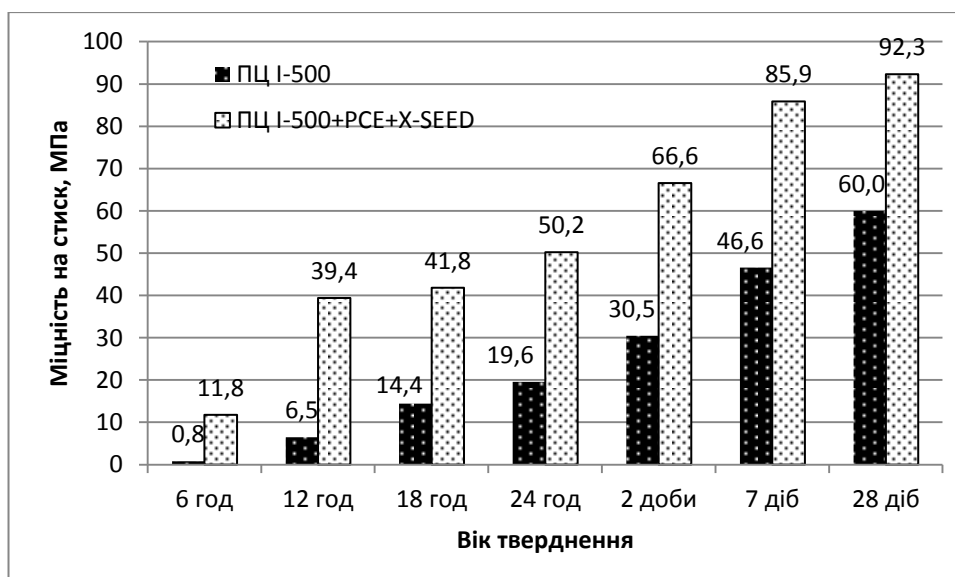


Рисунок 5.2 – Міцність бетону на основі наномодифікованої портландцементної системи ПЦ I-500P-N+PCE+X-SEED з витратою в'язучого 430 кг/м³

Визначеннями міцності бетону на основі наномодифікованої цементуючої системи ПЦ I-500P-H+PCE+X-SEED з витратою в'язучого 350 кг/м^3 показано, що через 1 добу тверднення міцність зростає у 6 разів порівняно з бетоном на основі портландцементу ПЦ I-500P-H і становить 39,3 МПа (рис. 5.3). Зростання міцності наномодифікованого бетону через 2 доби до 53,8 МПа забезпечує значний технічний ефект $\Delta f_{cm2}=300\%$. За показниками міцності через 28 дів ($f_{cm28}=89,3 \text{ МПа}$) наномодифікований бетон відповідає вимогам щодо класу за міцністю C50/60 із забезпеченням високої швидкості набору ранньої міцності ($f_{cm1}/f_{cm28}=0,46$ та $f_{cm2}/f_{cm28}=0,63$), що дозволяє класифікувати їх як швидкотверднучі високоміцні.

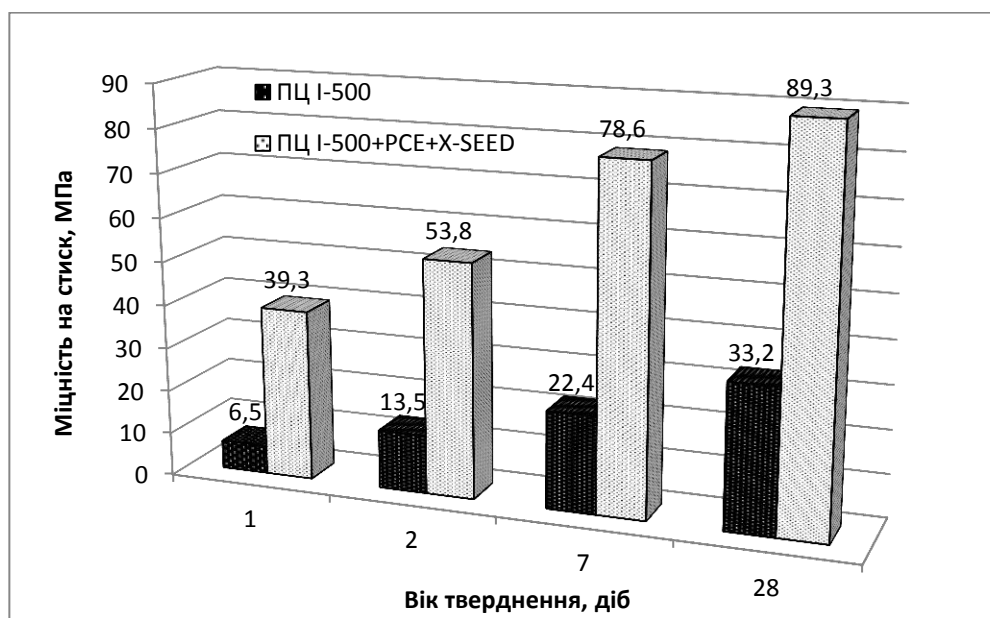


Рисунок 5.3 – Міцність бетону на основі наномодифікованої портландцементної композиції ПЦ I-500+PCE+X-SEED з витратою в'язучого 350 кг/м^3

Зменшення кількості портландцементу на 22% (з 430 до 350 кг/м^3) у складі наномодифікованого бетону спричиняє зниження ранньої міцності через 1 добу на 22%, проте через 28 дів спад міцності є незначним, що показує ефективність використання надшвидкотверднучих наномодифікованих цементуючих систем. Проведено оцінку критерію

економічної ефективності швидкотверднучих високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем за показником питомої витрати в'язучого на одиницю проектної міцності. Наномодифікування бетонів зумовлює підвищення показника ефективності використання портландцементу ($C_{Rct}^{пит}$) до 4,1–4,7 кг/МПа порівняно з 7,2–10,5 кг/МПа для бетонів контрольного складу.

Ефективність використання високофункціональних бетонів у технологіях монолітного будівництва визначається також можливістю проведення бетонних робіт протягом року, в т.ч. в умовах понижених додатних, знакозмінних та від'ємних температур. Методом низькотемпературної дилатометрії встановлено, що температура початку замерзання рідкої фази свіжозаморожених дрібнозернистих бетонів з високорухливих сумішей на основі наномодифікованої портландцементної системи, що містить PCE+X-SEED (В/Ц=0,38; РК=145 мм) (Ц:П=1:2, РК=140-150 мм), знижується до $-8,0^{\circ}\text{C}$, деформації розширення при цьому становлять 1,08 %, що на 41% нижче порівняно з бездобавочним бетоном. (рис. 5.4). Застосування наномодифікованої цементуючої системи СЕМ II/A-Q, одержаної за технологією «зверху–вниз», забезпечує зниження температури початку замерзання рідкої фази до $-9,0^{\circ}\text{C}$, а деформації розширення становлять 0,91 %.

Зниження температури замерзання порової рідини дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем зумовлене збільшенням іонної сили, щільним упакуванням частинок складових з утворенням порожнин між частинками мікро- та наномасштабу, в яких вода замерзає за нижчої температури. Крім того, наномодифіковані системи виявляють тенденцію до інтенсифікування процесів гідратації, що супроводжується зростанням кількості теплоти, внаслідок чого знижується температура замерзання рідкої фази.

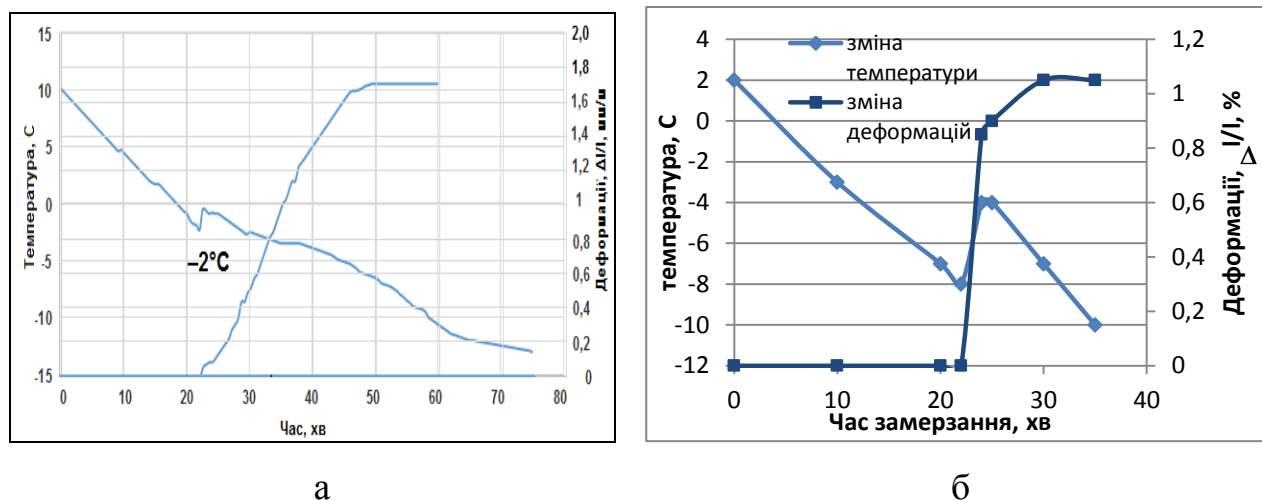
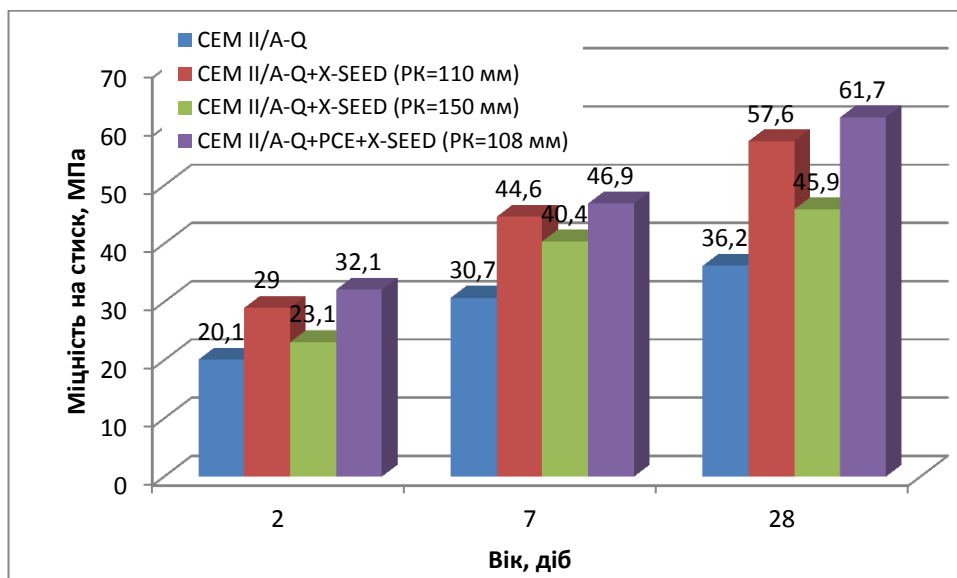


Рисунок 5.4 – Деформації розширення та температура замерзання рідкої фази свіжозамороженого дрібнозернистого бетону (Ц:П=1:2) на основі ПЦ I-500P-H (а) та наномодифікованої надшвидкотверднучої цементуючої системи (б)

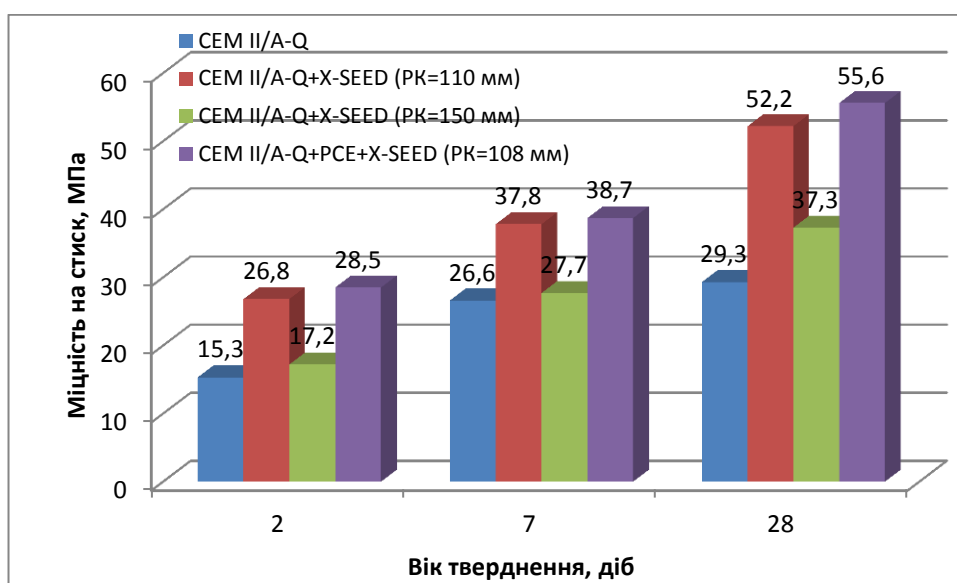
Показник питомої міцності дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованої системи СЕМ II/A-Q $f_{cm2}/f_{cm28}=0,5$ відповідає вимогам для бетонів з швидким наростанням міцності. Міцність наномодифікованих дрібнозернистих бетонів на основі системи ПЦ I-500+PCE+X-SEED у ранньому віці зростає до 32,1 МПа, що перевищує міцність бетону без добавок на 37,3% та на 10% порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500+X-SEED. Міцність дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованої надшвидкотверднучої композиції ПЦ I-500+PCE+X-SEED через 28 діб становить 61,7 МПа, а показник питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,54$, що відповідає вимогам щодо швидкотверднучих високофункціональних композитів.

Дослідження міцнісних характеристик бетону в різних температурних умовах проводили шляхом порівняння кінетики тверднення дрібнозернистих бетонів (Ц:П=1:2, РК=106–115 мм) на основі наномодифікованих портландцементних систем СЕМ II/A-Q і ПЦ I-500P+PCE+X-SEED у нормальних умовах та при знакозмінних температурах ($-2...+8^{\circ}\text{C}$). Міцність на стиск дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованої системи з

добавкою X-SEED з сумішею рухливістю $PK=150$ мм через 2 доби становить 23,1 МПа (рис. 5.5). Міцність наномодифікованих дрібнозернистих бетонів у проектному віці відповідає значенню 57,6 МПа ($PK=110$ мм) і 45,9 МПа ($PK=150$ мм).



а



б

Рисунок 5.5 – Міцність дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних систем в нормальних умовах (а) та при знакозмінних температурах (б)

Дослідженнями дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних систем показано сповільнення набору міцності при твердненні в умовах знакозмінних температур. Дрібнозернисті бетони на основі наномодифікованих цементуючих систем з добавкою PCE+X-SEED характеризуються зростанням міцності через 2 доби на 44,5% порівняно з контрольним бетоном (рис. 5.5, б). Через 28 діб тверднення наномодифіковані дрібнозернисті бетони характеризуються міцністю 52,2–55,6 МПа, у той час як для контрольного бетону проектна міцність становить 29,3 МПа. Міцність наномодифікованих бетонів в умовах знакозмінних температур становить 85–88 % міцності наномодифікованого бетону, що тверднув у нормальних умовах.

В сухих жарких умовах (температура зовнішнього повітря перевищує 25°C, а відносна вологість становить 50% і менше) відбувається швидка втрата води замішування, нерівномірне розподілення вологісних та температурних деформацій по об'єму, що спричиняє розвиток напружень в бетоні, недобір міцності композиту і підвищення його чутливості до тріщиноутворення.

Згідно з результатами досліджень дрібнозернистих високофункціональних бетонів (ПК=190-205 мм) на основі наномодифікованих цементуючих систем у нормальних ($t=20\pm 3^\circ\text{C}$, $\phi\geq 95\%$) та повітряно-сухих ($t=20\pm 3^\circ\text{C}$, $\phi=50-60\%$) умовах встановлено зростання деформацій усадки зразків дрібнозернистого бетону на основі ПЦ I-500 у повітряно-сухих умовах, спричинених випаровуванням надлишку води замішування (рис. 5.6). Деформації усадки зразків бетону на основі ПЦ I-500P-H, стабілізовані через 56 діб тверднення, становлять 0,69 мм/м. Дрібнозернисті бетони на основі наномодифікованих цементуючих систем характеризуються зниженням деформацій усадки до 0,30 мм/м при застосуванні системи, що містить PCE+X-SEED, та 0,28 мм/м при використанні СЕМ II/A-Q. Низькі значення деформацій усадки спричинені активною адсорбцією води на розвинутій міжфазній поверхні в присутності

нанорозмірних добавок, значного водоредукуючого ефекту при введенні полікарбоксилатів та швидким зв'язуванням води у гідратні новоутворення.

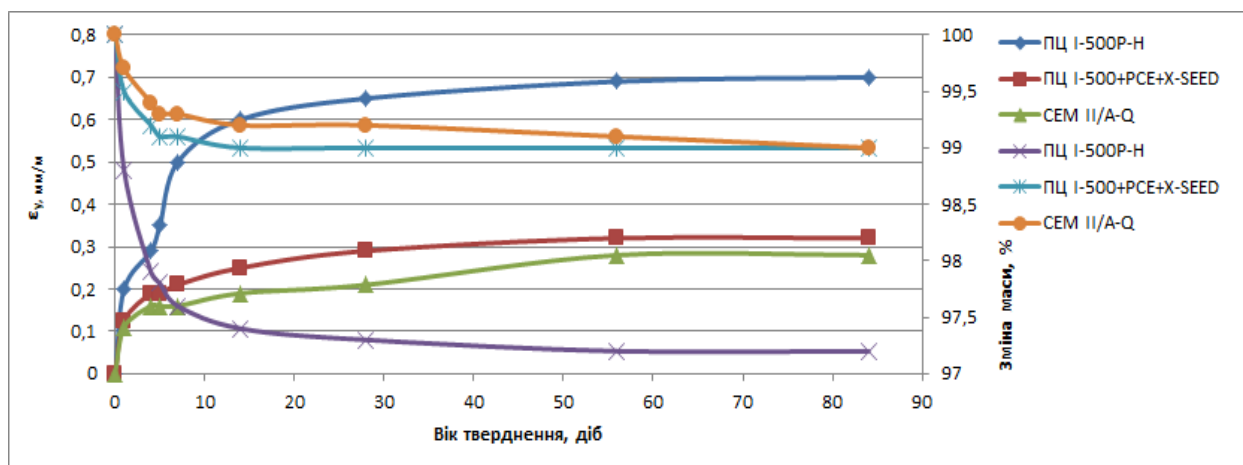


Рисунок 5.6 – Деформації усадки та зміна водовмісту дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних систем

Результати досліджень міцності свідчать про протікання деструктивних процесів у цементній матриці, спричинених втратою вологи, у ранні періоди гідrataції в повітряно-сухих умовах. Міцність дрібнозернистих бетонів з оптимізованою структурою на мезорівні ($V/C=0,27$; $R_K=215$ мм) з використанням наномодифікованої цементуючої системи СЕМ II/A-Q в нормальних умовах тверднення через 1; 2; 7 та 28 днів становить відповідно 49,0; 70,2; 83,4 та 95,8 МПа, а при використанні системи, що містить PCE+X-SEED ($V/C=0,27$; $R_K=190$ мм) – відповідно 54,6; 72,8; 89,4 та 115,2 МПа.

Міцність на стиск дрібнозернистого бетону на основі ПЦ I-500P-H через 2 та 28 днів в повітряно-сухих умовах тверднення знижується відповідно на 14,1 та 43,9 % порівняно з міцністю бетону в нормальних умовах (табл. 5.1), що спричинено випаровуванням води та збільшенням деформацій усадки. Недобір міцності становить 12-20 % через 28 днів тверднення.

Міцнісні показники дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованої системи «знизу-вверх» ПЦ I-500+X-SEED+PCE ($V/C=0,27$; $R_K=190$ мм) зростають на 7,1 та 8,7% через 7 та 28 днів відповідно та на 2,2 % при застосуванні ізорухливої портландцементної системи

СЕМ II/A-Q порівняно з ПЦ I-500P-N. Завдяки оптимізованій мезоструктурі дрібнозернистого бетону, що досягається використанням жовківського піску та відсіву щебеню фракції 2-5 мм, а також удосконаленої мікро- та наноструктури при введенні наномодифікаторів досягаються високі показники міцності на стиск, як в нормальних (95,8-115,2 МПа), так і повітряно-сухих (78,4-105,0 МПа) умовах. Ефекти упакування частинок цементуючої системи ультрадисперсними мінеральними добавками, ущільнення матриці при реалізації водоредукуючої дії полікарбонатів, прискорене протікання процесів гідратації, присутність енергетично активних частинок у складі мінеральної добавки, які забезпечують взаємодію з гідроксидом кальцію з отриманням додаткової кількості гідратних новоутворень на ранніх стадіях, отримання підвищеної міцності бетонів на основі наномодифікованих композицій як у нормальних, так і повітряно-сухих умовах.

Таблиця 5.1

Міцність дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій в повітряно-сухих умовах тверднення

| В'язуче | В/Ц | РК, мм | Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб | | | |
|----------------------|------|-----------|--|------|------|-------|
| | | | 1 | 2 | 7 | 28 |
| ПЦ I-500P-N | 0,44 | 200 | 19,2 | 28 | 48,3 | 68,4 |
| СЕМ II/A-Q | 0,27 | 215 | 49,0 | 65 | 78,4 | 78,4 |
| ПЦ I-500P+PCE+X-SEED | 0,27 | 190 | 54,6 | 71,2 | 84,6 | 105,0 |

Підвищені будівельно-технічні показники високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем в ранньому віці забезпечується за рахунок швидкого формування структури цементуючої матриці. Так, через 1 добу тверднення такі бетони характеризуються середньою густиною 2420-2430 кг/м³, водопоглинанням за масою 2,3-3,1 мас.%, показником середнього розміру пор 1,3-2,1,

деформаціями усадки 0,10-0,15 мм/м (табл. 5.2). За показниками деформативних показників через 1 добу (призмовою міцністю 36-37 МПа, модулем пружності 33,7-35,4 ГПа) бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем відповідають нормативним значенням для бетонів класу С32/40, що дозволяє проводити раннє навантаження будівельних конструкцій на основі таких бетонів. Показники корозійної стійкості, визначені на зразках, які через 1 добу тверднення поміщали в агресивне сульфатне середовище, для бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем становлять $K_{зг}=0,84-0,90$. Це вказує на підвищену стійкість розроблених композитів до агресивного впливу сульфатів.

Таблиця 5.2

**Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів
у ранньому віці (через 1 добу тверднення)**

| Показник | Значення показника для | | |
|--|------------------------|--|---|
| | контроль-ного | високофункціонального бетону за технологіями | |
| | | «зверху-вниз» СЕМ II/A-Q | «знизу-вверх» ПЦ I-500P+ PCE+X-SEED |
| Показник конструктивності бетонної суміші (витрата портландцементу), Ц кг/м ³ | 430 | 430 | 430 |
| Марка суміші за легкоукладальністю | P5 | P5 | P5 |
| Середня густина бетону, $\rho_{сер}$, кг/м ³ | 2380 | 2420 | 2430 |
| Пористість бетону, П, % | 21,7 | 5,6 | 7,5 |
| Показник середнього розміру пор | 22,2 | 2,1 | 1,3 |
| Міцність на стиск, f_{cm} , МПа | 19,6 | 64,3 | 50,2 |
| Призмova міцність, $f_{ck, prism}$, МПа | 10,3 | 36,8 | 36,3 |
| Модуль пружності, E_{cm} , ГПа | 22,2 | 33,7 | 35,4 |
| Усадка бетону, ϵ_y , мм/м | 0,20 | 0,10 | 0,15 |
| Водопоглинання за масою, W_m , % | 9,1 | 2,3 | 3,1 |
| Корозійна стійкість, $K_{зг}$ | 0,74 | 0,90 | 0,84 |

Визначення показників структури бетонів на основі СЕМ II/A-Q (табл. 5.3) свідчить про підвищені значення середньої густини (2395–2468 кг/м³), зумовлені ущільненням структури в результаті утворення додаткових гідратних фаз. Високофункціональні бетони на основі СЕМ II/A-Q (ОК=4 см) характеризуються незначним об'ємним водопоглинанням 2,69 %, що характеризує відкриту капілярну пористість, загальна пористість бетону складає 6,87 %. Середнє значення показника середнього розміру капілярів бетонів на основі ПЦ I-500P-N становить 10 та 10,3 відповідно з сумішей з ОК=4 см та 20 см. При застосуванні наномодифікованої цементуючої системи СЕМ II/A-Q показник середнього розміру капілярних пор бетону зменшується до 2,3-4,8 залежно від рухливості бетонної суміші.

Таблиця 5.3

**Показники середньої густини та пористості
високофункціональних бетонів**

| Характеристика | Вид в'язучого | | | | |
|---|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|------|
| | ПЦ I-500, ОК=5см | ПЦ I-500, ОК=20см | СЕМ II/A-Q ОК=4см | СЕМ II/A-Q, ОК=20 см | |
| Середня густина в стані, кг/м ³ : | | | | | |
| сухому | 2395 | 2383 | 2468 | 2422 | |
| водонасиченому | 2455 | 2460 | 2495 | 2465 | |
| Водопогли- нання | за масою, W_m , % | 2,52 | 3,25 | 1,09 | 1,76 |
| | за об'ємом, W_o , % | 6,04 | 7,74 | 2,69 | 4,26 |
| Пористість, % | | | | | |
| загальна, P_p | 9,62 | 10,08 | 6,87 | 8,60 | |
| відкрита, P_o | 6,04 | 7,74 | 2,69 | 4,26 | |
| закрита, P_z | 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 високофункціонального бетону знижується на 16-32% порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500P-H. У присутності ультра- та нанодисперсних добавок відкрита пористість бетону зменшується до 2,68-4,26%. Зниження пористості при використанні наномодифікаторів спричинене кольматацією порового простору нанорозмірними продуктами гідратації, блокуванням та перериванням капілярів з зміною відкритої пористості на закриту.

Використання добавки на основі нанорозмірних гідросилікатів кальцію забезпечує зменшення відкритої пористості дрібнозернистих бетонів завдяки оптимальному розподіленню додаткових гідратних фаз в міжзерновому просторі тверднучої цементуючої матриці, при цьому загальна пористість відповідає значенню 13,3%, що в 1,4 рази нижче, ніж бетону без добавок (табл. 5.4). Використання наномодифікованої цементуючої системи дозволяє одержувати бетони з низькими показниками пористості ($P_v=2,5\%$, $P_z=11,1\%$). При використанні наномодифікованих портландцементних систем спостерігається зниження капілярності бетонів. Показник середнього розміру капілярів бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем характеризується значенням 1,2; у той час як на основі СЕМ II/A-Q - 1,08.

Таблиця 5.4

**Основні параметри пористої структури бетонів на основі
наномодифікованих портландцементних систем**

| Композиція | Пористість, % | | | Показник середнього розміру пор, λ_1 | Показник однорідності пор за розмірами, α |
|----------------------|---------------|-------|------|--|--|
| | P_v | P_z | P | | |
| ПЦ I-500P-H | 6,4 | 12,3 | 18,7 | 2,12 | 0,25 |
| СЕМ II/A-Q | 2,7 | 12,2 | 14,9 | 1,08 | 0,45 |
| ПЦ I-500P+X-SEED+PCE | 2,2 | 11,1 | 13,3 | 1,2 | 0,32 |
| СЕМ II/A-Q+ X-SEED | 2,5 | 8,6 | 11,1 | 1,15 | 0,38 |

Введення заповнювача у високорухливу цементну матрицю змінює її властивості, викликаючи появу контактного шару, який може послаблюватись внаслідок внутрішньої седиментації та пристінкового ефекту, що визначає особливу роль контактної зони як структурного елемента бетону. Якість контактної зони між заповнювачем та цементним каменем значною мірою впливає на міцність, проникність, довговічність, експлуатаційну надійність високофункціональних бетонів. Основною причиною руйнування бетону при різного роду силових зовнішніх впливах є його розтріскування по найслабшому місці в матеріалі [32, 139].

Проаналізовано розподіл вмісту повітря в бетонах на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем з використанням удосконаленого процесу розрахунку пустот згідно з EN 480-11 з використанням системи RapidAir457 (рис. 5.7, а). На стереофотографії зразка контрольного складу бетону з високорухливої суміші показано, що повітряні пустоти зосереджені навколо зерен крупного заповнювача. Цей факт свідчить про слабке зчеплення цементного каменю з щебенем. Контактна зона розглядається як особливий елемент структури бетону, що формується в результаті фізико-хімічних процесів взаємодії цементного каменю із заповнювачем в присутності води, адсорбованої на поверхні зерен. Контактний шар суттєво послаблюється за рахунок пор, утворених під заповнювачем в результаті седиментаційних процесів через недостатню водоутримувальну здатність портландцементу в умовах підвищеної рухливості бездобавочної бетонної суміші. У той же час, аналіз стереофотографій високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем свідчить про формування щільного контактного шару та відсутність повітряних пор розміром більших 65 мкм на межі «цементний камінь-крупний заповнювач».

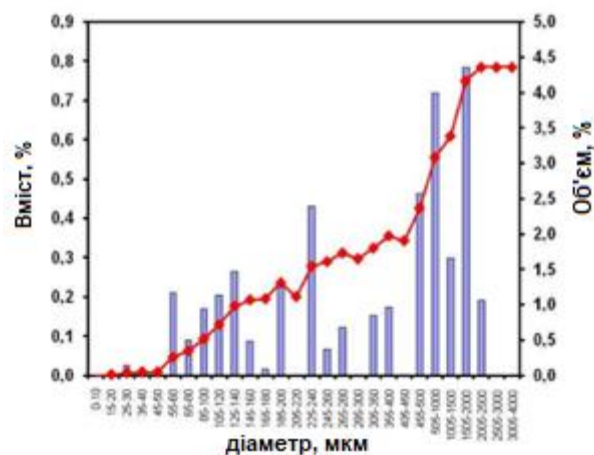
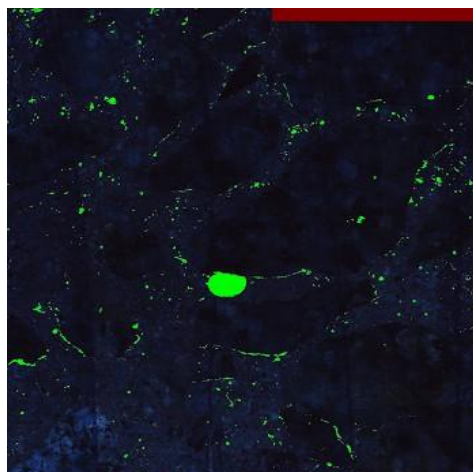
Дані розподілення повітряних порожнин у зразках бетону через 180 діб тверднення в діапазоні розмірів (0-4000 мкм) наведено на рис. 5.7, б. При застосуванні наномодифікованих цементуючих систем з комплексними

нанодобавками, що містять метакаолін, мікро-, нанокремнезем та полікарбоксилатний суперпластифікатор (СЕМ П/А-Q), а також наночастинки гідросилікатів кальцію (ПЦ I-500P+X-SEED+PCE), спостерігається зменшення загального вмісту повітря та розмірів порожнин. Наномодифікування забезпечує формування щільної структури бетону з загальним вмістом повітря 0,40–0,63%, питомою поверхнею повітряних порожнин 18,62–23,13 мм⁻¹, параметр "вміст мікропор", який еквівалентний вмісту повітряних пор діаметром менше 0,3 мм, для бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем становить 0,18-0,23.

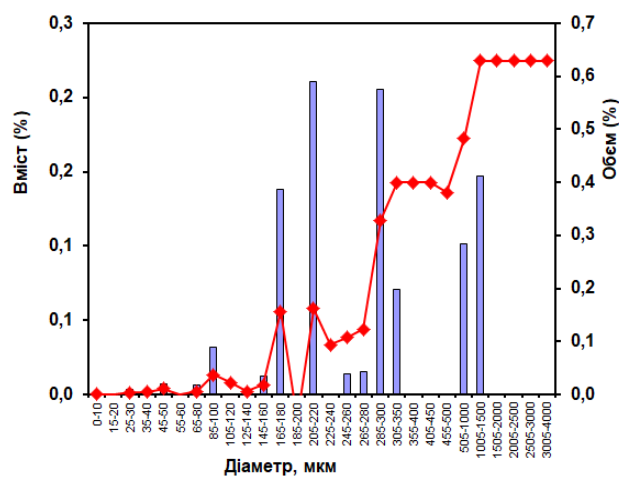
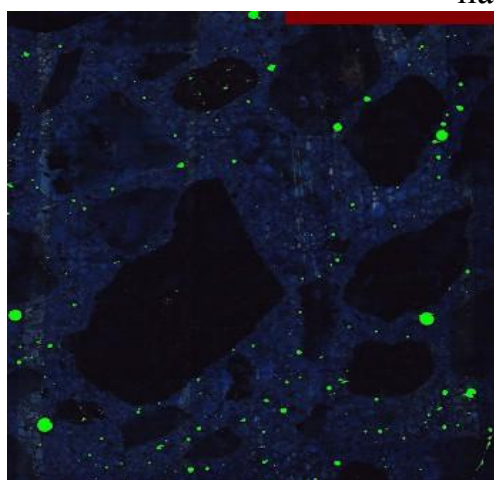
Експлуатаційна надійність роботи наномодифікованих бетонів визначається їх міцністю, довговічністю, тріщиностійкістю. Міцнісні характеристики бетону залежать значною мірою від кількості, розміру та орієнтації наявних дефектів, які виникають як на стадії виготовлення, так і на стадії експлуатації. Експлуатаційні тріщини в бетоні формуються в результаті деформування, викликаного прикладанням зовнішніх механічних навантажень, або внутрішнього тиску, пов'язаного з фазовим переходом води, усадкою чи набуханням. На міцнісні властивості матеріалу суттєвий вплив мають не тільки утворення в процесі навантаження нових дефектів, але й початкова дефектність структури. У контактній зоні цементний камінь–заповнювач через недостатнє зчеплення кількість дефектів і пор більша, ніж в об'ємі бетону. Тому в цій зоні при навантаженні відбувається інтенсивний рух дислокацій, розрихлення матеріалу та утворення мікротріщин, що підвищує ймовірність руйнування по дефектних місцях.

При механічному навантаженні матеріалу біля вершин тріщин виникають напруження, які значно перевищують граничні напруження даного матеріалу, що спричиняє ріст тріщини. При цьому в пружних однорідних матеріалах ріст тріщини відбувається при перевищенні енергії розриву зв'язків над енергією утворених поверхонь [32, 139].

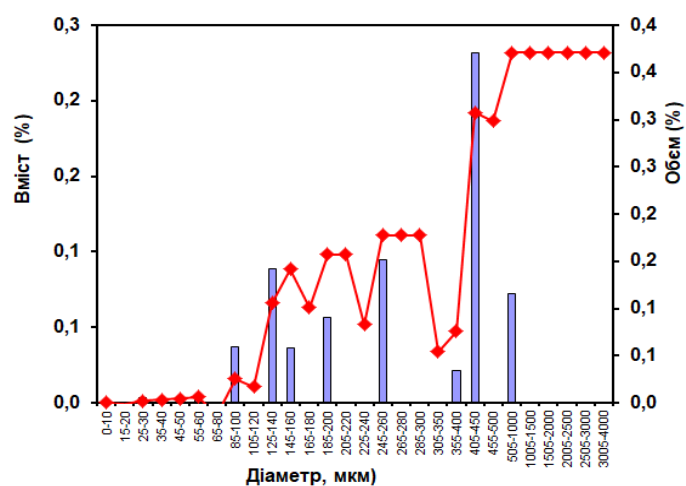
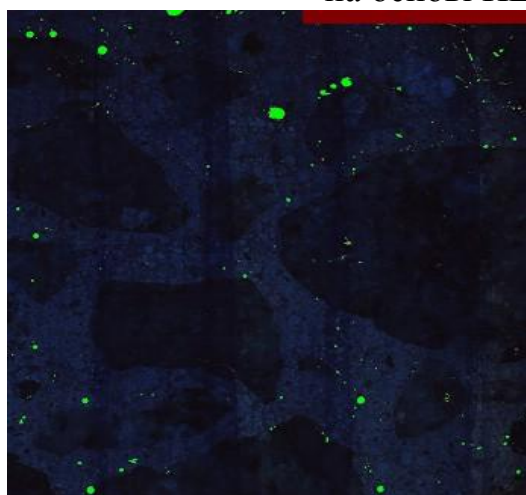
на основі ПЦ I-500P-H



на основі СЕМ II/A-Q



на основі ПЦ I-500P-H + X-SEED+PCE



а

б

Рисунок 5.7 – Стерефотографії (а) та розподілення повітряних пор за розміром (б) високофункціональних бетонів

Крихке руйнування супроводжується мінімальним поглинанням енергії і майже відсутньою пластичною деформацією. Пластичне руйнування супроводжується значною пластичною деформацією і ще до повного порушення структури можуть виникати внутрішні пошкодження в місцях неоднорідностей та дефектів. Для характеристики тріщиноутворення згідно з ДСТУ Б В 2.7-227:2009 визначено коефіцієнт інтенсивності напружень, який враховує інтенсивність полей напружень біля вершини тріщини, де відбувається процес руйнування матеріалу. Максимальне значення коефіцієнта інтенсивності дозволяє характеризувати здатність матеріалу чинити опір розвитку тріщин і показує величину напружень, при яких настає неконтрольований ріст цих тріщин [194].

Закономірності поширення тріщин у бетонах під навантаженням вивчені методами механіки руйнувань за рівнем критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{c*} при нерівноважних випробуваннях до дефрагментації зразків через 28 діб тверднення в нормальних умовах. При цьому встановлено, що дрібнозернисті бетони на основі наномодифікованих портландцементів характеризуються підвищенням коефіцієнта інтенсивності напружень в 1,9 рази ($K_{c*} = 1,36 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$) порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500Р-Н ($K_{c*} = 0,71 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$).

Застосування наномодифікованих цементуючих систем дає змогу забезпечити зростання міцності на стиск в результаті „ефекту мікронаповнювача” та формування додаткової кількості гідратних нанодисперсних фаз у неклінкерній частині цементуючої системи в ранній період тверднення, а підвищення міцності на згин – за рахунок ефекту самоармування кристалогідратами голчастого та волокнистого габітуса, що спричиняє зростання коефіцієнта тріщиностійкості з 0,15 до 0,18-0,21 порівняно з бетоном на основі ПЦ І-500Р-Н без добавок, і дозволяє віднести дані портландцементні системи до не крихких (рис. 5.8).

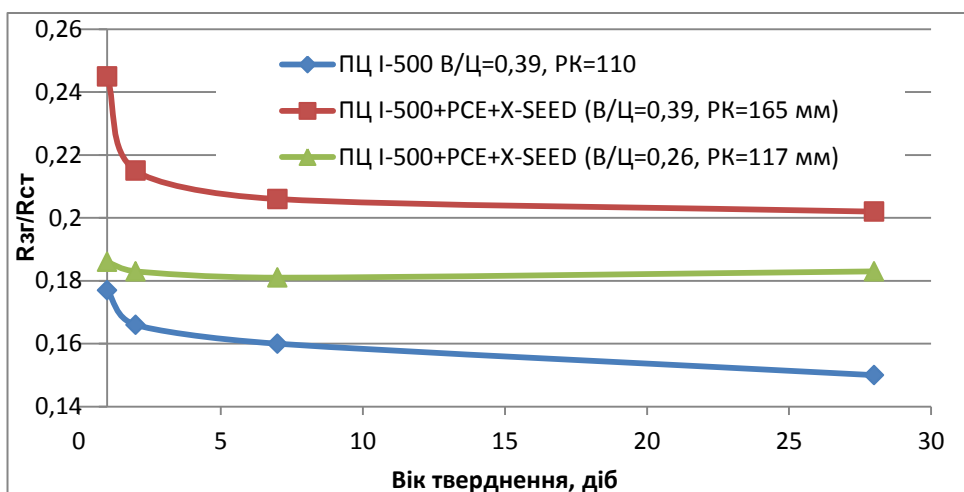


Рисунок 5.8 – Коефіцієнт тріщиностійкості високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем

Результати дослідження будівельно-технічних властивостей бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем СЕМ II/A-Q (ОК=20 см) через 28 днів свідчать про їх високі деформативні показники (призмова міцність 46,3 МПа, модуль пружності 41,2 ГПа) (табл. 5.5). Модуль пружності бетону на основі наномодифікованої системи СЕМ II/A-Q зростає на 24% (ОК=20 см) порівняно з контрольним бетоном. Результатами досліджень деформативних характеристик високофункціональних бетонів на основі ПЦ I-500+X-SEED+PCE встановлено, що їх модуль пружності становить 53,6 ГПа, а коефіцієнт Пуассона – 0,17.

Таблиця 5.5

Показники деформативності наномодифікованих бетонів

| Серія бетону | Призмова міцність, МПа | Кубикова міцність, МПа | Модуль пружності, ГПа | Коефіцієнт Пуассона |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| ПЦ I-500 (ОК=4 см) | 40,3 | 50,9 | 39,4 | 0,18 |
| ПЦ I-500 (ОК = 20 см) | 32,0 | 42,9 | 33,7 | 0,19 |
| СЕМ II/A-Q (ОК=4 см) | 60,4 | 71,1 | 50,5 | 0,17 |
| СЕМ II/A-Q (ОК=20 см) | 46,3 | 54,7 | 41,2 | 0,17 |
| ПЦ I-500P+X-SEED + PCE (ОК=22 см) | 85,5 | 92,3 | 53,6 | 0,17 |

Результати досліджень корозійної стійкості наномодифікованих дрібнозернистих бетонів щодо впливу навколишнього середовища ХА (дія сульфатного та магнезіального середовища) показали, що міцність на згин наномодифікованого дрібнозернистого бетону через 6 місяців, практично не змінюється (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Випробування корозійної стійкості бетонів (клас ХА)

| Вид корозії | Середовище | Міцність на стиск/згин бетону, МПа, через 6 місяців, на основі | | | |
|-----------------|---------------------------------|--|--|---|---------------------------------------|
| | | ПЦ І-500Р (В/Ц=0,37; РК=108 мм) | СЕМ ІІ/А-Q (В/Ц=0,37; РК=138 мм) | ПЦ І-500Р + Х-SEED+PCE (В/Ц=0,37; РК=160 мм) | ПЦ І-500Р (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 на основі ПЦ І-500Р-Н 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. Значення коефіцієнта корозійної стійкості за показниками міцності на стиск ($K_{ст}=0,93-0,92$) та згин ($K_{зг}=1,01-1,21$) для дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних систем задовольняють вимоги діючого нормативного документа щодо корозійної стійкості в сульфатному та магнезіальному середовищі. Підвищення корозійної стійкості наномодифікованих бетонів відбувається в результаті

зниження відкритої пористості, покращеної порової структури та зв'язування кальцію гідроксиду в гідратні сполуки.

Використання наномодифікованих портландцементних систем дозволяє забезпечити високу стійкість високофункціональних дрібнозернистих бетонів ($R_K=200-215$ мм) на їх основі щодо деформацій, спричинених поперемінною дією зволоження-висушування (атмосферостійкість). Після 50 циклів зволоження-висушування дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем спостерігається приріст їх міцності на стиск на 10-18% порівняно з бетоном без добавок. Коефіцієнт повітростійкості за міцністю на стиск дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих портландцементних систем через 100 циклів становить $K=0,94-0,96$, що задовольняє вимоги щодо атмосферостійкості розроблених бетонів.

Результати порівняльних досліджень будівельно-технічних властивостей високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем за технологіями нанокompозитів «зверху-вниз» та «знизу-вверх» представлені в табл. 5.7.

Отже, розроблені високофункціональні бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем за технологіями «зверху-вниз» та «знизу-вверх» характеризуються високими ранньою та проектною міцністю, деформативними властивостями, морозостійкістю, корозійною стійкістю, що визначає їх довговічність, надійну експлуатацію, широкий спектр областей використання при ремонті, реконструкції та новому будівництві житлових, громадських та дорожніх об'єктів.

Таблиця 5.7

Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів

| Показник | Одиниці вимірювання | Значення показника для швидкотверднучого високофункціонального бетону за технологіями | |
|--|-----------------------|---|---------------|
| | | «зверху-вниз» | «знизу-вверх» |
| Показник конструктивності бетонної суміші (витрата портландцементу), Ц | кг/м ³ | 350 | 430 |
| Марка суміші за легкоукладальністю | | P4 | P5 |
| Об'єм втягнутого повітря в бетонній суміші, V _п | % | 2,0 | 1,5 |
| Водо- / 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 _{cm} , у віці, діб | МПа | | |
| 1 | | 23,0 | 43,9 |
| 2 | | 32,1 | 66,6 |
| 7 | | 42,4 | 85,9 |
| 28 | 56,9 | 92,3 | |
| Оцінка питомої міцності, f _{cm2} /f _{cm28} | | 0,56 | 0,72 |
| Призмova міцність, f _{ck, prism} | МПа | 46,3 | 85,5 |
| Модуль пружності, E _{cm} | ГПа | 41,2 | 53,6 |
| Коефіцієнт Пуассона, ν | | 0,17 | 0,17 |
| Усадка бетону, ε _y | мм/м | 0,28 | 0,32 |
| Водопоглинання за масою, W _m | % | 1,7 | 2,1 |
| Капілярне підсмоктування – індекс, SI | мм/год ^{0,5} | 0,07 | 0,05 |
| Марка за водонепроникністю | | W 18 | W 20 |
| Марка за морозостійкістю | | F 300 | F 400 |
| Корозійна стійкість, КС ₆ | | 1,2 | 1,1 |
| Атмосферостійкість | | 0,94 | 0,96 |
| Коефіцієнт конструктивної якості, ККЯ | МПа | 24,2 | 38,0 |
| Питома витрата портландцементу на одиницю проектної міцності | кг/МПа | 6,15 | 4,65 |

5.2. Самоущільнювальні бетони з швидким наростанням міцності

Впровадження інноваційних технологій в будівництві, архітектурі та дизайні полягає у створенні оригінальної архітектурної концепції з врахуванням містобудівних, функціонально-планувальних та об'ємно-просторових рішень, які пов'язані з задоволенням соціальних вимог, підвищенням комерційного успіху проєктів та забезпеченням туристичної привабливості міст і стосуються не тільки архітектурного вигляду новозведених будівельних об'єктів і будівель, що реставруються (колір, архітектурний стиль, поверховість і т.д.), але і загального вигляду вулиць, площ, парків та приватних садиб. При цьому широкого використання набуває самоущільнювальний, так званий архітектурний бетон, який є новітнім будівельним матеріалом, що поєднує конструктивні та декоративні функції. Його застосування відбувається за трьома основними напрямками: для створення споруд різних конфігурацій за допомогою опалубки (геометричний бетон); оброблення і декорування готових поверхонь (декоративний бетон); створення об'ємних художньо-декоративних виробів: скульптур, барельєфів, малих архітектурних форм (скульптурний бетон) [3].

У технології високотехнологічного архітектурного бетону актуальною проблемою є одержання бетонних сумішей, здатних до самоущільнення із дотриманістю властивостей в часі, що дозволяє уникнути трудомістких, енергозатратних операцій їх вкладання та ущільнення, забезпечуючи самовільне видалення повітря, повну інкапсуляцію всіх арматурних стержнів, високої якості поверхні конструкції після розпалублення [186, 289]. При цьому виникає необхідність отримання архітектурного самоущільнювального бетону з швидким наростанням міцності, що забезпечує можливість скорочення виробничого циклу, збільшення оборотності опалубки і форм та дозволяє підвищити ефективність будівництва.

Запроектовано склади самоущільнювального бетону на основі швидкотверднучих цементуючих систем „портландцемент – активні мінеральні добавки – мікронаповнювачі – комплексні хімічні добавки” з використанням методу ортогонально-центрального композиційного планування. Факторами оптимізації вибрано кількість алюмосульфатної добавки (АСД) ($X_1=0; 60; 120$ кг) та вапнякового мікронаповнювача ($X_2=0; 100; 200$ кг) при стабілізованих значеннях витрати полікарбонатного суперпластифікатора (2 мас.%) і прискорювачів тверднення (натрію тіосульфат і роданід – 1 мас.%), а також оптимізованого складу дрібного заповнювача. Характеристика плану та матриця планування і результати повного двофакторного експерименту наведені в табл. 5.8 та 5.9 відповідно.

Таблиця 5.8

Характеристика плану експерименту

| Характеристика | Параметри планування | | |
|---------------------|--|------------|-----------------------------|
| | Витрата в'язучого на 1 м ³ бетону | | Вміст вапняку, кг (X_2) |
| | АСД, кг (X_1) | Цемент, кг | |
| Головний рівень “0” | 60 | 480 | 100 |
| Нижній рівень “-1” | 0 | 540 | 0 |
| Верхній рівень “+1” | 120 | 420 | 200 |

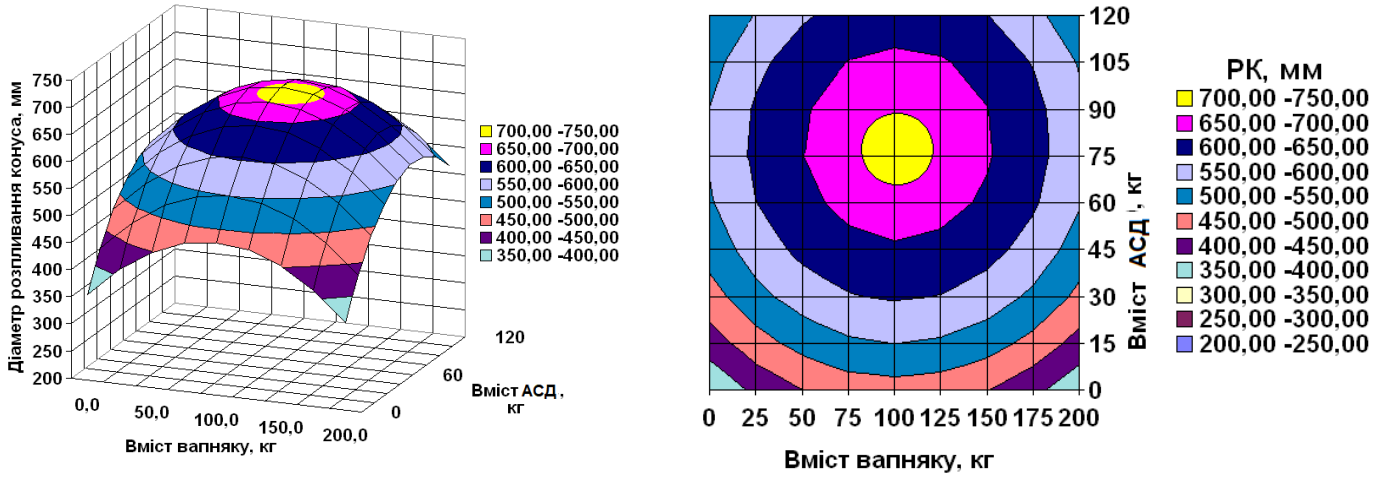
Аналіз отриманих математичних залежностей, а також їх графічна інтерпретація (рис. 5.9, 5.10) дозволяють визначити оптимальний склад самоущільнювального бетону за критеріями рухливості та міцності. Верифікація самоущільнювальних бетонних сумішей (Ц:П:Щ=1:1,52:2,04; Ц=480 кг/м³) згідно з EN 12350 з оптимальним складом мінеральних та комплексних хімічних добавок пластифікуюче-прискорюючої дії показала, що бетонні суміші характеризуються класом розпливання SF2 (діаметр розпливання 660-730 мм), клас в'язкості VS2 ($T_{500}=5-8$ с), клас здатності до проникнення PJ1 (ступінь блокування PJ=8-9 мм), клас стійкості до сегрегації SR1 (індекс сегрегації SR=10-15%).

Таблиця 5.9

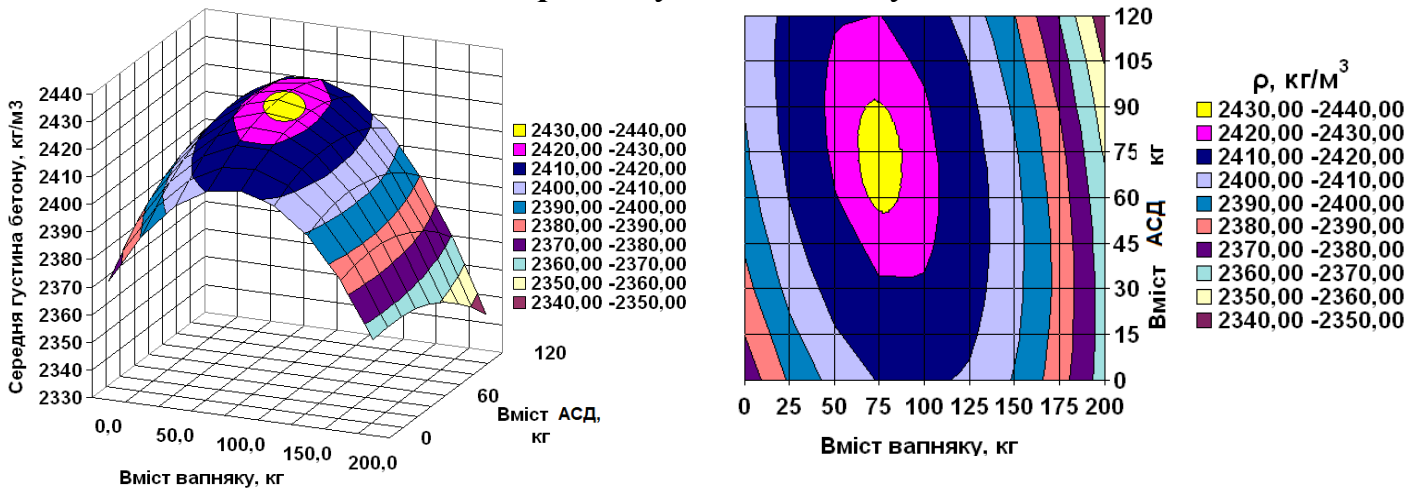
Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту (Ц:П:Щ=1:1,52:2,04)

| № п/ п | Матриця плану- вання | | Витрата матеріалів, кг/м ³ | | | | | | В/Ц (В/В'яж) | РК, мм | Середня густина бетону, кг/м ³ | Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб | | | f _{cm2} /f _{cm28} |
|--------------|----------------------------|----------------|---------------------------------------|-----|--------|-------|--------|------|-----------------|-----------|--|--|------|------|-------------------------------------|
| | X ₁ | X ₂ | Цемент | АСД | Вапняк | Пісок | Щебінь | Вода | | | | 2 | 7 | 28 | |
| 1 | -1 | -1 | 540 | - | - | 729 | 980 | 170 | 0,31 (0,31) | 400 | 2330 | 27,6 | 31,8 | 50,7 | 0,54 |
| 2 | -1 | 0 | 540 | - | 100 | 629 | 980 | 180 | 0,33 (0,33) | 410 | 2400 | 29,8 | 39,4 | 55,6 | 0,54 |
| 3 | -1 | +1 | 540 | - | 200 | 529 | 980 | 180 | 0,33 (0,33) | 390 | 2360 | 21,9 | 30,8 | 53,0 | 0,41 |
| 4 | 0 | -1 | 480 | 60 | - | 729 | 980 | 170 | 0,35 (0,31) | 500 | 2370 | 24,6 | 36,7 | 62,5 | 0,39 |
| 5 | 0 | 0 | 480 | 60 | 100 | 629 | 980 | 170 | 0,35 (0,31) | 730 | 2430 | 54,4 | 63,7 | 80,9 | 0,67 |
| 6 | 0 | +1 | 480 | 60 | 200 | 529 | 980 | 180 | 0,38 (0,33) | 540 | 2380 | 25,9 | 34,6 | 59,5 | 0,44 |
| 7 | +1 | -1 | 420 | 120 | - | 729 | 980 | 170 | 0,47 (0,35) | 520 | 2410 | 30,2 | 44,7 | 63,1 | 0,48 |
| 8 | +1 | 0 | 420 | 120 | 100 | 629 | 980 | 170 | 0,47 (0,35) | 640 | 2420 | 35,1 | 45,8 | 66,7 | 0,53 |
| 9 | +1 | +1 | 420 | 120 | 200 | 529 | 980 | 180 | 0,43 (0,33) | 500 | 2370 | 17,1 | 28,9 | 49,0 | 0,35 |
| 10 | | | 420 | 120 | 50 | 679 | 980 | 170 | 0,47 (0,35) | 600 | 2290 | 34,4 | 44,9 | 65,4 | 0,53 |
| 11 | | | 540 | - | 50 | 679 | 980 | 170 | 0,31 (0,31) | 410 | 2300 | 28,6 | 37,2 | 51,5 | 0,56 |
| 12 | | | 480 | 60 | 50 | 679 | 980 | 180 | 0,38 (0,33) | 640 | 2330 | 35,1 | 60,1 | 73,7 | 0,48 |

діаметр розливання конуса бетонної суміші



середня густина бетону



оцінка питомої міцності згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008

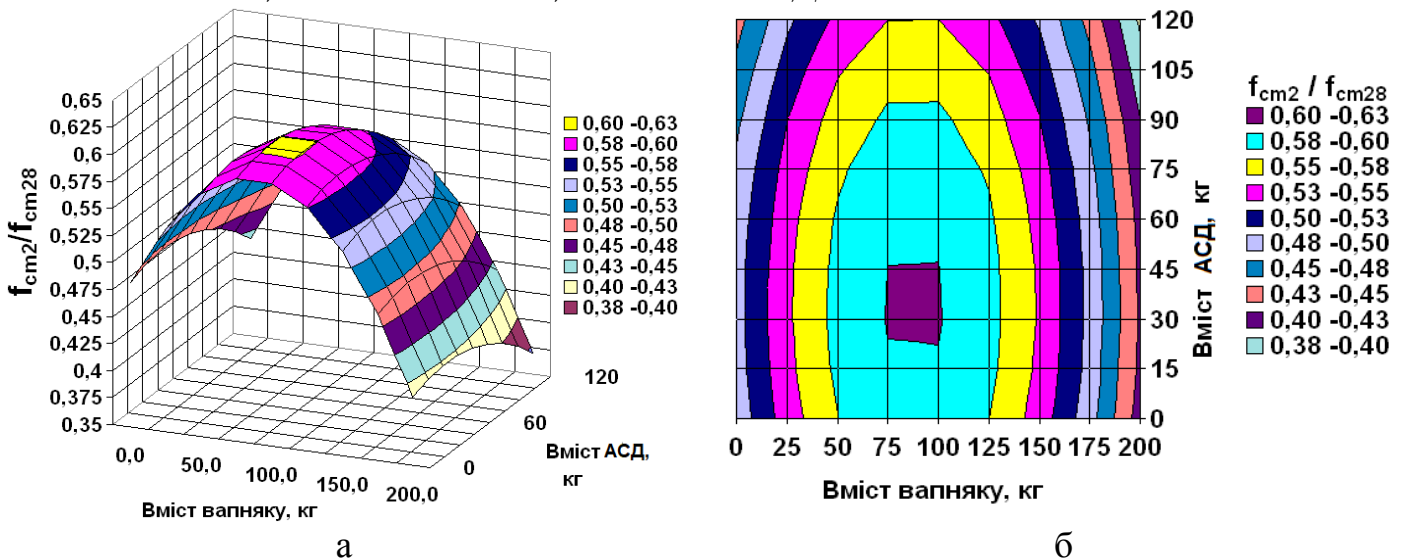
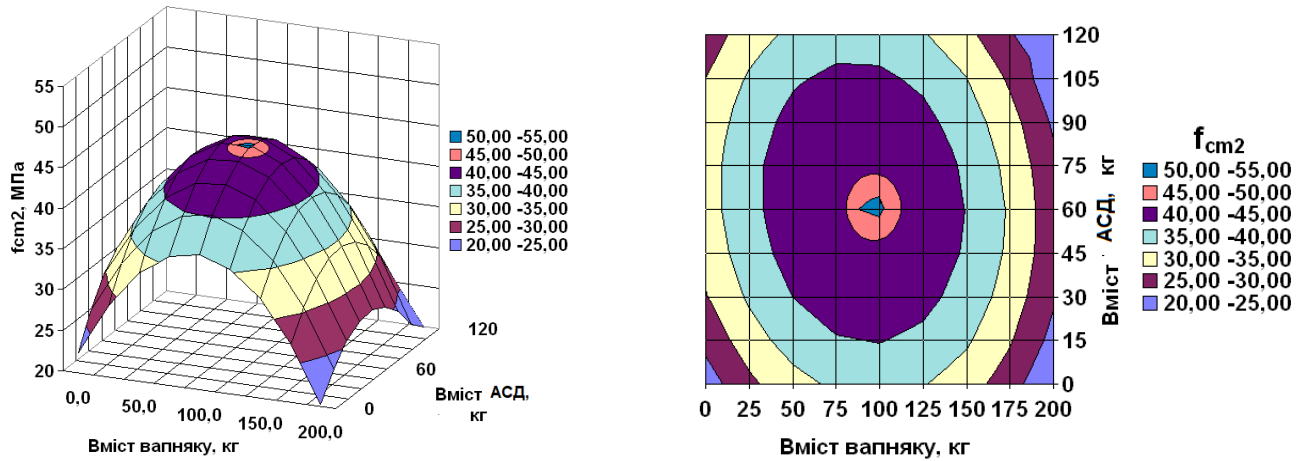
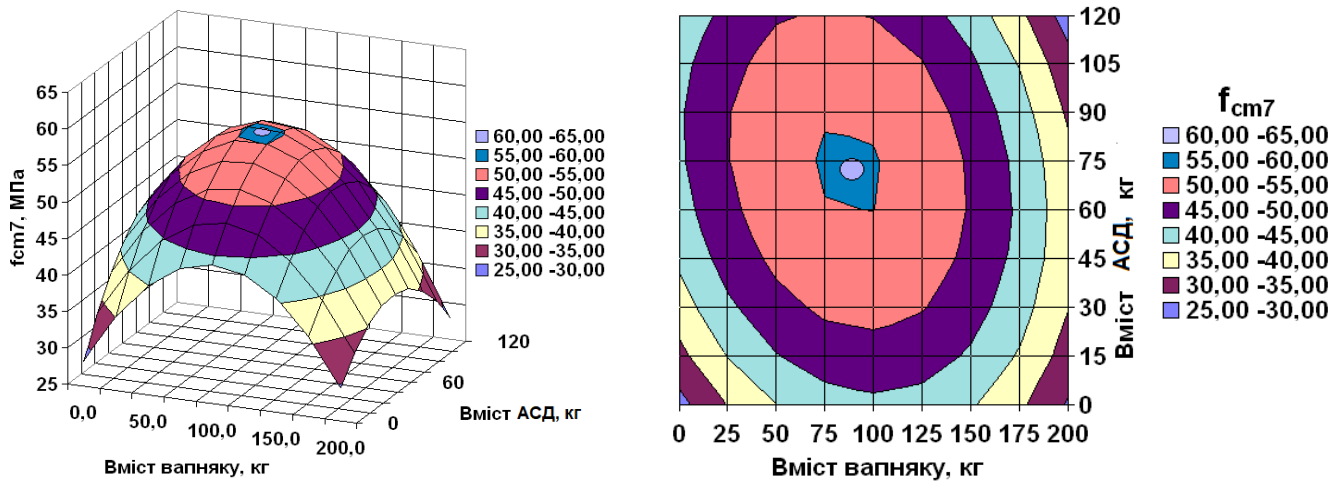


Рисунок 5.9 – Ізопараметричні поверхні (а) і діаграми (б) розливання стандартного конуса бетонної суміші, середньої густини та оцінки питомої міцності бетону, здатного до самоущільнення

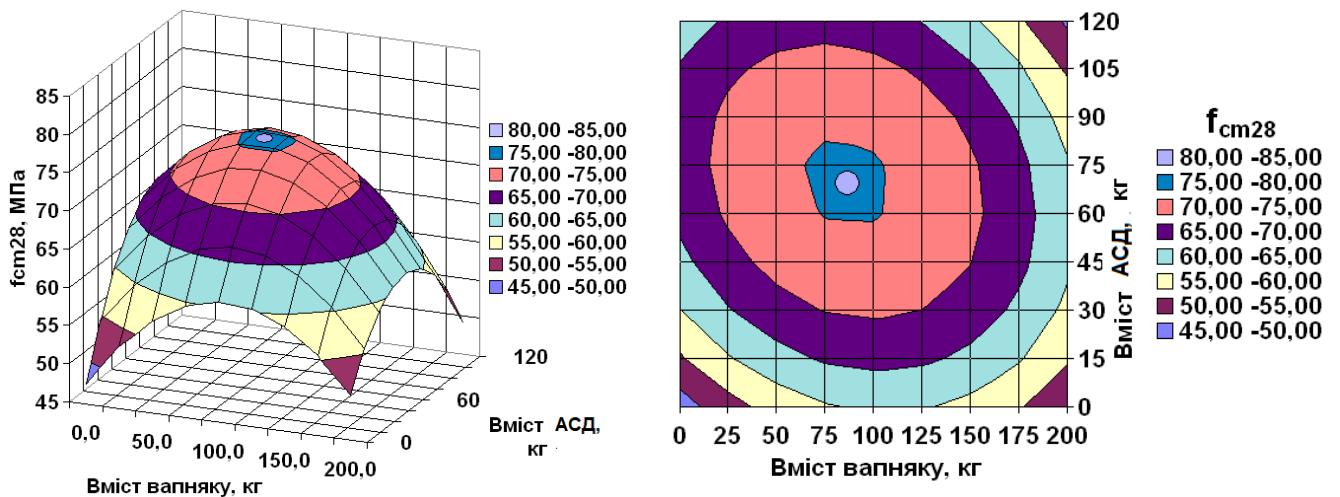
2 доби



7 діб



28 діб



а

б

Рисунок 5.10 – Ізопараметричні поверхні (а) та діаграми (б) границі міцності на стиск самоущільнювального бетону через 2, 7 та 28 діб тверднення в нормальних умовах

Середня густина самоущільнювальних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем становить 2350-2430 кг/м³, а міцнісні показники через 2 та 28 діб становлять 54,4 і 80,9 МПа відповідно. Аналіз оцінки питомої міцності згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008 показав, що оптимізовані самоущільнювальні бетони (РК=660–730 мм; В/Ц=0,35) на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,63$) [2, 63, 107, 126, 196].

Як показали результати випробувань міцності самоущільнювальних бетонів (Ц:П:Щ=1:1,52:2,04, В/Ц=0,35, В/В'яж=0,31, Ц=480 кг/м³), використання суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем дозволяє отримувати з високотехнологічних сумішей (РК=660 мм) бетони з проектною міцністю 67,9 МПа (рис. 5.11). При використанні суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем і додатково з золою-виношення забезпечуються вищі показники рухливості (РК=690 мм), а марочна міцність бетону зростає на 18% і становить 82,7 МПа [49, 62, 127].

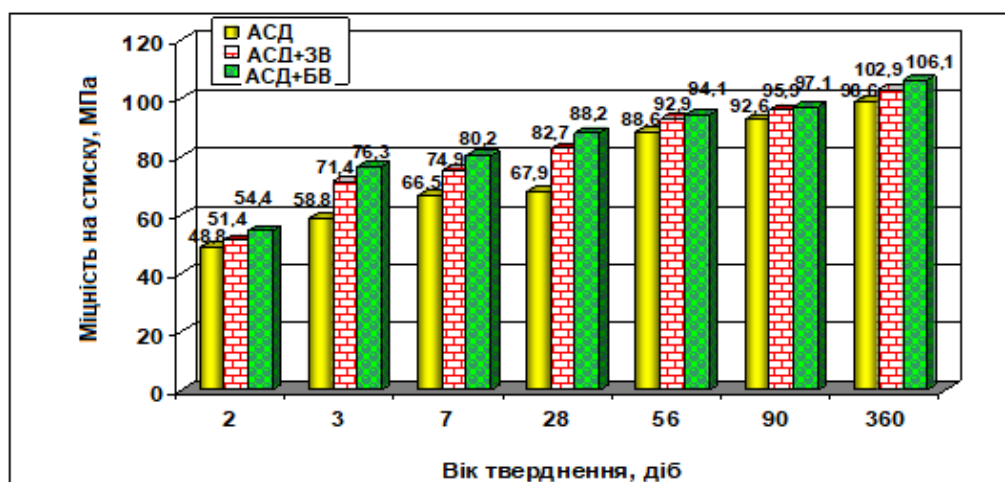


Рисунок 5.11 – Міцність самоущільнювальних бетонів на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем

Суміші з добавкою АСД та вапняковим борошном характеризуються підвищеною рухливістю (РК=725 мм), а міцність бетонів на їх основі через 2 доби збільшується в 1,3 рази, а через 28 діб – на 23% порівняно зі складом

бетону з добавкою АСД, що дозволяє одержувати високоміцні бетони класу С50/60–С55/67. В подальші терміни тверднення (через 56, 90 та 360 діб) для бетонів на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем спостерігається приріст міцності на 5–10%. Основні результати з розроблення самоущільнювальних бетонів на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем наведені в працях [2, 64, 107, 126, 127, 286].

Проведеними фізико-механічними випробуваннями в умовах знакозмінних температур ($-2...+5^{\circ}\text{C}$) встановлено, що міцність самоущільнювального бетону на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем (Ц:П:Щ=1:1,52:2,04, Ц=480 кг/м³; В/Ц=0,35; В/В'язж=0,31) через 7 та 28 діб досягає 75-80% міцності в нормальних умовах і становить 60,8 і 71,8 МПа відповідно (рис. 5.12, б). В той же час, міцність суперпластифікованого бетону на основі ПЦ І-500Р-Н, модифікованого РСЕ, після 28 діб тверднення при знакозмінних температурах становить 35,8 МПа.

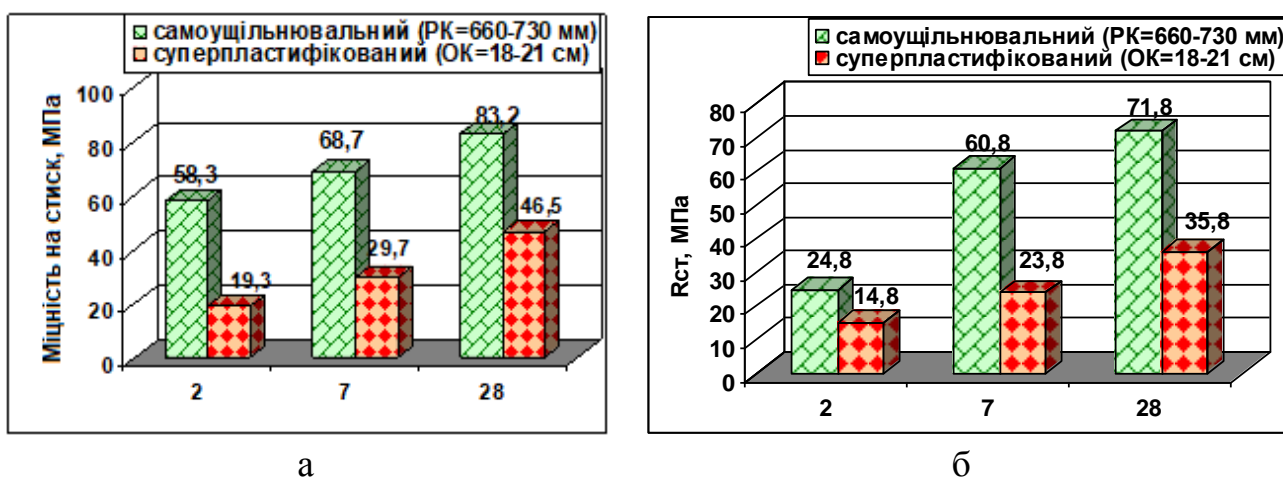


Рисунок 5.12 – Міцність самоущільнювального та суперпластифікованого бетонів у нормальних умовах (а) та при температурі $-2...+5^{\circ}\text{C}$ (б)

З метою вивчення можливості проведення будівельних робіт в літній період досліджено реологічні та фізико-механічні властивості самоущільнювального бетону на основі швидкотверднучих цементуючих систем в сухих жарких умовах ($t \geq 25^{\circ}\text{C}$, $\varphi \leq 50\%$). Дотриманість марки за діаметром

розпливання конуса самоущільнювальної бетонної суміші в сухих жарких умовах триває до 3 год, а впродовж перших 1,5 год втрати рухливості суміші складають лише 8% (рис. 5.13, а). Використання швидкотверднучих цементуючих систем при температурі $+30^{\circ}\text{C}$ забезпечує швидке наростання міцності бетонів на їх основі ($f_{\text{cm}2}/f_{\text{cm}28}=0,60$). Рання міцність самоущільнювального бетону в сухих жарких умовах зменшується порівняно з міцністю в нормальних умовах на 20-30% і через 2 та 7 діб становить 41,7 і 56,8 МПа відповідно, а значення марочної міцності знижується на 15% і досягає 69,7 МПа (рис. 5.13, б).

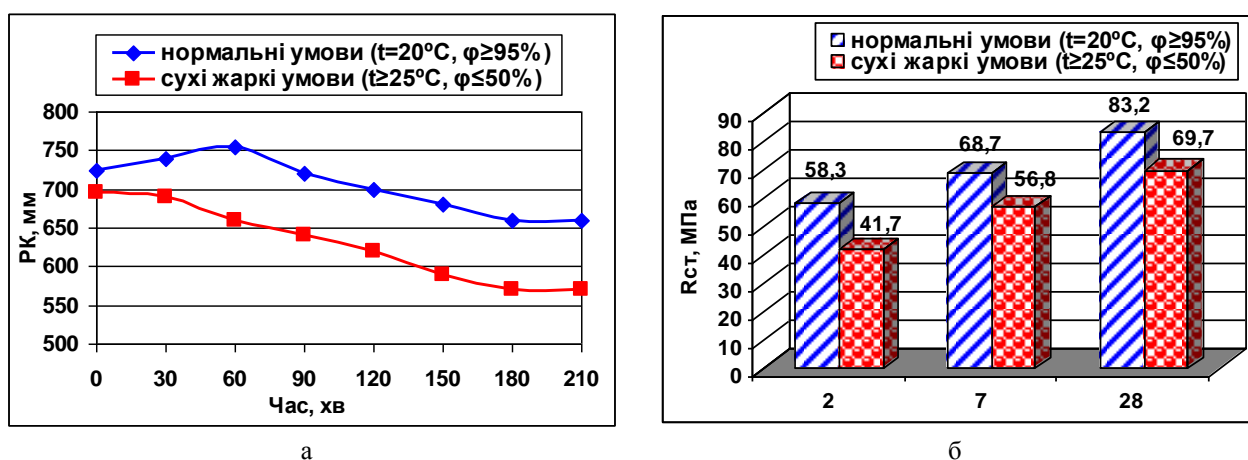
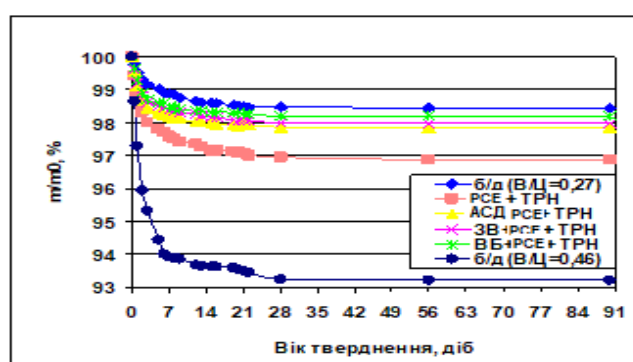
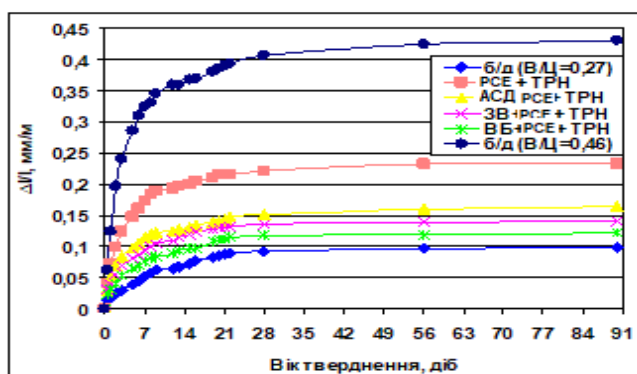


Рисунок 5.13 – Зміна рухливості в часі (а) та міцність (б) самоущільнювального бетону на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем

Підвищені характеристики самоущільнювального бетону з добавкою АСД є результатом фізико-хімічних процесів структуроутворення системи, в яких беруть участь мінерали портландцементного клінкеру, двоводний сульфат кальцію, високоактивний метакаолін та солі лужних металів. Швидке наростання міцності бетону відбувається внаслідок активного зв'язування метакаоліном, як основним компонентом добавки АСД, гідроксиду кальцію та утворення дрібнокристалічної щільної структури.

Важливими деформативними характеристиками бетону є його усадка, яка викликана фізико-хімічними процесами, які відбуваються в конструктиві при твердненні та зміні його вологості. Залежно від виду конструкцій ставляться такі вимоги щодо усадки: в неармованих конструкціях вона не

повинна перевищувати величину 0,3 мм/м, в армованих – 0,2 мм/м [7]. Суттєвий вплив на усадку бетону чинить водовміст. Зростаюча кількість пор у цементному камені з підвищеним В/Ц зумовлює розвиток поверхні, де здійснюється вологообмін з навколишнім середовищем. Це призводить до розвитку градієнтів вологості і зростання напружень. Так, зростання В/Ц дрібнозернистого бетону від 0,27 до 0,46 (РК=170 мм) призводить до збільшення деформацій усадки через 28 діб в повітряно-сухих умовах від 0,09 до 0,41 мм/м (рис. 5.14, а).



а

б

Рисунок 5.14 – Деформації усадки (а) та зміна маси (б) дрібнозернистих самоущільнювальних бетонів у повітряно-сухих умовах тверднення

У повітряно-сухих умовах відбувається зменшення маси зразків, пов'язане з їх висиханням (рис. 5.14, б), що може спричинити тріщиноутворення та недобори міцності. Використання добавок пластифікуюче-прискорюючої дії (РСЕ+ТРН) забезпечує підвищення рухливості дрібнозернистої суміші за рахунок адсорбції молекул ПАР на поверхні частинок дисперсної фази, в результаті чого вода переводиться з адсорбційно в механічно зв'язану, сили зв'язку якої є меншими і така вода швидко випаровується.

Використання суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем забезпечує прискорене протікання процесів гідратації із зв'язуванням води у гідратні утворення, що усуває виникнення деформацій усадки, пов'язаних з втратою вологовмісту в початковий період. Втрата вологовмісту

дрібнозернистих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем ($R_K=230$ мм) через 7 і 28 діб становить 1,4 та 1,8% відповідно, а деформації усадки зменшуються в 3,4-4,1 рази порівняно з бездобавочним рівнорухливим бетоном ($V/C=0,46$, $R_K=170$ мм) і становлять 0,08 та 0,12 мм/м відповідно.

Підвищений вміст розчинової частини, характерний для високоміцних і самоущільнювальних бетонів, зумовлює підвищену їх деформативність та понижено тріщиностійкість. Традиційно бетони з литих сумішей характеризуються меншими величинами модуля пружності, підвищеними значеннями коефіцієнта Пуассона, поздовжніх та поперечних деформацій порівняно з суперпластифікованими бетонами [289]. Як показали результати досліджень, призмova міцність самоущільнювальних бетонів через 28 діб досягає 80-90% кубикової. Суперпластифіковані бетони характеризуються підвищеними деформаціями під дією навантаження порівняно із самоущільнювальними бетонами. Дослідження деформативних властивостей самоущільнювальних бетонів свідчать, що їх призмova міцність становить 63,3 МПа, тоді як суперпластифікованих бетонів – 47,5 МПа. Модуль пружності самоущільнювального бетону зростає від 40,2 до 52,0 ГПа, а коефіцієнт Пуассона знижується від 0,20 до 0,17 порівняно із суперпластифікованим бетоном (табл. 5.10).

Таблиця 5.10

Показники деформативності бетонів

| Бетон | Призмova міцність, $f_{ck, prism}$, МПа | Кубикова міцність $f_{cm, cube}$, МПа | Модуль пружності, E_{cm} , ГПа | Коефіцієнт Пуассона, ν |
|----------------------|---|---|--|----------------------------------|
| суперпластифікований | 47,5 | 50,0 | 40,2 | 0,20 |
| самоущільнювальний | 63,3 | 80,9 | 52,0 | 0,17 |

Зростання морозостійкості та водонепроникності високоміцних самоущільнювальних бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем визначається істотним водоредукуючим ефектом ($V/C=0,35$) та створенням дрібнопористої мікроструктури. Пори рівномірно розподіляються по всьому об'єму, їх діаметр зменшується, а співвідношення між кількістю закритих і відкритих пор зростає. Таке “подрібнення” структури цементного каменю в бетоні забезпечує підвищення не лише його морозостійкості та водонепроникності, але і атмосферо-, висоло- та корозійної стійкості. Результати порівняльних досліджень будівельно-технічних властивостей суперпластифікованого бетону на основі ПЦ І-500Р та самоущільнювального бетону на основі суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем наведені в табл. 5.11.

Отже, використання суперпластифікованих швидкотверднучих цементуючих систем з органо-мінеральними добавками забезпечує одержання самоущільнювальних бетонів на їх основі, що характеризуються відсутністю розшаровуваності сумішей та дотриманістю властивостей в часі, швидким наростанням міцності, покращеними будівельно-технічними властивостями (морозостійкістю, водонепроникністю, атмосферостійкістю і корозійною стійкістю).

5.3. Дисперсно-армовані самоущільнювальні бетони

Ефективність використання дисперсно-армованих наномодифікованих цементуючих систем у сучасних технологіях будівельного виробництва визначається можливістю гарантування регламентованих технологічних властивостей самоущільнювальних бетонних сумішей, а також будівельно-технічних показників фібробетонів на їх основі.

**Будівельно-технічні властивості суперпластифікованого
та самоущільнювального бетонів**

| Найменування показника | Одиниці вимірю- вання | Значення показника для бетонів | |
|--|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| | | суперпласти- фікованого | самоущіль- нювального |
| Діаметр розпливання конуса бетонної суміші | мм | ≥400 | ≥660 |
| Марка за консистенцією бетонної суміші / клас розпливання самоущільнювального бетону | | F2 | F6 / SF2 |
| Збереженість легкоукладальності | год | 1,0 | 3,0 |
| Об'єм втягнутого повітря в бетонній суміші, V_n | % | 4,5 | 1,1 |
| Водо- / розчиновідділення, P_b / P_p | % | 1,0 / 4,5 | 0,02/0,90 |
| Середня густина бетону, ρ | кг/м ³ | 2300 | 2430 |
| Пористість, P | % | 13,9 | 4,7 |
| Міцність на стиск, f_{cm28} | МПа | 52,5 | 88,2 |
| Оцінка питомої міцності, f_{cm2}/f_{cm28} | | 0,38 | 0,63 |
| Міцність на розтяг при згині, f_{ctd} | МПа | 6,4 | 8,0 |
| Модуль пружності, E_{cm} | ГПа | 40,2 | 52,0 |
| Призмova міцність, $f_{ck, prism}$ | МПа | 47,5 | 63,3 |
| Коефіцієнт Пуассона, ν | | 0,20 | 0,17 |
| Усадка бетону, ϵ_y | мм/м | 0,32 | 0,12 |
| Водопоглинання за масою, W_m | % | 4,5 | 1,3 |
| Марка за водонепроникністю | | W 10 | W 20 |
| Марка за морозостійкістю | | F 300 | F 400 |
| Атмосферостійкість, $K_{зг50}/K_{зг100}$ | | 0,68 / 0,59 | 0,83/0,70 |
| Корозійна стійкість, KC_6 | | 0,9 | 1,1 |
| Висолоутворення | - | немає | немає |
| Коефіцієнт конструктивної якості (ККЯ) | МПа | 21,0 | 30,9 |

Показники реологічних властивостей бетонних сумішей на основі дисперсно-армованих наномодифікованих цементуючих систем при їх витраті 480 кг на 1 м³ бетонної суміші відповідають марці за консистенцією бетонної суміші F6 згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008 та класу розпливання самоущільнювальної суміші SF3 (розпливання конуса 790 мм), класу в'язкості VS2 ($t_{500}=5-8$ с) [23]. Клас здатності до проникнення запроєктованих самоущільнювальних фібробетонних сумішей, визначений за J-кільцевим методом згідно ASTM C1621 становить PJ1 (ступінь блокування PJ=9 мм), що вказує на здатність сумішей без блокування долати перешкоди у вигляді близько встановлених арматурних стержнів та дозволяє використовувати їх для бетонування густоармованих конструкцій.

Стабільність самоущільнювальної бетонної суміші, що визначається її здатністю протистояти водовідділенню і сегрегації з часом під впливом сили тяжіння після вкладання сумішей, є важливим реологічним показником для забезпечення однорідного розподілення компонентів суміші в бетонованих будівельних конструкціях, взаємодії між крупним заповнювачем та розчиною чи цементною матрицею, між сталеву арматурою та бетоном, а також зниження ризику до тріщиноутворення. За показником індексу сегрегації, що становить SR=12,8 %, дисперсно-армована самоущільнювальна бетонна суміш відповідає класу стійкості до сегрегації SR1 (з нормативними показниками SR=10–15 %). Вміст повітря в самоущільнювальній суміші знижується за рахунок підвищеної в'язкості в 2 рази порівняно з неармованою. Оптимальне упакування частинок компонентів бетону на кожному структурному рівні та низький повітровміст зумовлюють підвищену середню густину самоущільнювальної наномодифікованої бетонної суміші 2420 кг/м³.

Міцність самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем через 2 та 28 діб становить відповідно 57,1 і 104,5 МПа, а через 56 діб – 113 МПа (рис. 5.15). При цьому

показник питомої міцності розроблених дисперсно-армованих високоміцних самоущільнювальних бетонів становить ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,55>0,50$), за яким бетони характеризуються швидким наростанням міцності згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008. При дисперсному армуванні базальтовою фіброю зростає коефіцієнт конструктивної якості (ККЯ) самоущільнювальних бетонів від 41,7 до 43,4 МПа. Багаторівневе армування цементуючих систем на субмікромасштабному рівні структури шляхом введення мінеральних компонентів (явище „самоармування”), на рівні мезоструктури - армуванням дисперсними базальтовими волокнами забезпечує отримання високоміцних самоущільнювальних бетонів з швидким наростанням міцності, які характеризуються підвищеною щільністю (середня густина становить 2400–2425 кг/м³, водопоглинання $W_m=2,2\%$) та техніко-економічними показниками – питома витрата цементу на одиницю міцності при стиску становить 4,5 кг/МПа.

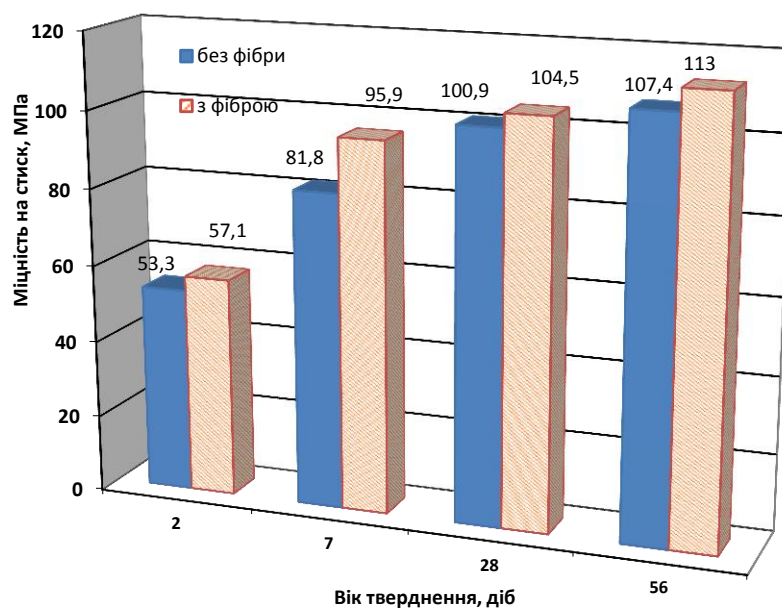


Рисунок 5.15 – Міцність на стиск дисперсно-армованих самоущільнювальних бетонів

Оптимізація зернового складу компонентів, що визначають мезоструктурний рівень бетону, методом ітерації за критерієм мінімізації міжзернових порожот, дозволяє знизити витрату портландцементу у складі

самоущільнювального бетону. На основі аналізу графічних залежностей насипної густини заповнювачів у вільнонасіпаному стані, що відповідає умовам бетонування з використанням самоущільнювальних сумішей, встановлено оптимальне співвідношення між дрібними заповнювачами в суміші – 80 мас.% жовківського піску та 20 мас.% піску з відсіву подрібнення. З використанням суміші дрібного заповнювача максимально щільної упаковки запроєктовано склад самоущільнювального бетону на основі наномодифікованої цементуючої системи із зменшенням витрати в'язучого до 360 кг/м^3 ($\Delta \text{Ц}=25\%$) у складі дисперсно-армованого самоущільнювального бетону.

Розпливання бетонної суміші номінального складу Ц:П:ВЩ:Щ = 1:1,95:1,20:1,50; В/Ц=0,36 становить 650 мм (марка консистенції бетонної суміші F6 та клас розпливання SF1), умовна в'язкість при цьому складає $t_{500}=9$ с (клас в'язкості VS3), що задовольняє вимоги щодо самоущільнення. Міцність при стиску самоущільнювального бетону з витратою в'язучого 360 кг/м^3 через 2 доби знижується на 29,1% порівняно з бетоном з витратою портландцементу 480 кг/м^3 . Разом з тим, за рахунок щільної упаковки заповнювачів міцність на стиск самоущільнювального бетону через 7 та 28 діб тверднення становить 76,6 та 98,0 МПа відповідно, що зумовлює підвищення показника ефективності використання цементу ($\text{Ц}_{\text{Рст}}^{\text{пит}}=3,7 \text{ кг/МПа}$).

Функціональність самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів на основі дисперсно-армованих суперпластифікованих цементуючих систем визначається можливістю їх застосування при монолітному бетонуванні в різних температурних умовах, в т. ч. в зимовий період. Тверднення портландцементних систем в умовах від'ємних температур сповільнюється та супроводжується льодоутворенням, що спричиняє виникнення незворотних структурних деформацій і як наслідок руйнування цементного каменю [194]. Монолітне бетонування в зимових умовах вимагає забезпечення критичної міцності бетону, яка є критерієм збереження

цілісності структури і гарантує подальше тверднення після розмерзання. Результати дослідження міцнісних показників самоущільнювальних наномодифікованих дисперно-армованих бетонів в умовах знакозмінних температур вказують на позитивну тенденцію розвитку процесів структуроутворення, в результаті чого бетони характеризуються міцністю через 7 та 28 днів тверднення вищою відповідно на 21,4 та 5,0 % порівняно з самоущільнювальними неармованими бетонами (рис. 5.16).

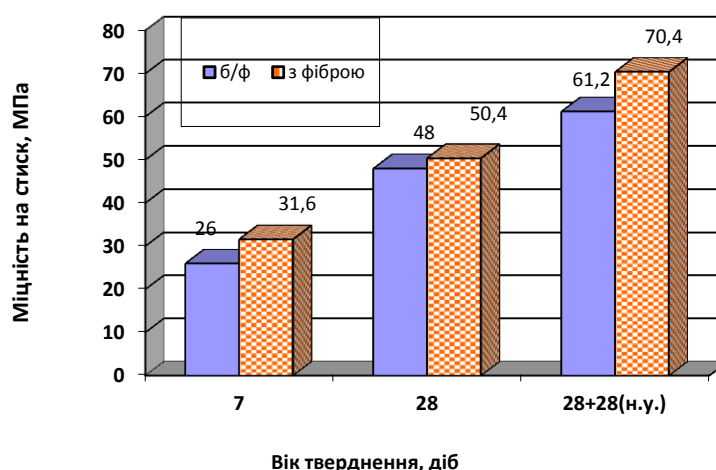


Рисунок 5.16 – Міцність при стиску самоущільнювальних бетонів ($\rho = 360 \text{ кг/м}^3$) в умовах знакозмінних температур

В умовах знакозмінних температур через 28 днів тверднення самоущільнювальний бетон, армований дисперсними волокнами, набирає 51,4 % міцності через 28 днів, бетону що тверднув у нормальних умовах. Після комбінованого тверднення (28 днів при знакозмінних температурах та 28 днів в нормальних умовах) показник міцності наномодифікованих фібробетонів становить 70,4 МПа.

Дослідженнями деформативних властивостей фіброармованих самоущільнювальних бетонів номінального складу $\text{Ц:П:Щ} = 1:1,52:2,04$ ($\rho = 480 \text{ кг/м}^3$) на основі наномодифікованих цементуючих систем марка за консистенцією бетонної суміші F6 та самоущільнювального бетону через 28 днів тверднення в нормальних умовах встановлено, що в межах вимірюваних деформацій практично відсутнє зростання поздовжніх та

поперечних деформацій швидконапливаючої повзучості, що є характерним для високоміцних бетонів. При зростанні міцності бетону залежність σ – ε наближається до прямої лінії (рис. 5.17).

Величина поперечних деформацій самоущільнювального наномодифікованого бетону збільшується зі зростанням навантажень. Модуль пружності самоущільнювального фібробетону на основі наномодифікованих цементуючих систем зростає від 51,6 до 63,9 ГПа, а коефіцієнт Пуассона знижується від 0,19 до 0,17 порівняно із неармованим самоущільнювальним бетоном (табл. 5.12). Призмova міцність самоущільнювального наномодифікованого бетону становить 71,7 МПа, тоді як дисперсне армування базальтовою фіброю забезпечує зростання даного показника до 96,2 МПа, що сприяє зменшенню можливості тріщиноутворення.

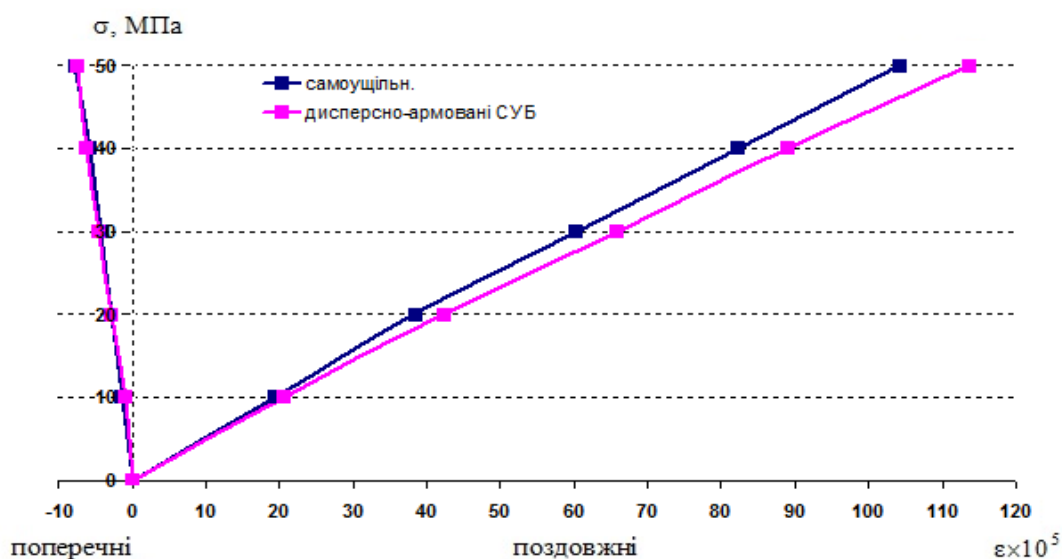


Рисунок 5.17 – Залежність поздовжніх та поперечних деформацій самоущільнювального фібробетону від прикладеного навантаження

Результати досліджень експлуатаційних характеристик показали, що на відкритій поверхні зразків самоущільнювального наномодифікованого бетону з дисперсними базальтовими волокнами, не спостерігаються висоли, що є результатом формування щільної дрібнопористої структури внаслідок

зв'язування гідроксиду кальцію активними ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками з утворенням гідросилікатів кальцію.

Таблиця 5.12

Показники деформативних властивостей самоущільнювальних наномодифікованих бетонів

| Самоущільнювальний бетон | Призмova міцність, $f_{ck, prism}$, МПа | Кубикова міцність $f_{cm, cube}$, МПа | Модуль пружності, E_{cm} , ГПа | Коефіцієнт Пуассона, μ |
|--------------------------|--|--|----------------------------------|----------------------------|
| Неармований | 71,7 | 100,9 | 51,6 | 0,19 |
| Дисперсно-армований | 96,2 | 104,5 | 63,9 | 0,17 |

Результати порівняльних досліджень будівельно-технічних властивостей самоущільнювальних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, неармованого та армованого дисперсними волокнами, наведені в табл. 5.13. Самоущільнювальні наномодифіковані фібробетони характеризуються підвищеною корозійною стійкістю ($KC_6=1,1$), пониженим водопоглинанням (1,9–2,2 %) та пористістю (5,3 %), марка за морозостійкістю становить F400, за водонепроникністю – W20.

Отже, самоущільнювальні бетони на основі наномодифікованих цементуючих систем, армовані дисперсними волокнами, розроблені шляхом багаторівневого армування (на макрорівні – мезоструктура цементного бетону та мікрорівні модифікування структури – рівень цементної матриці) характеризуються підвищеною рухливістю та однорідністю самоущільнювальних бетонних сумішей, а бетони на їх основі високою ранньою та проектною міцністю, підвищеними деформативними властивостями, морозостійкістю, довговічністю, високими темпами набору міцності в умовах знакозмінних температур, що забезпечує широку область

їх використання в будівництві, в т.ч. в умовах, за яких необхідна підвищена тріщиностійкість, міцність на стиск і згин, висока ударна в'язкість.

Таблиця 5.13

Будівельно-технічні властивості самоущільнювальних бетонів

| Найменування показника | Одиниці вимірювання | Значення показника | |
|---|---------------------|--------------------|-------------------|
| | | неармованого | армованого фіброю |
| Діаметр розпливання конуса бетонної суміші | мм | ≥760 | ≥760 |
| Марка за консистенцією бетонної суміші | | F6 / SF3 | F6 / SF3 |
| Об'єм втягнутого повітря, V_n | % | 0,7 | 0,35 |
| Середня густина бетону, ρ | кг/м ³ | 2400 | 2420 |
| Пористість, П | % | 13,9 | 7,6 |
| Водопоглинання за масою, W_m | % | 2,2 | 1,9 |
| Міцність на стиск f_{cm} , у віці, діб | МПа | | |
| 2 | | | |
| 28 | | 100 | 104,5 |
| Оцінка питомої міцності, f_{cm2}/f_{cm28} | | 0,53 | 0,54 |
| Міцність на розтяг при згині, f_{ctd} | МПа | 8,0 | 11,6 |
| Модуль пружності, E_{cm} | ГПа | 51,6 | 63,9 |
| Призмova міцність, $f_{ck, prism}$ | МПа | 71,7 | 96,2 |
| Коефіцієнт Пуассона, ν | | 0,19 | 0,17 |
| Ударна міцність | кДж/м ² | 1,23 | 1,6 |
| Марка за водонепроникністю | | W 20 | W 20 |
| Марка за морозостійкістю | | F 300 | F 400 |
| Корозійна стійкість, KC_6 | | 1,1 | 1,1 |
| Висолоутворення | - | немає | немає |
| Коефіцієнт конструктивної якості (ККЯ) | МПа | 41,7 | 43,4 |

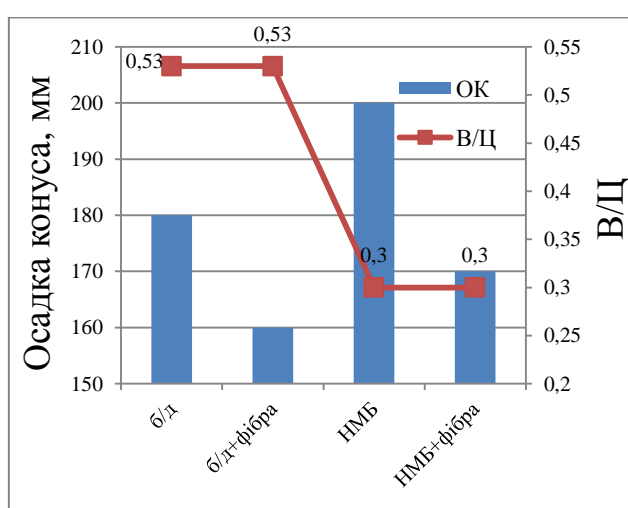
5.4. Надшвидкотверднучі бетони з підвищеною ударною в'язкістю для споруд спеціального призначення

Сучасні технології будівництва висувають новий рівень вимог до технологічних та технічних показників, а також довговічності бетонів, що пов'язано з їх використанням для конструкцій споруд цивільного та спеціального призначення, які працюють в особливих екстремальних умовах, в конструкціях складних архітектурних форм, оболонках, резервуарах, покриттях доріг, аеродромів, захисних елементів, де необхідні підвищена тріщиностійкість, висока ударна в'язкість та зносостійкість для надійної експлуатації протягом життєвого циклу. В умовах ударного впливу конструкційний матеріал руйнується при менших напруженнях порівняно з статичними навантаженнями, що може призводити до передчасного руйнування конструкцій [32, 206, 217]. Здатність бетону протистояти динамічним навантаженням значною мірою забезпечується формуванням багаторівневої структури бетону за рахунок комплексного модифікування на нано-, мікро- та макромасштабному рівнях суперпластифікаторами нової генерації, ультрадисперсними мінеральними добавками, а також поліієрархічним армуванням дисперсними волокнами, при цьому створюються структурні умови гальмування тріщин, дисипації та поглинання енергії зовнішніх динамічних впливів [177, 304].

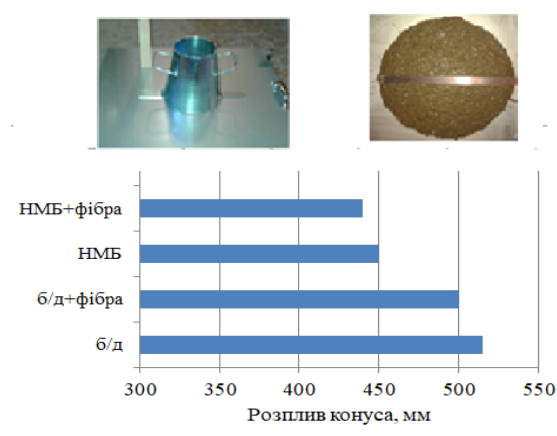
Запроектовано ефективні склади високофункціональних дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем з комплексною органо-мінеральною нанодобавкою, що містить суперпластифікатор полікарбоксилатного типу РСЕ, мікро- та нанокремнезем [90, 190]. Ступінь армування поліпропіленовою фіброю дисперсно-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем (НМБ+фібра) становив 1 мас.%. За результатами визначення рухомості згідно з ДСТУ Б В.2.7-114-2002

встановлено, що бетонна суміш контрольного складу характеризується показником осадки конуса 180 мм, що задовольняє вимогам для марки за легкоукладальністю Р4 (рис. 5.18, а). При використанні наномодифікованих надшвидкотверднучих систем забезпечується суттєвий водоредукуючий ефект ($\Delta В/Ц=43,4\%$), при забезпеченні показників рухомості бетонних сумішей для марки за легкоукладальністю Р4.

Введення дисперсних армувальних елементів спричиняє деяке зниження рухомості бетонних сумішей ($ОК=160-170$ мм). Механізм такого впливу пов'язаний із структуруванням суміші дисперсною фіброю, зростанням міжфазної поверхні, що зумовлює необхідність підвищення водопотреби для змочування, зростанням внутрішнього тертя між компонентами матриці при наявності фібри. Показники рухливості, визначені за розпливання конуса згідно з EN12350-5 (Flow table test), змінюються в широких межах. Так, контрольний бетон характеризується показником розпливання 515 мм, що відповідає марці F4. За показником розпливання бетонні суміші на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, які характеризуються підвищеною в'язкістю, відносяться до марки F3 ($F=440-450$ мм).



а



б

Рисунок 5.18 – Легкоукладальність бетонних сумішей:

а – осадка конуса; б – розпливання конуса

За результатами визначення міцності у проектному віці бетон контрольного складу відповідає класу за міцністю С 35/45 ($f_{cm28}=52,6$ МПа), при цьому характеризується середньою швидкістю набору міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,42$) (рис. 5.19). Ведення органо-мінерального наномодифікатора зумовлює збільшення початкової щільності системи, що визначає зростання кількості контактів та прискорення процесів структуроутворення. Це пояснюється реалізацією водоредукуючого ефекту суперпластифікатора, оптимізацією упакування частинок цементуючої системи дрібнодисперсними мінеральними добавками (мікро- та нанокремнезему). Вміст нанофракцій у складі мінеральних добавок зумовлює розвиток надлишкової поверхневої енергії і є вирішальним для досягнення технологічних та технічних макроефектів. Механізм підвищення міцності бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем зумовлений одержанням додаткової кількості субмікроармувальних гідросилікатних фаз на ранніх стадіях гідратації (явище «самомікроармування») в результаті взаємодії ультрадисперсних частинок мінеральної добавки з $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

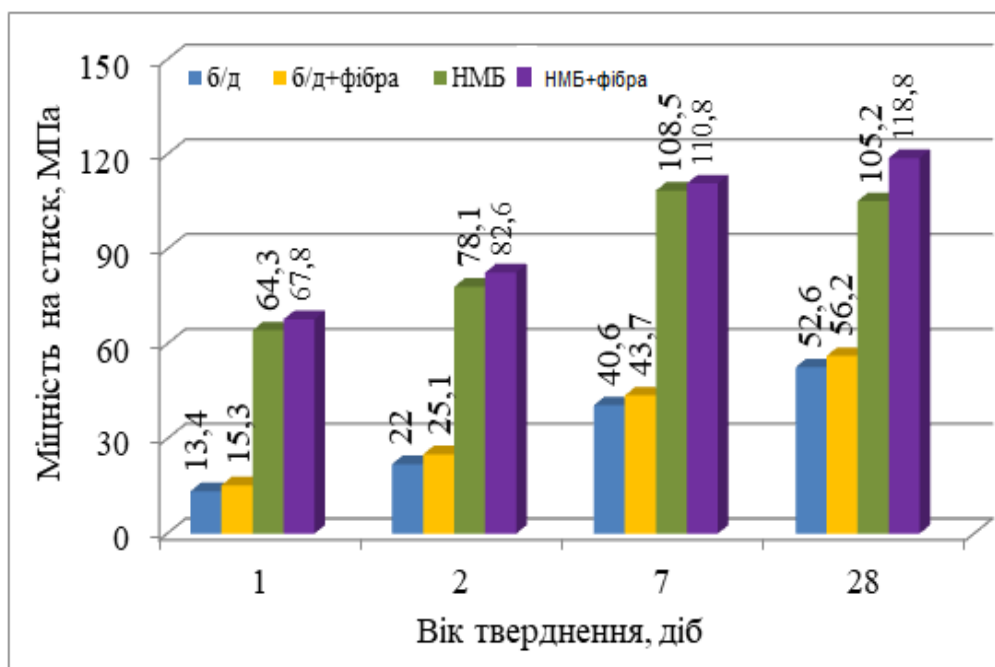


Рисунок 5.19 – Міцність дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

При дисперсному армуванні рання міцність бетону зростає на 5,7–12,6 % порівняно з неармованим бетоном на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем. Міцність дисперсно-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем через 28 діб становить 118,8 МПа, що відповідає класу С 70/85. За показником питомої міцності бетони на основі наномодифікованих цементуючих систем ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,7$) відповідають вимогам щодо бетонів з швидким наростанням міцності, а також класифікуються як високоміцні.

Як видно з табл. 5.14, водопоглинання за об'ємом бетонів на основі наномодифікованої цементуючої композиції знижується в 6,2 раз, порівняно з контрольним. Аналіз диференціальних показників пористості показав, що показник однорідності пор за розміром контрольного бетону становить 0,55 і є вищим, ніж у наномодифікованих композитів. Проте розмір цих пор зміщується в область макрокапілярних, про що свідчить показник середнього розміру пор 2,62 та низький показник мікропористості ($K_m=0,47$). Показник середнього розміру пор наномодифікованого бетону та фібробетону зменшується до 0,53 та 0,50 відповідно. Кількість макропор у наномодифікованих бетонів знижується, про що свідчать підвищені показники мікропористості 0,77 та 0,85 відповідно для неармованого та дисперсно-армованого бетонів.

Таблиця 5.14

Основні параметри пористої структури бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

| Позначення бетону | Водопоглинання, % | | | Коефіцієнт мікропористості, K_m | Показник середнього розміру пор, λ_1 | Показник однорідності пор за розмірами, α |
|-------------------|-------------------|----------------|-------------------|-----------------------------------|--|--|
| | масове, W_m | об'ємне, W_o | рівноважне, W_p | | | |
| б/д | 5,4 | 12,4 | 2,54 | 0,47 | 2,62 | 0,55 |
| б/д+фібра | 4,9 | 11,4 | 2,14 | 0,44 | 2,48 | 0,52 |
| НМБ | 0,8 | 2,0 | 0,74 | 0,77 | 0,53 | 0,41 |
| НМБ+фібра | 0,8 | 2,0 | 0,65 | 0,85 | 0,50 | 0,45 |

Підвищення однорідності, зниження дефектності структури поверхневого шару та перехідної зони наномодифікованих бетонів за рахунок зменшення кількості та розміру пор, які є ініціаторами росту напруження, призводить до збільшення жорсткості матричної складової. Результати дослідження деформативних властивостей контрольного бетону свідчать, що його призмova міцність становить 40,3 МПа, тоді як бетону на основі наномодифікованої цементуючої системи з рівнорухливих сумішей зростає до 86,0 МПа (табл. 5.15). При дисперсному армуванні та забезпеченні водоредукуючого ефекту призмova міцність бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем зростає до 96,2 МПа. Модуль пружності, що характеризує міру жорсткості матеріалу, бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем зростає в 1,5 раза порівняно з контрольним бетоном з високорухливих сумішей. Дисперсне армування наномодифікованого бетону поліпропіленовими волокнами, які характеризуються високим модулем пружності, забезпечує підвищення його модуля пружності на 7,6 % порівняно з неармованим і становить 63,9 ГПа, при цьому коефіцієнт Пуассона рівний 0,17.

Таблиця 5.15

Показники деформативності бетонів

| Позначення бетону | Призмova міцність, МПа | Модуль пружності, ГПа | Коефіцієнт Пуассона | Модуль зсуву, ГПа | Модуль об'ємної пружності, ГПа |
|-------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|
| б/д | 40,3 | 39,4 | 0,18 | 16,7 | 20,5 |
| б/д+фібра | 41,5 | 38,6 | 0,18 | 16,3 | 20,1 |
| НМБ | 86,0 | 59,4 | 0,17 | 25,4 | 30,9 |
| НМБ+фібра | 96,2 | 63,9 | 0,17 | 27,3 | 33,3 |

Згідно з даними табл. 5.15, модуль зсуву бетону та фібробетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем зростає в 1,5–1,6 раза порівняно з контрольним. Наномодифікування та

дисперсне армування контрольної бетонної матриці також дозволяє збільшити здатність матеріалу чинити опір зміні об'єму, яка не супроводжується зміною форми, про що вказує зростання модуля об'ємної пружності.

У забезпеченні високих експлуатаційних характеристик бетонів, що зазнають ударних навантажень, суттєву роль відіграє поверхня матеріалу, яка характеризується особливою будовою та енергетичним станом, а відповідно і властивостями [52]. Для підвищення роботоздатності матеріалів необхідно забезпечити однорідний розподіл та високу поверхневу густину упакування фрагментів структури, що забезпечує створення дисипативних структур в поверхневих шарах з переводом метастабільного стану в стан певної впорядкованості.

Використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем створює можливість регулювання структурно-енергетичного стану поверхні на ранніх термінах тверднення. Стійкість бетону до ударних навантажень пов'язана з поведінкою поверхневого шару при механічній дії на матеріал, і характеризується твердістю.

Твердість за Брінеллем (НВ) розрахована як відношення навантаження на площу поверхні сферичного відбитка, тоді як твердість Мейера (НМ) – як співвідношення навантаження та проекції залишкового відбитка. Показник статичної твердості за Брінелем НВ 10/1000 та Майєром наномодифікованого бетону через 28 діб становить 812 та 851 МПа відповідно (рис. 5.20), що в 1,7–2,2 рази перевищує значення твердості контрольного бетону (390 і 493 МПа) і свідчить про високу енергію зв'язку між частинками в поверхневому шарі бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, а також про високий опір пружним та пластичним деформаціям в умовах нерівномірного стиску. Значення твердості для фібробетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем знижується на 10,3% порівняно з неармованим бетоном, що вказує на зв'язок між міцністю на стиск і

твердістю бетону та збільшенням пластичних деформацій при додаванні поліпропіленових волокон.

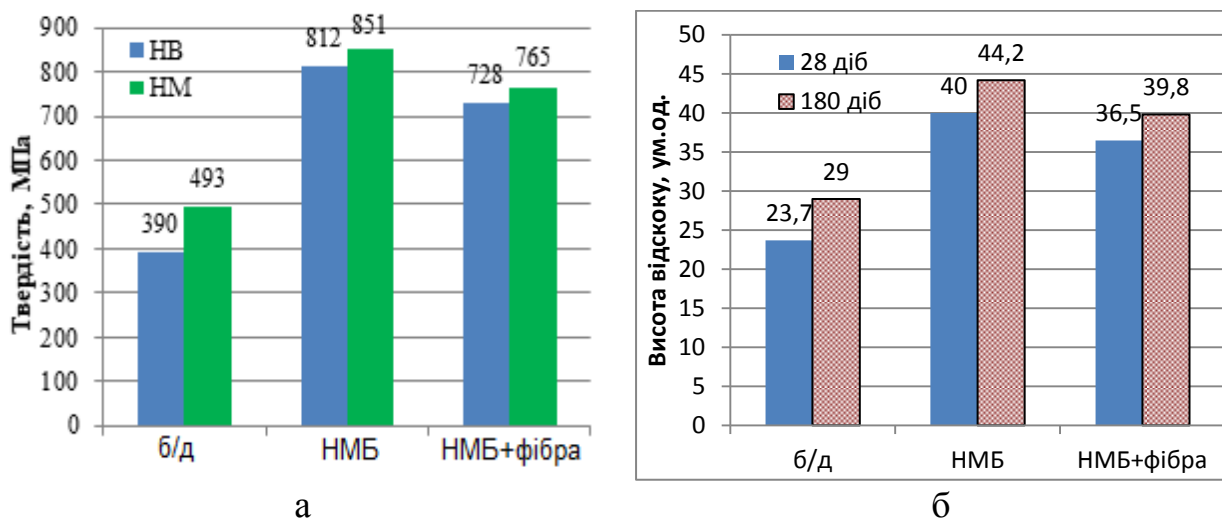
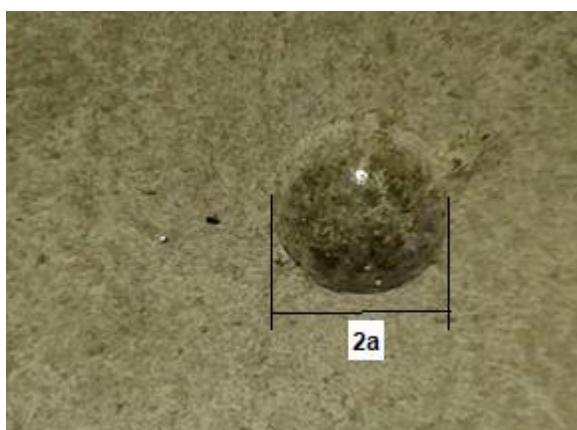
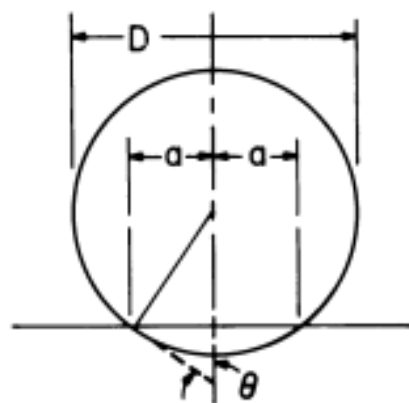


Рисунок 5.20 – Статична (а) та динамічна (б) твердість бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

При випробуванні твердості важливою змінною є ефективний конічний кут, утворений індентором при вдавлюванні (рис. 5.21, а). Для сферичного індентора у випадку випробування твердості за Брінелем ефективний конічний кут – це кут, який робить дотична до сфери на краю відбитка (рис. 5.21, б).



а



б

Рисунок 5.21 – Відбиток індентора на поверхні бетону (а) та визначення величини конічного кута (б)

Для сфери [277]:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{2a}{D} \quad (5.1)$$

де a – радіус відбитка, мм;

D – діаметр сфери індентора, мм.

Напруження, які виникають на краях відбитка становлять $\varepsilon = 0,2 \cos \theta$ [277]. Тоді величина напружень в бетоні без добавок становить 0,17, в дисперсно-армованому на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем – 0,08, що свідчить про рівномірне розподілення напружень у бетоні при введенні дисперсної фібри та формуванні дрібнодисперсної структури наномодифікованого бетону.

Ударна твердість бетону характеризується низьким ступенем розсіювання енергії і пов'язана з його міцністю. З підвищенням міцності зростає ударна твердість та пов'язана з нею висота пружного відскоку. Вимірювання твердості поверхні за допомогою склерометра (індекс відскоку) базується на теоретичних основах зв'язку між міцністю на стиск і стійкістю до відновлення бетону і є функцією структури, оскільки бетон є макроскопічно неоднорідним, багатофазним матеріалом з капілярною пористою системою.

Результати визначення динамічної твердості поверхневого шару бетонів свідчать про можливість регулювання структурно-енергетичного стану поверхні при введенні наномодифікаторів та дисперсної фібри. Динамічна поверхнева твердість (енергія удару 1,8 Дж) бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем зростає в 1,5–1,7 рази залежно від віку тверднення порівняно з бетоном контрольного складу і свідчить про зростання пружних властивостей бетону. Динамічна твердість дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем знижується на 5–7% порівняно з неармованими композитами, що зумовлюється частковим поглинанням та розподіленням енергії удару дисперсною фіброю, яка характеризується високими пластичними характеристиками.

Ударна міцність пластифікованої матриці на основі ПЦ І-500Р-Н ($V/C=0,28$), оцінена за величиною роботи, затраченої на руйнування зразка під дією динамічних навантажень, віднесеної до його площі з допомогою копра, через 7 діб становить $0,97 \text{ кДж/м}^2$, а через 28 діб – $1,13 \text{ кДж/м}^2$ (рис. 5.22). У той же час, ударна міцність наномодифікованої надшвидкотверднучої цементуючої системи через 28 діб зростає до $1,23 \text{ кДж/м}^2$. При дисперсному армуванні базальтовою фіброю дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованої надшвидкотверднучої цементуючої системи забезпечується зростання її ударної в'язкості порівняно з пластифікованою системою на основі ПЦ І-500Р-Н через 7 та 28 діб в 1,2 та 1,4 рази відповідно.

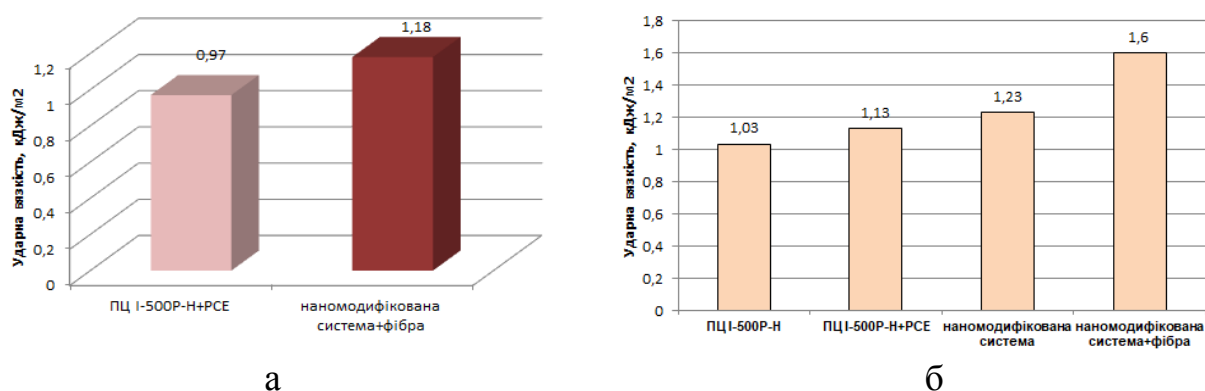


Рисунок 5.22 – Ударна міцність високорухливих цементуючих матриць високофункціонального бетону через 7 (а) та 28 (б) діб

Формування щільної структури бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем дозволяє підвищити показники ударної в'язкості (питома енергія удару до появи першої видимої тріщини та повного руйнування), визначеної згідно з рекомендаціями комітету АСІ 544 шляхом падіння вантажу 1 кг з висоти 1 м, в 2,0–2,6 рази порівняно з бетоном контрольного складу як в ранньому, так і проектному віці (рис. 5.23). Суттєве зростання ударної в'язкості відбувається при дисперсному армуванні структури бетону поліпропіленою фіброю. Так, через 2 доби тверднення питома енергія удару до появи першої видимої тріщини зростає до

2,5 Дж/см³, а повного руйнування – 3,89 Дж/см³, що перевищує відповідні показники неармованого бетону в 5,0 та 6,7 рази відповідно. Через 28 діб тверднення показники ударної в'язкості наномодифікованого дисперсно-армованого бетону зростають в 10,5-11,8 рази порівняно з неармованим бетоном на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем.

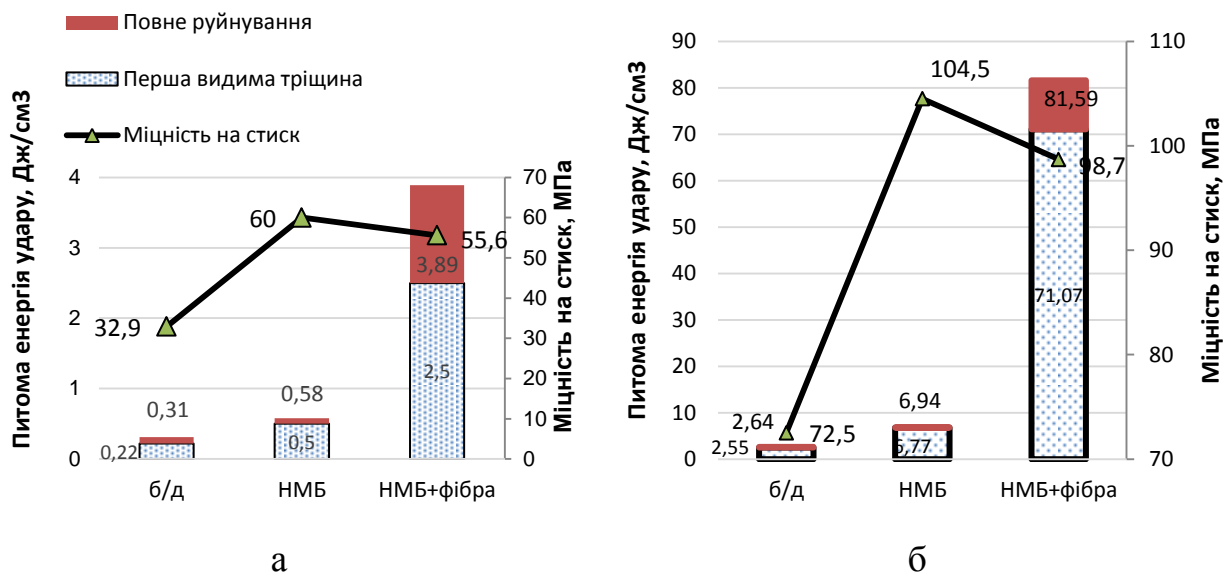


Рисунок 5.23 – Ударна в'язкість та міцність бетонів через 2 (а) та 28 (б) діб тверднення

Зниження дефектності структури, формування підвищеної кількості гідратних новоутворень в матриці при введенні елементів різних масштабних рівнів, дисперсне армування забезпечує значне деформаційне тривимірне зміцнення фібро бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, в результаті чого зростає енергоємність процесу руйнування та ударна стійкість композиту.

Бетони з багаторівневим дисперсним армуванням структури істотно відрізняються за механізмом руйнування (рис. 5.24). При цьому спостерігається багатоциклічний перерозподіл напружень з матриці на армувальні волокна за участю контактної зони як на стадії мікро-, так і макротріщиноутворення з формуванням не однієї магістральної тріщини, а мережі мезо- і мікротріщин. Область передруйнування не обмежується

вузькою локалізованою зоною в місці найбільших деформацій, а поширюється практично на весь деформований об'єм матеріалу.

При досягненні границі міцності такий бетон не втрачає цілісності і не супроводжується фрагментацією матеріалу за рахунок сукупності армувальних елементів. При подальшому деформуванні відбувається розширення існуючих мікротріщин, на що затрачається додаткова робота, що зумовлює принципово інший тип руйнування дисперсно-армованих бетонів з переходом від крихкого типу руйнування до псевдопластичного.



Рисунок 5.24 – Поверхня зразків бетонів після випробування на удар: контрольний (а), на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем (б), наномодифікований дисперсно-армований (в)

Для реалізації ударних випробувань зразки бетону обстрілювали з відстані 25 м із застосуванням звичайної кулі калібру 5,45 з автомата Калашникова одиничними пострілами. Під дією ударної хвилі високошвидкісного співудару (швидкість кулі в момент удару $v=915$ м/с) у зразка контрольного бетону відбувається відколювання фрагментів з поширенням значних дефектів по всьому об'єму зразка (рис. 5.25). Навколо ударного кратера утворюється виражена зона радіальних тріщин довжиною, що відповідає товщині зразка. Мікроструктурний аналіз зразків бетону підтверджує наявність глибоких тріщин з шириною розкриття понад 5 мм. Аналіз результатів випробування бетонів при дії високошвидкісного удару свідчить, що розшарування контрольного бетону проходить по поверхні контактної зони «цементна матриця – заповнювач» і визначається крихким

руйнуванням. При цьому заповнювач залишився практично неушкодженим, що свідчить про його слабку взаємодію з цементною матрицею.



Рисунок 5.25 – Бетон контрольного складу після випробувань на високошвидкісний удар

Зразки бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, армованого дисперсними волокнами, після дії високошвидкісного удару характеризуються окремими відколеними частинками, що спричинене сконцентрованим ударом кулі. Руйнівне навантаження від осьового стискання та згину проходить у трьох основних напрямках. Тріщини на поверхні неушкодженої частини куба практично відсутні (рис. 5.26). Слід відзначити, що відколювання окремих частинок дисперсно-армованого конструктиву на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем проходить не по поверхні контакту цементної матриці і заповнювача, а по площині найбільшого ударного навантаження, і зерна щебеню були зруйновані в напрямку дії сили. При цьому відбувається точкове руйнування наномодифікованої цементної матриці, а основна маса куба залишилась суцільною та практично неушкодженою.



Рисунок 5.26 – Фібробетон на основі наномодифікованої цементуючої системи після випробувань на високошвидкісний удар

Результати мікроскопічних досліджень поверхні зразків дисперсно-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем свідчать про однорідну структуру затверділої цементуючої матриці (рис. 5.26). При цьому спостерігається зміцнення контактної зони між цементним каменем та заповнювачем, а також різностороння орієнтація і рівномірне розподілення армувальних волокон у цементній матриці. Це свідчить про підвищену ударну в'язкість розроблених фібробетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та здатність їх структури протистояти розтягуючим та стискуючим напруженням, що виникають при ударній хвилі.

Одержані результати випробувань розроблених дисперсно-армованих бетонів багаторівневої структури на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем свідчать про забезпечення їх високої ранньої та проектної міцності, підвищеної ударної в'язкості, що підтверджує їх високу ефективність практичного використання для зведення фортифікаційних, захисних та інших типів конструкцій спеціального призначення в короткі терміни та ефективною експлуатації при дії високошвидкісного удару.

5.5. Інженерні цементуючі композити на основі наномодифікованих цементуючих систем

Інженерні цементуючі композити (Engineered Cementitious Composites ECC) є класом будівельних матеріалів на основі портландцементу, армованих дисперсними волокнами. На відміну від звичайного бетону та дисперсно-армованого бетону, ECC характеризуються множинним утворенням тріщин при навантаженні. Унікальна поведінка ECC, що характеризує розтягування та високу пластичність, є результатом складного дизайну з використанням моделі мікромеханіки з урахуванням взаємодій між поверхнею волокон, матриці та волоконно-матричних матеріалів [185, 191, 271].

Деформаційне зміцнення ECC повинно забезпечуватись при мінімізації вмісту волокна, оскільки використання фібри вище критичного значення призводить до підвищення вартості та створює труднощі при обробці матеріалів. Модель мікромеханіки передбачає використання золи-винесення для зменшення витрати в'язучого. Разом з тим, введення золи-винесення внаслідок низької реакційної здатності призводить до зниження міцності як в ранні, так і пізні терміни тверднення, що зумовлює застосування ультрадисперсних активних мінеральних добавок з підвищеною пуцолановою активністю, зокрема мікрокремнезему, метакаоліну.

Запроектовано інженерні цементуючі композити на основі бінарної цементуючої системи, що містить портландцемент ПЦ І-500Р-Н та золу-винесення при вмісті мінерального компоненту 55%, а також потрібної системи, в якій 20% золи-винесення замінено мікрокремнеземом (склад 2) чи метакаоліном (склад 3). Регулювання реологічних властивостей здійснювали введенням суперпластифікатора полікарбоксилатного типу. Як дрібний заповнювач використано природний кварцовий пісок Ясинецького родовища ($M_k=1,09$) при співвідношенні цементуюча система:пісок 1:0,4. Для дисперсного армування застосовано поліпропіленову фібру довжиною 5 мм.

Аналіз впливу вмісту поліпропіленової фібри на рухливість будівельних композитів свідчить, що збільшення кількості фібри від 0,5 до 3,0 % призводить до зменшення розпливу конуса при незмінному водо-в'язучому відношенні, що спричинене структуруванням суміші волокнами. Оптимальний вміст фібри у складі ЕСС становить 1,5–2,0 %, а суміші композитів з вмістом фібри 3,0 мас.% є нетехнологічними.

Рання міцність на згин композиту складу 1 зі збільшенням кількості фібри з 0,5 до 3,0 % зростає на 13% (рис. 5.27). Заміна частини золи-винесення на ультрадисперсні добавки з підвищеною поверхневою активністю мікрокремнезем і метакаолін призводить до зростання міцності на згин за рахунок прискореного утворення продуктів гідратації волокнистого габітуса, що армують матрицю на мікро- та нанорівні. Так, приріст міцності на згин через 2 доби композитів складів 2 і 3 становить 30-70% порівняно зі складом 1. Через 28 діб (рис. 5.27, б) міцність на згин для складів 2 і 3 зростає на 25-30% порівняно з контрольним композитом.

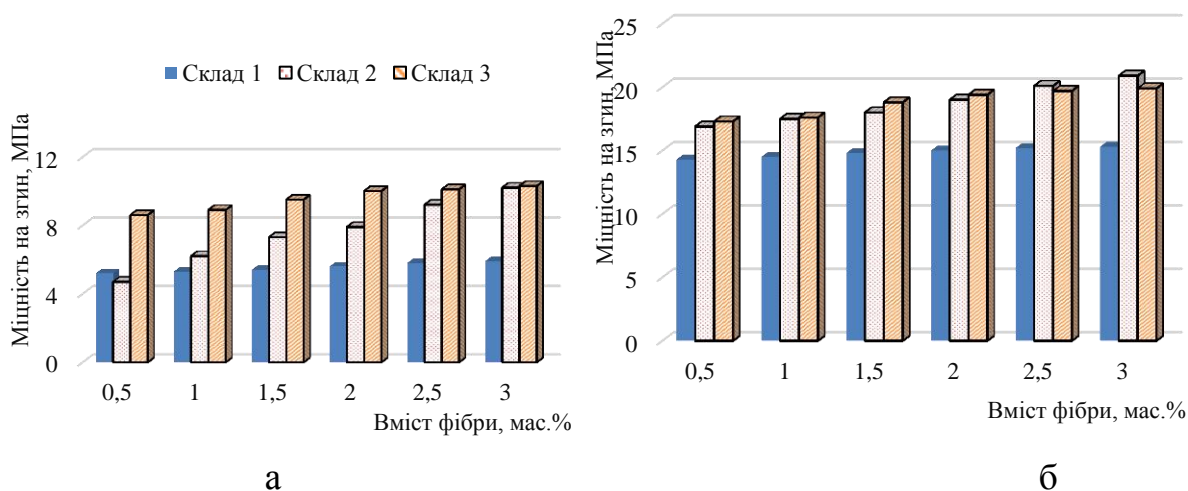


Рисунок 5.27 – Міцність на згин ЕСС через: а – 2 доби; б – 28 діб

Слід відзначити, що рання міцність на стиск складів 2 і 3 при ступені армування 2,5% зростає порівняно з ЕСС, армованими 0,5% фібри (рис. 5.28, а). При частковій заміні золи-винесення на метакаолін та мікрокремнезем показники міцності на стиск через 28 діб ЕСС з 1,5 % фібри становлять 78,3 та 83,3 МПа відповідно.

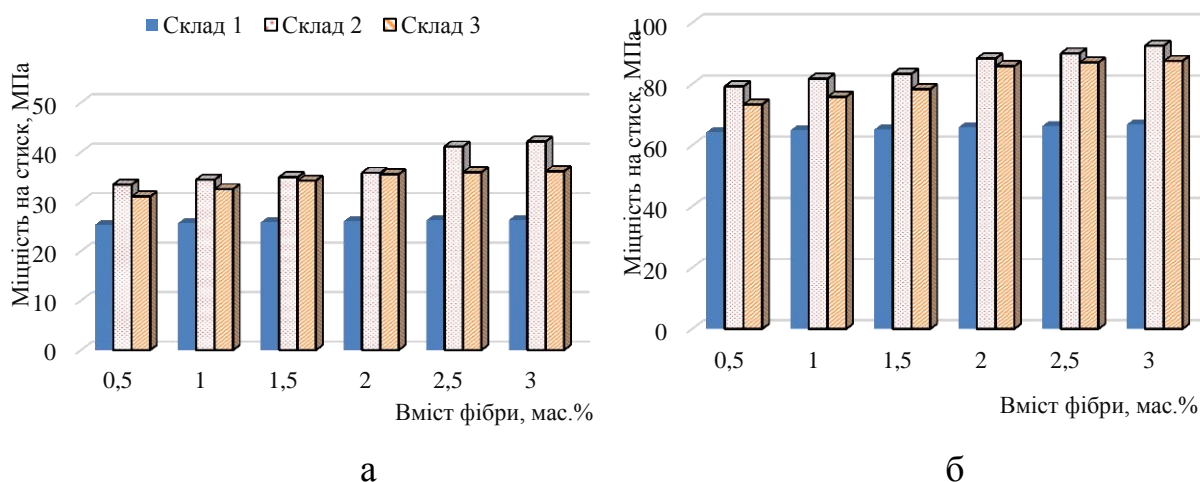


Рисунок 5.28 – Міцність на стиск ЕСС через 2 доби (а) та 28 діб (б)

Для оцінки ефективності впливу армувальних компонентів розраховано умовний коефіцієнт тріщиностійкості інженерних цементуючих композитів як відношення міцності на згин до міцності на стиск. Із збільшенням вмісту фібри даний показник зростає для всіх складів. При дозуванні фібри 1,5% найвищим коефіцієнтом тріщиностійкості характеризується композит складу 3 – 0,240, для складів 1 і 2 він становить 0,216 і 0,227 відповідно.

Визначеннями закономірностей поширення тріщин в цементуючих композитах методами механіки руйнувань при нерівноважних випробуваннях встановлено, що за рахунок дисперсного армування поліпропіленовою фіброю коефіцієнт інтенсивності напружень K_{c^*} для ЕСС на основі бінарної системи зростає в 2,2 та 1,4 рази через 7 та 28 діб відповідно. ЕСС, модифіковані добавкою метакаоліну, через 7 діб характеризуються підвищенням коефіцієнта інтенсивності напружень в 1,5 рази ($K_{c^*} = 1,54 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$) порівняно з ЕСС складу 1 ($K_{c^*} = 1,02 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$). Через 28 діб тверднення даний показник для ЕСС на основі системи з мікрокремнеземом зростає до $K_{c^*} = 2,52 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

Дослідженнями впливу нанотрубок на властивості інженерних цементуючих композитів встановлено, що наномодифікатори дозволяють підвищити міцність на згин шляхом регулювання структури на

наномасштабному рівні. Міцність на стиск дисперсно-армованого композиту (ЕСС) збільшується на 6-14% порівняно з неармованим. При використанні потрійної цементуючої системи з мікрокремнеземом ПЦ I-500P+3В+МК міцність на стиск через 2 доби цементуючого композиту (МК-ЕСС) збільшується на 35,3% і через 28 діб - на 28,0% порівняно з ЕСС на основі подвійної цементуючої системи ПЦІ-500P+3В, що досягається утворенням більшої кількості продуктів гідратації у присутності мікрокремнезему. Композити на основі бінарної в'язучої системи, модифіковані вуглецевими нанотрубками, (ВНТ-ЕСС) та потрійної (ВНТ-МК-ЕСС) характеризуються підвищеною міцністю на стиск порівняно з ЕСС та МК-ЕСС на 12% через 2 та 28 діб.

Збільшення міцності на стиск наномодифікованих інженерних цементуючих композитів ЕСС пов'язане з водоредукуючим ефектом суперпластифікатора на основі полікарбоксилатного ефіру та важливих мікро- на наноструктурних ефектів: ефекту ущільнення, пуцоланових реакцій ультрадисперсних частинок мікрокремнезему та гетерогенної нуклеації на поверхні вуглецевих наночастинок. Використання потрійної цементуючої системи дозволяє підвищити міцність на згин на 35,2% в ранньому віці (рис. 5.29). Міцність на згин наномодифікованого композиту ВНТ-ЕСС підвищується в 1,8 рази порівняно з ЕСС.

Часткова заміна золи-винесення на мікрокремнезем і введення ВНТ значно підвищує міцність на згин композиту через 2 та 28 діб - 10,2 та 22,6 МПа відповідно. Коефіцієнт тріщиностійкості (співвідношення міцності на згин і міцності на стиск) наномодифікованого ЕСС становить 0,273 у ранньому віці та 0,229-0,256 через 28 діб. Розроблений наномодифікований інженерний цементуючий композит характеризується нижчою крихкістю порівняно з контрольним [241].

За результатами растрової електронної мікроскопії мікроструктура каменю на основі ЕСС через 2 доби є досить пористою. У порожнинах

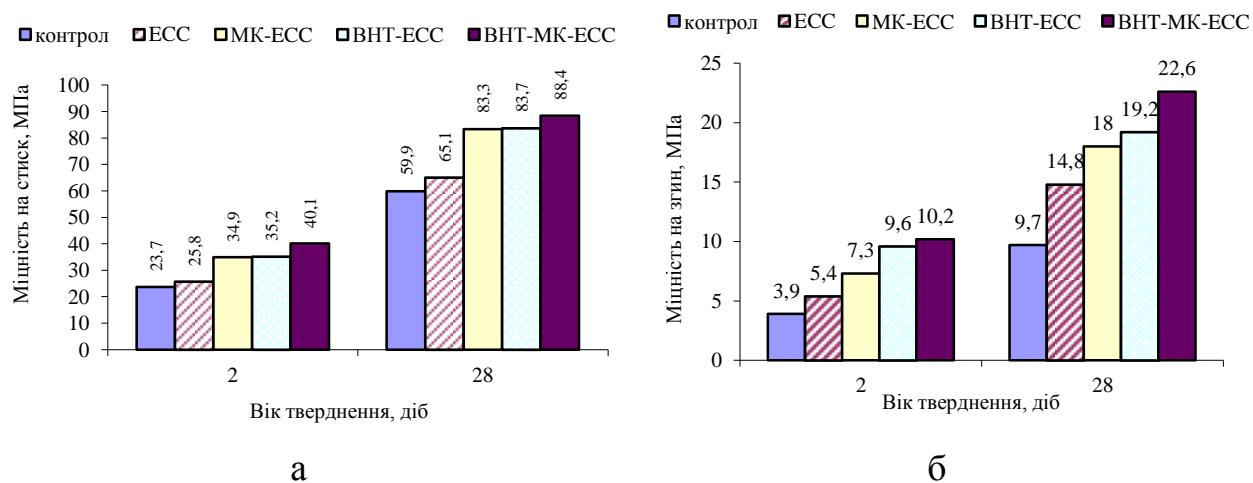


Рисунок 5.29 – Міцність на стиск (а) та згин (б) ECC

спостерігається значна кількість волокнистих гідросилікатів розміром 2-3 мкм (рис. 5.30, а). Мікроструктура цементуючого композиту на основі потрійної системи, модифікованої нанотрубками, через 2 доби є однорідною, щільною із зменшеною кількістю пор (рис. 5.30, б) за рахунок більш повної гідратації клінкерних мінералів та зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гідросилікати кальцію. При цьому спостерігається менша закристалізованість продуктів гідратації.

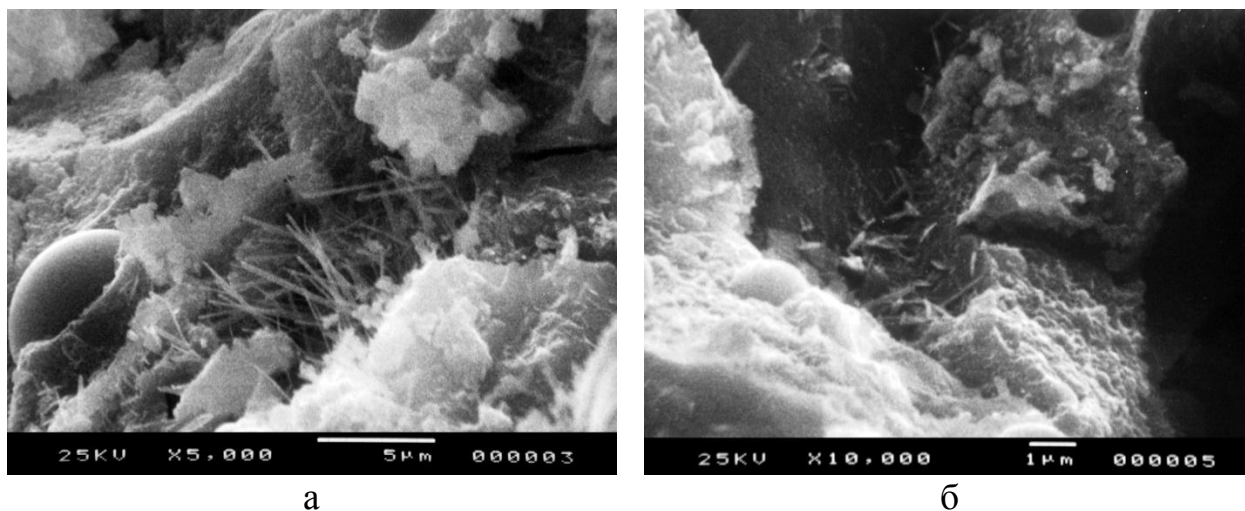


Рисунок 5.30 – Мікроструктура каменю ECC на основі: подвійної системи (а) та потрійної системи, модифікованої нанотрубками (б)

Отже, використання наномодифікованих потрійних цементуючих систем забезпечує зростання міцності на стиск інженерних композитів на 15-36%. Армування ECC волокнами забезпечує усереднення пружних

властивостей компонентів, при цьому зникають дефекти та тріщини мікро- та мезомасштабів. Часткова заміна золи-винесення ультрадисперсною добавкою з високою поверхневою активністю призводить до збільшення міцності на згин за рахунок швидкого формування волокнистих продуктів гідратації в неклінкерній частині, що армує матрицю на мікро- і нанорівні (явище "самоармування"). Використання вуглецевих нанотрубок забезпечує додаткове підсилення матриці ЕСС на наномасштабному рівні, що призводить до збільшення міцності на стиск, згин та тріщиностійкості.

5.6. Високофункціональні композити, стійкі в умовах підвищених температур

Вирішення проблеми підвищення довговічності будівель та споруд, забезпечення їх безпечної експлуатації і надійності досягається шляхом розроблення і впровадження високоміцних будівельних композитів, стійких в умовах тепловогневого впливу та дії високих температур. Будівельні конструкції використовуються при підвищених температурах в короткочасному або довгостроковому режимі, або зазнають дії вогню при пожежі. У цьому випадку міцність будівельних матеріалів при високих температурах є критерієм оцінки стійкості елементів конструкцій [226, 258, 269].

Одним із інноваційних способів одержання ефективних швидкотверднучих бетонів з покращеними характеристиками є використання нанотехнологічних методів, що базуються на модифікуванні структури цементу нанорозмірними частинками [30, 281]. Для цього використовуються ультрадисперсні додаткові цементуючі матеріали (мікрокремнезем, метакаолін тощо). Ультрадисперсні частинки характеризуються високою питомою поверхнею, визначають запас "надлишкової" поверхневої енергії,

що може прискорити пуцоланову реакцію, отримати високу щільність упаковки цементної системи, збільшити кількість контактів і викликати більш істотний вплив на синтез міцності в ранньому та пізнішому періоді тверднення цементних систем [205, 231, 279]. У результаті цього такі цементуючі матеріали, як правило, зберігають підвищені механічні властивості після термічного впливу порівняно з матеріалами на основі портландцементу. Для композитів стійких в умовах дії високих температур важливо використовувати термічно стабільну фібру, оскільки волокна зменшують розтріскування поверхневого шару та збільшують енергію руйнування після нагрівання.

Запроектовано склади дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, що містять мікро- та нанокремнезем, полікарбоксилатний суперпластифікатор, з використанням заповнювачів оптимізованого гранулометричного складу (пісок Жовківського родовища та пісок з відсіву подрібнення фракції 2-5 мм), що забезпечило максимальну щільність і мінімізацію об'єму міжзернових порожот композитів на макро- та мезорівні структури [132, 239].

Консистенція контрольної і модифікованих бетонних сумішей, визначена за розпливом конуса, становить 160-180 мм. При цьому дрібнозерниста суміш на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризується значним водоредукуючим ефектом $\Delta B/C = 25-32\%$. Слід відзначити, що введення дисперсної базальтової фібри дещо знижує рухливість суміші. Наномодифікування забезпечує зниження кількості води замішування, що призводить до підвищення середньої густини та щільності каменю.

Рання міцність дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем через 1 добу гідратації в нормальних умовах становить 33,3 МПа, а через 2 доби – 58,4 МПа, що відповідно в 1,9 і 2,3 рази перевищує міцність бетону без добавок (рис. 5.31). Міцність дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих

надшвидкотверднучих цементуючих систем через 28 діб підвищується до 106,8 МПа. Параметр f_{cm2}/f_{cm28} наномодифікованого дрібнозернистого бетону становить 0,55, що дозволяє віднести його до швидкотверднучого і високоміцного. При введенні базальтової фібри рання міцність бетону зростає на 5,7-12,6% порівняно з неармованим бетоном. Міцність дисперсного-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем через 28 діб становить 110,8 МПа, що відповідає класу міцності С 70/85. Бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються швидким наростанням міцності відповідно до питомої міцності ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,56$) і класифікуються як високоміцні бетони.

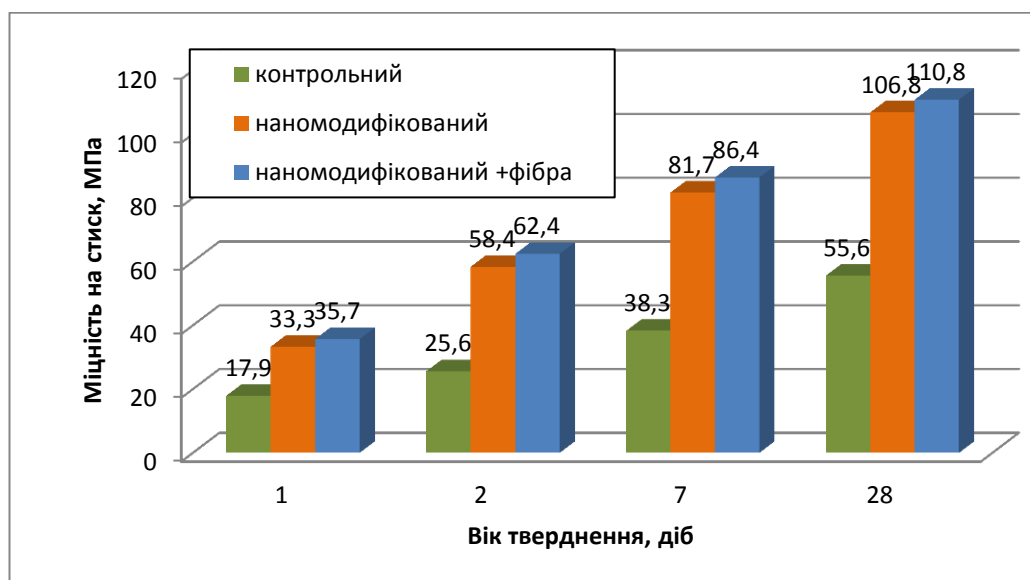


Рисунок 5.31 - Міцність бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем в нормальних умовах

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-249:2011 випробування бетону, що піддається дії підвищених температур, проводять у проектному віці 7 діб. Так як бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються швидким набором ранньої міцності, то їх випробування при дії підвищених температур проводили у проміжному віці через 1 та 2 доби тверднення в нормальних умовах.

За результатами впливу підвищених температур 200, 350, 400, 600 °С на бетон контрольного складу та бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем через 1, 2 і 7 діб тверднення в нормальних умовах встановлено, що при висушуванні бетону до постійної маси спостерігається підвищення його міцності на стиск (рис. 5.32). Так, міцність бетону базового складу, який піддавали впливу температури через 1 добу тверднення в нормальних умовах, після сушіння ($t=105\pm 5^{\circ}\text{C}$) зростає на 60,9% і на 77,6% при витримуванні за температури 200⁰С. Приріст міцності модифікованого дрібнозернистого бетону становить 112% при температурі 400 °С. Після витримування при температурі 600 °С міцність знижується на 25% порівняно з міцністю при температурі 400 °С.

Значне зростання ранньої міцності бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем обумовлене оптимізацією упаковки системи частинками ультрадисперсних мінеральних добавок, яка визначає початкову щільність системи, наявністю енергетично активних ультрадисперсних частинок у мінеральних добавках, які взаємодіють з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рання пуцоланова реакція) з додатковим утворенням продуктів гідратації в неклінкерній частині портландцементних систем. Залишкова міцність дрібнозернистого бетону при 400 °С збільшується до 89,8-93,6 МПа порівняно з бетоном, що тверднув у нормальних умовах.

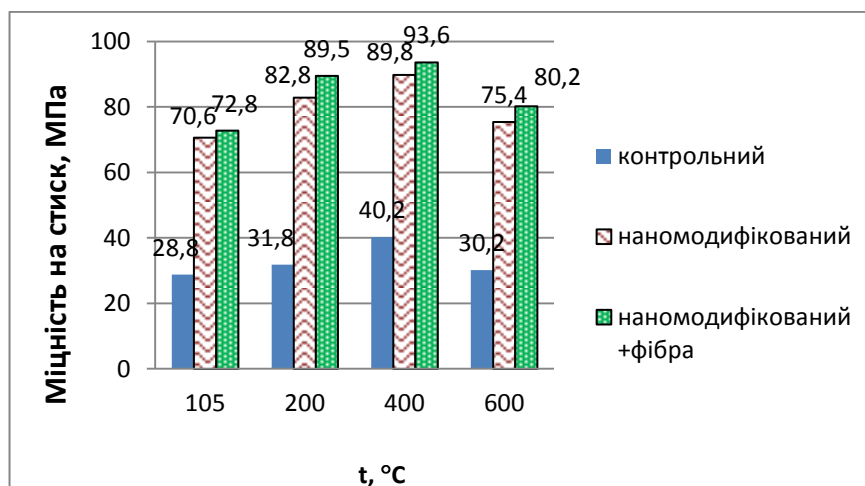


Рисунок 5.32 – Вплив температури на міцність на стиск бетонів, що тверднули 1 добу в нормальних умовах

При дослідженні показників міцності на стиск бетонів після 2 діб тверднення в нормальних умовах, встановлено, що міцність модифікованих бетонів після дії високих температур до 400 °С зростає (рис. 5.33). Після нагрівання до 600 °С спостерігається зниження міцності на 6,7%, для модифікованих бетонів, тоді як бездобавочний бетон втрачає 35,6% міцності.

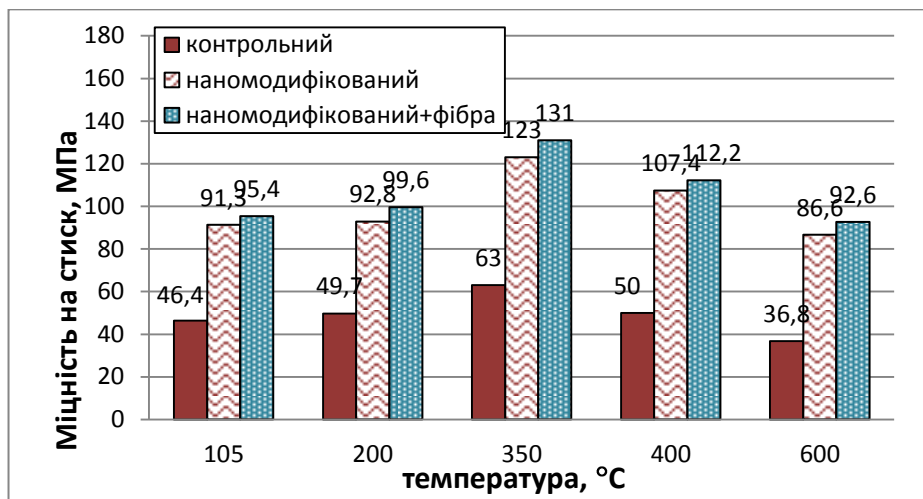


Рисунок 5.33 – Вплив температури на міцність на стиск бетонів, що тверднули 2 доби в нормальних умовах

Міцність на стиск бетонів через 7 діб тверднення в нормальних умовах, які піддавалися дії високих температур, зростає до 400 °С (рис. 5.34). Після нагрівання до 600 °С спостерігається зниження міцності на 19,4% для модифікованих бетонів, тоді як контрольний бетон втрачає 25,3% міцності.

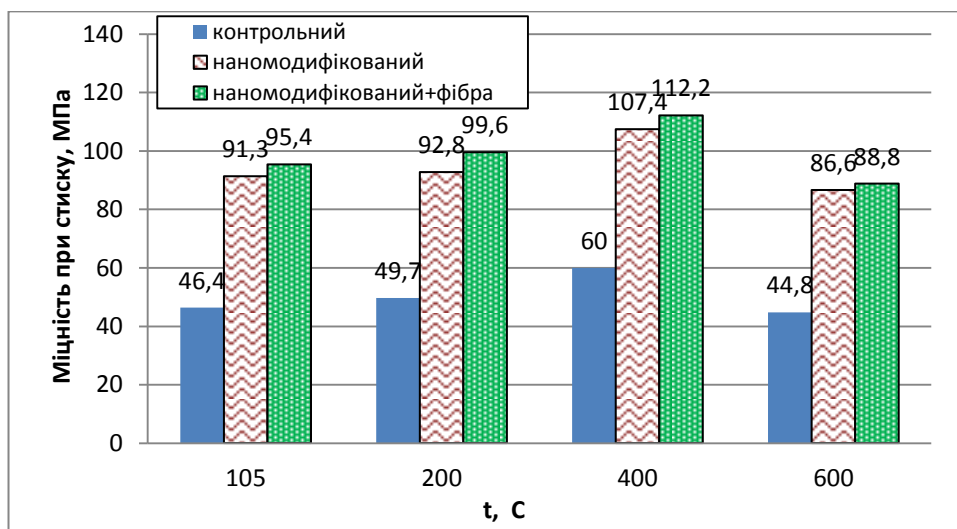


Рисунок 5.34 – Вплив температури на міцність на стиск бетонів, що тверднули 7 діб в нормальних умовах

Бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем після нагрівання до 200 °С характеризуються проектною міцністю, що відповідає класу В70 згідно з ДСТУ Б В.2.7-249:2011, а після нагрівання до 350 °С класу В100. При випробуванні у проміжному віці (через 2 доби тверднення в нормальних умовах) модифіковані бетони характеризуються міцністю, що відповідає класу В 60, у той час, як бездобавочний бетон характеризується класом за міцністю В 25 після витримування при 200 °С.

Міцність на згин є чутливішою характеристикою бетонів порівняно з міцністю на стиск. Результати випробувань бетонів, які тверднули 1 добу в нормальних умовах, після впливу високих температур, показали, що міцність на згин знижується після 400 °С, а різкий спад міцності відбувається після 600°С. Для модифікованого бетону міцність на згин після 600°С становить 5,6 МПа, фібробетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем – 6,2 МПа, тоді як для бездобавочного бетону – 3,0 МПа.

Результати випробувань бетонів, які тверднули 7 діб у нормальних умовах, після впливу високих температур, показали, що міцність на згин після нагрівання до 600 °С для наномодифікованого бетону становить 8,1 МПа, наномодифікованого фібробетону – 10,2 МПа, тоді як для контрольного бетону – 3,8 МПа (рис. 5.35).

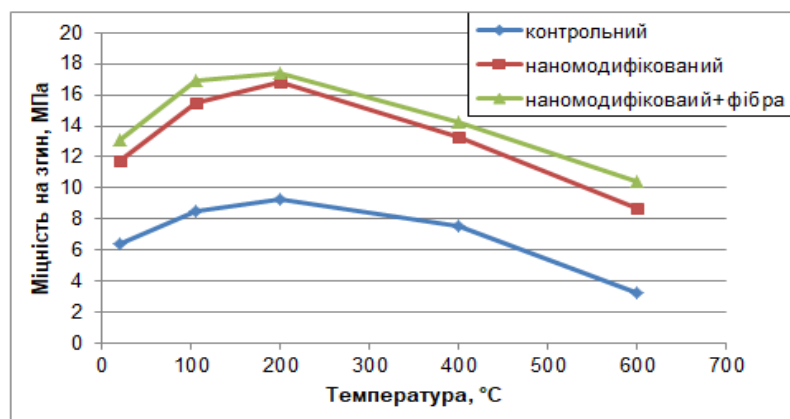


Рисунок 5.35 – Міцність на згин бетонів, що тверднули 7 діб в нормальних умовах, після дії підвищених температур

При введенні фібри міцність на стиск модифікованого каменю через 7 діб зростає до 91,6 МПа. Через 2 доби камінь на основі наномодифікованої цементуючої системи характеризується втратами маси після 105⁰С в 2 рази меншими порівняно з бездобавочним каменем (рис. 5.36). Після нагрівання до температури 600⁰С втрати маси модифікованого каменю є дещо більшими порівняно з бездобавочним каменем, що пов'язано із збільшеним ступенем зв'язуванням води у гідратні сполуки.

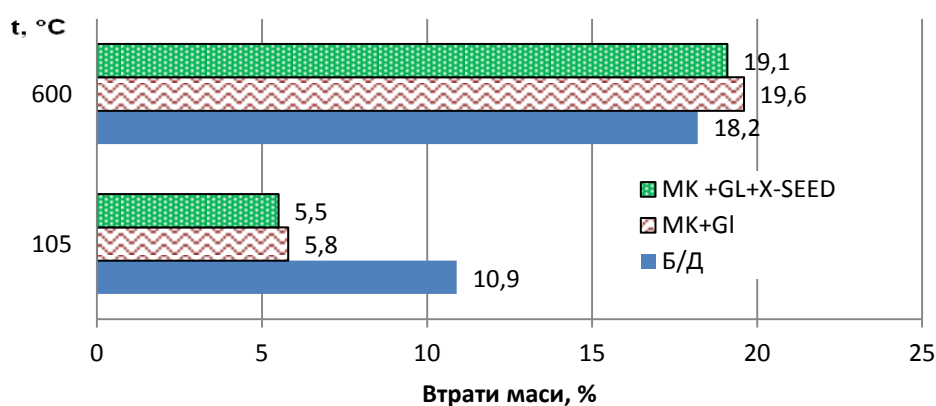


Рисунок 5.36 – Втрати маси цементного каменю, що тверднув 2 доби, після впливу підвищених температур

Водопоглинання бетонів, що тверднули 2 та 7 діб і піддавалися дії підвищених температур (600 °С), зменшується не суттєво порівняно з бетонами, що тверднули 1 добу. При цьому водопоглинання бетону без добавок становить 9,58-9,86%, у той час, як бетону на основі наномодифікованої цементуючої системи – 6,73-7,76 % (табл. 5.16).

Таблиця 5.16

Водопоглинання бетонів після витримання при 600 °С

| В'язуче | Водопоглинання бетону, %, що тверднув, діб | | |
|--------------------------------|--|------|------|
| | 1 | 2 | 7 |
| ПЦ І-500Р-Н | 9,86 | 9,79 | 9,58 |
| Наномодифікована система | 7,76 | 7,35 | 6,82 |
| Наномодифікована система+фібра | 7,18 | 7,30 | 6,73 |

При нагріванні дрібнозернистого бетону відбувається усадка, викликана ущільненням гелеподібних продуктів гідратації портландцементу, а також випаровуванням води. Температурні деформації дрібнозернистого бетону на основі ПЦ І-500Р-Н через 1 добу тверднення після сушіння ($105 \pm 5^\circ\text{C}$) складають $9,5 \cdot 10^{-2}$ мм/м, а після витримування при температурі 200°C – $11,9 \cdot 10^{-2}$ мм/м, які відповідно на 75,9% і 38,4% більші, ніж деформації бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем (рис. 5.37, а).

При 400°C деформації усадки бетону контрольного складу збільшуються до 1,42 мм/м, а фіброармованого – до 0,89 мм/м. Після нагрівання до 600°C відбуваються деформації розширення, зумовлені фазовим переходом β -кварцу в α -кварц, при температурі 573°C , величина яких для бетонів контрольного складу досягає 1,89 мм/м.

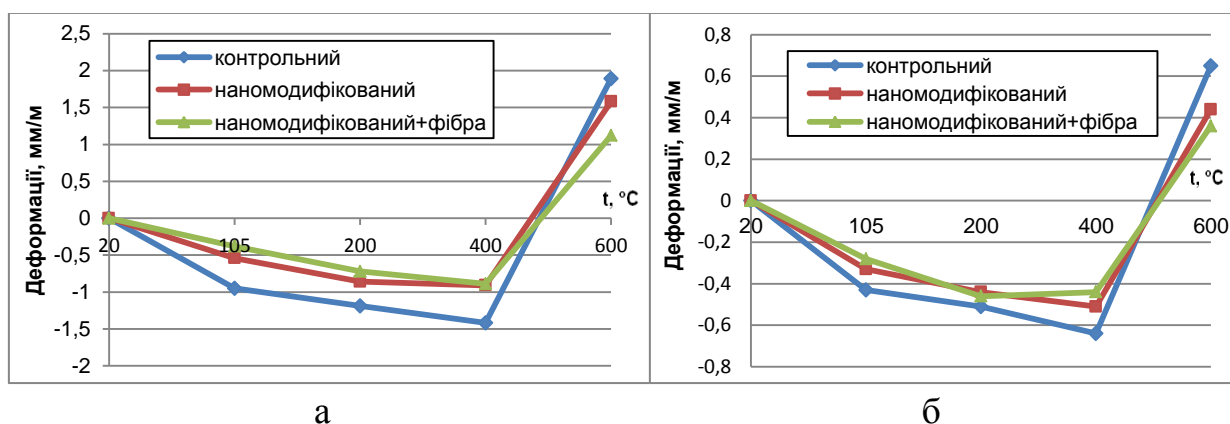


Рисунок 5.37 - Деформації бетонів, що піддавалися впливу підвищених температур, через 1 добу (а) та 7 діб (б) тверднення в нормальних умовах

Бетони, які нагрівали після 7 діб тверднення в нормальних умовах, характеризуються меншими деформаціями усадки, що пов'язано з зниженням кількості вільної води за рахунок більш повного протікання процесу гідратації портландцементу (рис 5.37, б). Використання у складі бетону наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем дозволяє підвищити щільність бетону, інтенсифікувати процеси гідратації портландцементу, внаслідок чого деформації наномодифікованого бетону зменшуються. Максимальними деформаціями усадки після нагрівання до

400 °C характеризується бетон без добавок (0,64 мм/м). Для наномодифікованого бетону деформації зсідання знижуються на 20 %, для дисперсного-армованого наномодифікованого – на 31,5%, порівняно з бездобавочним.

У результаті пуцоланічної реакції зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проходить більш повно, що визначає високу залишкову міцність цементного каменю на основі наномодифікованих портландцементних композицій. Загальною причиною зниження міцності цементного каменю під дією високих температур є обезводнення і перекристалізація продуктів гідратації, що викликає деструктивні явища в цементному камені [269]. Тому для встановлення фізико-хімічних процесів, які відбуваються в цементному камені при нагріванні, необхідними є дослідження його фазового складу і мікроструктури після дії високих температур.

Згідно даних рентгенофазового аналізу каменю на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н без добавок, що через тверднув 2 доби у нормальних умовах, на дифрактограмах (рис. 5.38) фіксуються лінії основних кристалічних гідратних фаз: гідроксиду кальцію ($d/n=0,490; 0,262; 0,190$ нм) та еtringіту ($d/n=0,971; 0,561; 0,388$ нм). На дифрактограмах каменю модифікованої портландцементної композиції інтенсивність ліній C_3S ($d/n=0,218$ нм) та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дещо зменшується, що свідчить про прискорення процесів гідратації та пуцоланізації модифікованої цементної матриці і зумовлює зростання міцності.

Згідно даних рентгенофазового аналізу цементного каменю після нагрівання до температури 200°C міцність каменю на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н без добавок зростає за рахунок прискорення процесів гідратації при підвищеній температурі з утворенням портландиту ($d/n=0,490; 0,262; 0,190$ нм). У той же час міцність каменю на основі модифікованої портландцементної композиції з органо-мінеральними компонентами зростає за рахунок інтенсивного проходження пуцоланової реакції, в результаті цього інтенсивність ліній C_3S ($d/n=0,218$ нм) та $\text{Ca}(\text{OH})_2$

($d/n=0,490$; $0,262$; $0,190$ нм) зменшується порівняно з модифікованим каменем, що тверднув у нормальних умовах. Гелеподібні продукти гідратації ущільнюють міжзерновий простір, що зумовлює зростання міцності каменю.

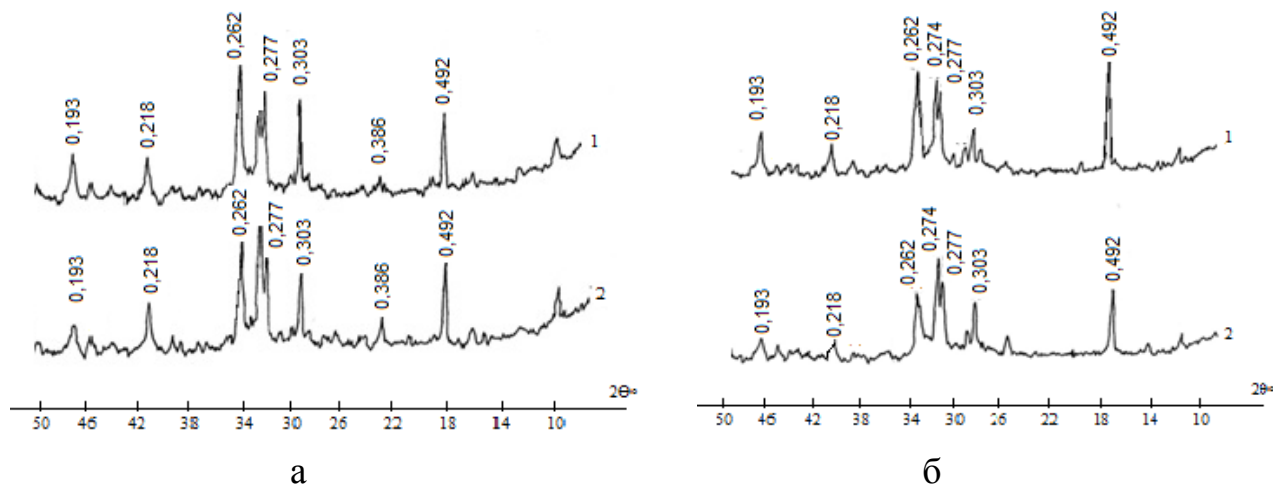
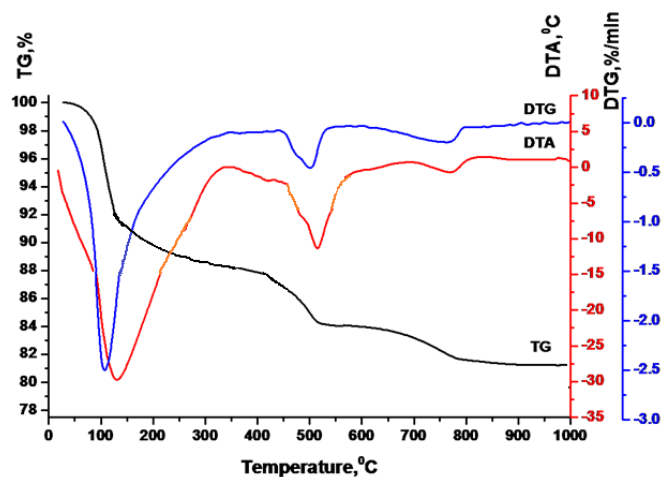


Рисунок 5.38 - Дифрактограми каменю, гідратованого 2 доби в нормальних умовах (а), після нагрівання до 200°C (б): на основі ПЦ І-500Р-Н (1) та наномодифікованої портландцементної системи (2)

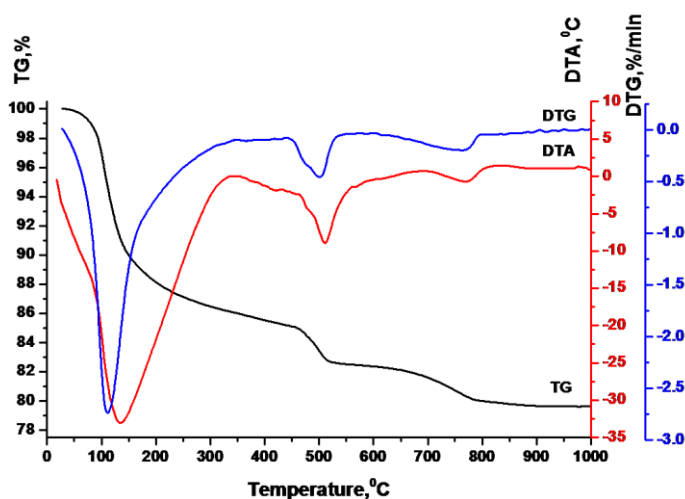
Результати диференційно-термічного аналізу корелюють з результатами рентгенофазового аналізу, дозволяють змодельовати поведінку портландцементних систем при нагріванні, а також встановити повноту протікання процесів гідратації в нормальних умовах (рис. 5.39). Встановлено, що на кривій ДТА портландцементу без добавок, що тверднув 2 доби, проявляються ендотермічні ефекти при 130°C , 520°C і 860°C . Перший ендоефект відповідає виділенню води з гідросилікатів кальцію та еtringіту. Другий ендоефект відповідає розкладу гідроксиду кальцію, третій проявляється внаслідок розкладу гідрокарбоалюмінатів та карбонату кальцію.

За даними термогравіметрії загальні втрати маси портландцементного каменю без добавок з В/Ц=0,5 складають 18,8 мас.%, вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ становить – 15,2%. Для наномодифікованої портландцементної системи

спостерігається збільшення загальних втрат маси до 20,4 мас.%, що вказує на повноту протікання процесів гідратації. Розрахункове значення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ знижується до 11,1 мас.% за рахунок протікання пуцоланових реакцій. Зниження кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у камені на основі наномодифікованої композиції сприяє підвищенню міцнісних показників при нагріванні.



а



б

Рисунок 5.39 – Дериватограми каменю на основі ПЦ I-500P-N (а) та наномодифікованої портландцементної системи (б), гідратованих 2 доби

Методом растрової електронної мікроскопії досліджено особливості мікроструктури каменю на основі портландцементу ПЦ I-500P-N без добавок і наномодифікованої цементуючої системи через 2 доби тверднення та витримання при 200 °С. Для каменю на основі ПЦ I-500P-N без добавок характерна пориста структура, в порах спостерігаються кристалічні продукти гідратації – гексагональні кристали портландиту та волокнисті гідросилікати

(рис. 5.40, а). Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої портландцементної системи є однорідною, щільнішою, з меншою кількістю пор (рис. 5.40, б) та меншою закристалізованістю продуктів гідратації.

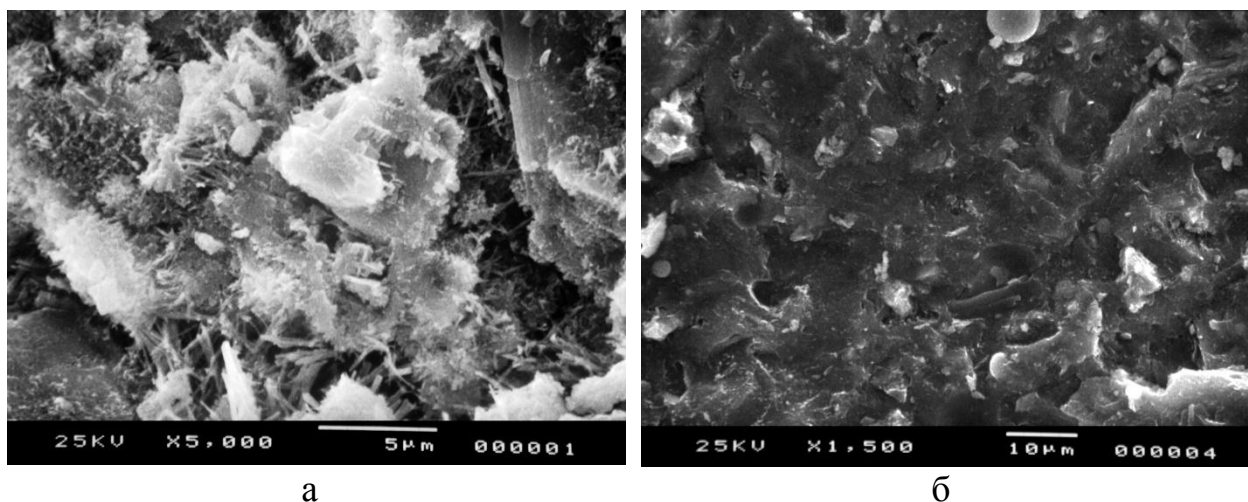
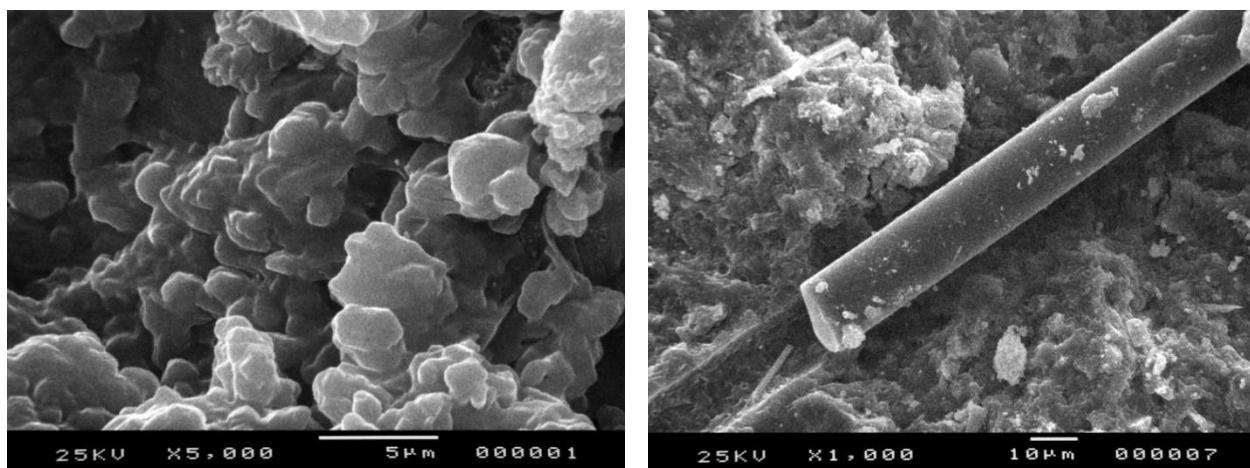


Рисунок 5.40 – Мікроструктура каменю, гідратованого 2 доби, на основі ПЦ I-500P-H (а) та наномодифікованої цементуючої системи (б) після нагрівання до 200 °С

Згідно даних електронної мікроскопії встановлено, що для каменю на основі ПЦ I-500P-H без добавок, гідратованого 2 доби, та після витримання при 600 °С характерна пориста рихла структура (рис. 5.41, а). Розклад гідроксиду кальцію спричиняє значне тріщиноутворення цементного каменю та втрату міцності. Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої портландцементної системи з орґано-мінеральною нанодобавкою, що піддавався впливу температури 600 °С, є однорідною, щільнішою з меншою кількістю пор за рахунок більш повної гідратації та зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гідросилікати кальцію (рис. 5.41, б).

На мікрофотографіях модифікованого цементного каменю, армованого дисперсними волокнами, спостерігається щільна структура, пронизана фіброю, що забезпечує тривимірне армування цементуючої матриці, забезпечує її цілісність та зменшує втрати міцності. Це зумовлює перерозподіл пористості, підвищення зчеплення фібри з цементною матрицею та зростання її міцності.



а

б

Рисунок 5.41 – Мікроструктура каменю, гідратованого 2 доби, на основі ПЦ І-500Р-Н (а); дисперсно-армованої наномодифікованої цементуючої системи (б) після нагрівання до 600 °С

Отже, бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються високою ранньою і стандартною міцністю; при дії підвищених температур до 400°C їх міцність додатково зростає на 20–30% за рахунок оптимізації упакування частинок, що визначає підвищення щільності цементного каменю, прискорення процесу гідратації та наявності енергетично активних частинок нано- та мікродисперсних мінеральних компонентів, які ініціюють ранню пуцоланову реакцію з утворенням додаткових гідратних фаз, що дозволяє використовувати розроблені композити для інженерних споруд та будівель, які можуть зазнавати термовогневого впливу.

Висновки до розділу

1. Показано, що бетонні суміші на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються маркою за легкоукладальністю Р4-Р5 та показниками водо- та розчинівідділення, що

становлять 0,5 та 0,5-1,8%, за якими відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-96-2000 щодо розшаровуваності. Високофункціональні бетони багаторівневої структури, запроектовані за технологією нанокompозитів „зверху-вниз”, Ц:П:Щ=1:2:3,37 (витрата цементу 350 кг/м^3 , В/Ц=0,51) характеризуються маркою за легкоукладальністю бетонної суміші Р4, питомою міцністю $f_{\text{cm}2}/f_{\text{cm}28}=0,54$ та міцністю класу С 35/45, що відповідає вимогам щодо швидкотверднучих високофункціональних бетонів.

2. Рання міцність на стиск розроблених високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем за технологією „знизу-вверх” номінального складу 1:1,37:2,79 (витрата в'язучої речовини 430 кг/м^3) з сумішшю класу за легкоукладальністю Р5 через 6 і 12 год становить відповідно 11,8 і 39,4 МПа, 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 зниженні витрати портландцементу на 22% міцність наномодифікованих бетонів відповідає класу за міцністю С 55/67.

3. Методом низькотемпературної дилатометрії визначено температуру початку замерзання рідкої фази свіжозаморожених дрібнозернистих сумішей на основі високорухливих наномодифікованих цементуючих систем (В/Ц=0,38; РК=145 мм), яка знижується до -8°C . Використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем в умовах понижених додатних та знакозмінних температур забезпечує одержання 70-80% проектної міцності бетонів.

4. Розроблені високофункціональні бетони багаторівневої структури на основі наномодифікованих цементуючих систем характеризуються середньою густиною $2420\text{-}2430 \text{ кг/м}^3$, водопоглинанням за масою 1,7-2,1 мас.%, підвищеними значеннями водонепроникності (W18–W20), морозостійкості (F400), атмосферостійкості та корозійної стійкості ($\text{КС}_6=1,1\text{-}1,2$). Дослідженнями деформативних властивостей наномодифікованих високофункціональних бетонів встановлено, що їх модуль пружності становить 41,2–53,6 ГПа, а коефіцієнт Пуассона – 0,17.

Деформації усадки швидкотверднучих високоміцних бетонів у повітряно-сухих умовах становлять 0,28–0,30 мм/м. Коефіцієнт тріщиностійкості дрібнозернистих швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем становить 0,15–0,18, що дозволяє класифікувати ці цементуючі системи як некрихкі.

5. Самоущільнювальні бетони на основі суперпластифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем у нормальних умовах тверднення характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,63$), середньою густиною 2350-2425 кг/м³, підвищеною корозійною стійкістю ($KC_6=1,1$) та атмосферостійкістю, масовим водопоглинанням не більше 1,5%, маркою за водонепроникністю і морозостійкістю W20 та F400 відповідно, а за значенням марочної міцності їх відносять до високоміцних (клас C45/55-C55/67). Модуль пружності самоущільнювального бетону зростає від 40,2 до 52,0 ГПа, а коефіцієнт Пуассона знижується від 0,20 до 0,17 порівняно із суперпластифікованим бетоном. Самоущільнювальні бетони характеризуються нижчими в 2,7 рази деформаціями усадки (0,12 мм/м через 28 діб тверднення в повітряно-сухих умовах) порівняно із суперпластифікованими бетонами.

6. Дисперсно-армовані самоущільнювальні бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,55>0,50$) та відносяться до високоміцних ($f_{cm28}=104,5$ МПа). Коефіцієнт конструктивної якості (ККЯ) при армуванні дисперсною фіброю самоущільнювальних бетонів зростає від 41,9 до 43,4 МПа. Модуль пружності фіброармованого самоущільнювального бетону зростає від 51,6 до 63,9 ГПа, а коефіцієнт Пуассона знижується від 0,19 до 0,17 порівняно із самоущільнювальним неармованим бетоном. Призмova міцність самоущільнювальних бетонів, армованих базальтовою фіброю, становить 96,2 МПа.

7. Використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, що містять ультрадисперсні мінеральні компоненти та

високоєфективний полікарбоксилатний суперпластифікатор, в поєднанні з армувальними дисперсними елементами забезпечує отримання швидкотверднучих (показник питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,65-0,75$) високофункціональних дисперсно-армованих бетонів міцністю на стиск 100–110 МПа та підвищеною тріщиностійкістю в умовах дії удару, в т.ч. високошвидкісного. Досягнення високої міцності бетону в ранньому та проектному віці, а також стійкості до дії високошвидкісного удару забезпечується за рахунок підвищення щільності цементуючої матриці в результаті оптимізації зернового складу, зниження водопотреби, утворення вторинних продуктів гідратації в процесі пуцоланової реакції, зміцнення та ущільнення контактної зони між цементним каменем та заповнювачем, а також просторового армування дисперсною фіброю.

8. Високофункціональні бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем, за рахунок підвищення щільності цементного каменю, прискорення процесу гідратації та пуцоланової реакції характеризуються високою ранньою ($f_{cm2}=58,4$ МПа) і стандартною міцністю ($f_{cm28}=106,2-110,8$ МПа), за цими показниками вони відповідають вимогам щодо бетону з швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28} = 0,56$) і класифікуються як високоміцні. При дії підвищених температур до 400 °С їх міцність додатково зростає на 20–30%, що дозволяє використовувати розроблені композити для інженерних споруд та будівель, які можуть зазнавати термовогневого впливу.

РОЗДІЛ 6

ПРАКТИКА ВИКОРИСТАННЯ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ НАДШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ЦЕМЕНТУЮЧИХ СИСТЕМ

6.1. Промисловий випуск та апробація високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

Одним з пріоритетних напрямків сучасного будівельного виробництва є впровадження швидкотверднучих бетонів з покращеними технологічними та будівельно-технічними властивостями для проектування, зведення та ремонту інженерних конструкцій і споруд житлового, громадського, промислового будівництва. Високі показники рухливості, міцності в ранньому та проектному віці інноваційних конструкційних матеріалів визначають їх технологічну ефективність. У результаті цього забезпечується зниження енерго- та ресурсомісткості їх виготовлення, укладання, тверднення, а також необхідні темпи 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.

Важливою технологічною задачею при отриманні наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем є забезпечення рівномірного об'ємного розподілення нанодобавок, що визначає високі будівельно-технічні властивості готового матеріалу [40, 57]. При

приготуванні портландцементних композицій за типом «знизу-вверх» введення нанорозмірних добавок здійснювали з водою замішування за схемою, наведеною на рис. 6.1. Необхідну кількість суспензії С-S-H частинок (X-SEED) та полікарбоксилатного суперпластифікатора РСЕ додавали до води замішування і перемішували. Готовий колоїдний розчин використовували для замішування портландцементу. При введенні вуглецевих нанотрубок додатково проводили механічну обробку суспензії «ВНТ-РСЕ» у високошвидкісному змішувачі.

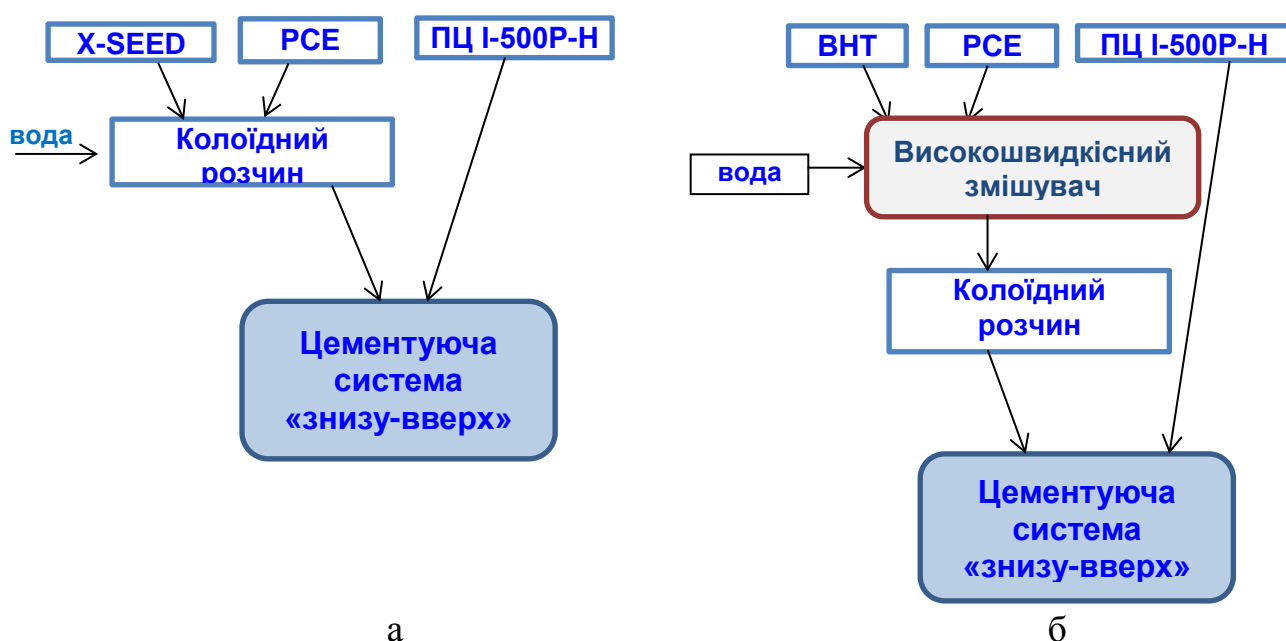


Рисунок 6.1 – Схема приготування цементуючих систем «знизу-вверх» з нанодобавками X-SEED (а) та ВНТ (б)

Виготовлення портландцементних композицій за типом «зверху-вниз» передбачає приготування преміксів, які є попередньо змішаними сухими компонентами для дозування в основну композицію. Аеросил, мікрокремнезем та метакаолін у необхідному співвідношенні змішували у високошвидкісному змішувачі. Портландцемент ПЦ I-500P-H, премікс та прискорювач тверднення домелювали у вібротлинні (рис. 6.2).

Виготовлення дослідної партії бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем, що містять ультра- та

нанодисперсні мінеральні та хімічні добавки на основі полікарбоксилатів, проведено на ТзОВ „ТВД” при монолітному бетонуванні горизонтальних (перекриття), вертикальних конструкцій (колон, стін) житлового комплексу «Софіївка» (м. Львів) (рис. 6.3). Загальний об’єм укладеного бетону склав 400 м³ (Додаток Б).



Рисунок 6.2 – Схема приготування цементуючих систем «зверху-вниз»



а



б

Рисунок 6.3 – Бетонування монолітного перекриття (а) та колон (б)

Технологічна схема виробництва бетонної суміші на основі наномодифікованої портландцементної системи на підприємстві „Статус МКС” представлена на рис. 6.4. Портландцемент, ультрадисперсні активні мінеральні добавки та заповнювачі з витратних бункерів в кількості, необхідній для даного класу бетону, подавали через вагові дозатори в бетонозмішувач. При виробництві бетонної суміші хімічну добавку вводили з водою замішування.

На основі проведених випробувань бетону номінального складу Ц:П:Щ=1:1,87:3,45 при витраті цементу 350 кг (табл. 6.1) встановлено, що застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем дозволяє одержувати бетонні суміші регламентованої марки за легкоукладальністю Р4 із нормованими величинами водо- та розчиновідділення при зниженні витрати портландцементу на 8% водопотреби на 10-12% порівняно з контрольним складом (бетонна суміш, модифікована лігносульфонатним пластифікатором), а також бетонів на їх основі, які характеризуються швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28} \geq 0,5$) та показниками міцності у проектному віці, що відповідають класу С32/40.

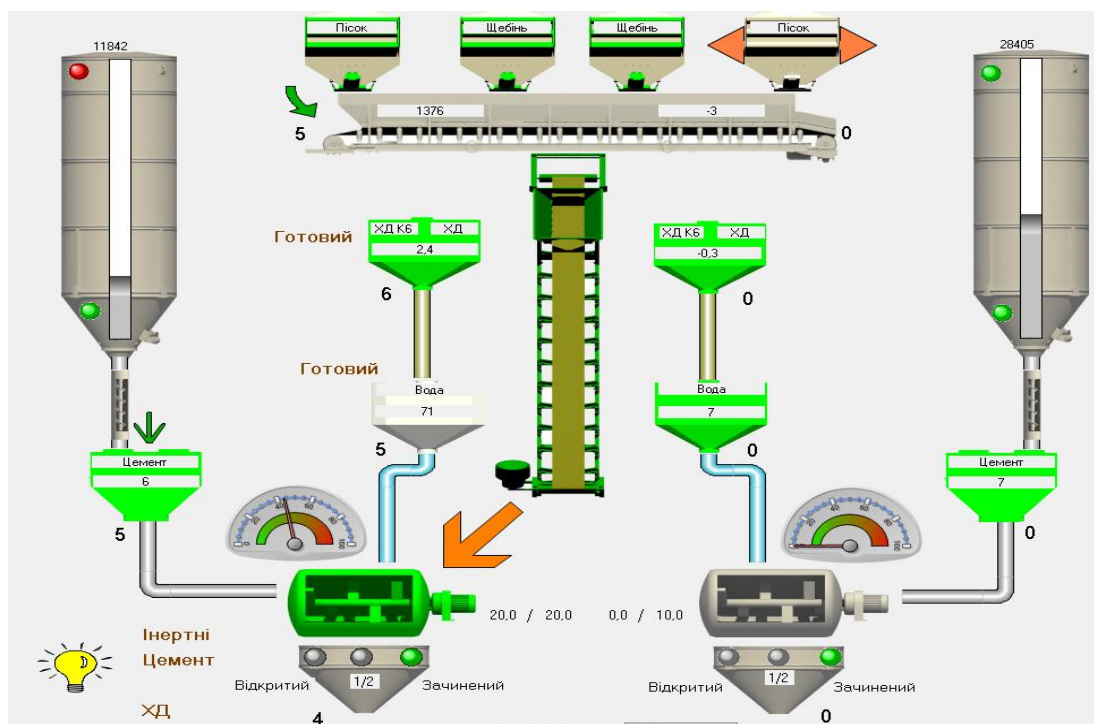


Рисунок 6.4 – Схема бетонного вузла на ТзОВ „ТВД”

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 | 10,1 | 18,4 | 24,8 | 40,3 |
| Наномодифікований бетон | 0,49 | 18 | 18,1 | 27,4 | 43,7 | 52,4 |

Швидкий набір ранньої міцності модифікованих бетонів дозволяє скоротити терміни витримання бетону в опалубці, що збільшує її оборотність, пришвидшує темпи будівництва та дозволяє досягнути економічного ефекту.

Підлоги у приміщеннях виробничих будівель і споруд зазнають дії високої інтенсивності транспортних та людських потоків, механічних навантажень, хімічних впливів. Основними вимогами, що ставляться до промислових підлог, є підвищена тріщиностійкість, ударна та хімічна стійкість, короткі часові періоди введення покриттів в експлуатацію. У зв'язку з цим, широкого застосування отримали промислові бетонні підлоги, підвищені фізико-механічні характеристики та стан поверхні яких визначає експлуатаційні характеристики верхніх покриттів. При цьому технологія влаштування бетонних підлог передбачає обробку поверхні спеціальними покриттями, які підбирають, виходячи з особливостей технологічного процесу.

Проведено промислову апробацію самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонних сумішей та бетонів на їх основі класу за міцністю С35/45 з використанням наномодифікованих цементуючих систем на ТЗОВ «Баурбуд» при бетонуванні промислової підлоги на ТЗОВ «НВК «ЕКОФАРМ» (Славутський район, Хмельницька обл.)

(Додаток В). Технологічна схема виготовлення самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів представлена на рис. 6.5. Загальний об'єм виготовленого наномодифікованого бетону становив 300 м^3 .

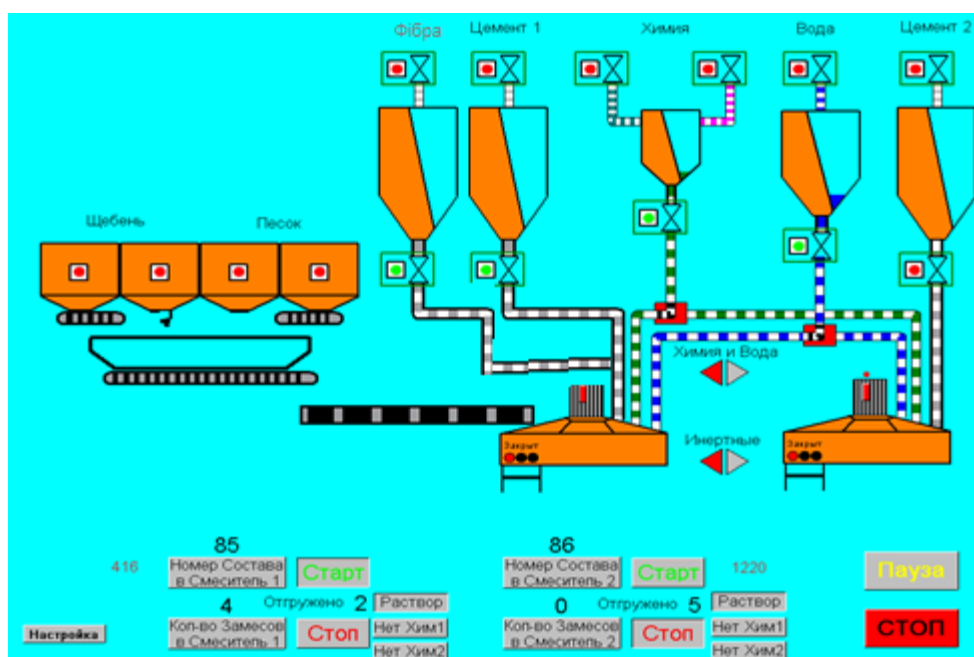


Рисунок 6.5 – Технологічна схема виготовлення дисперсно-армованого самоущільнювального бетону для бетонування промислової підлоги

Показники самоущільнювального дисперсно-армованого бетону (розпливання конуса бетонної суміші становив 680-700 мм, міцність при стиску у віці 28 діб 63,8 МПа (клас бетону за міцністю на стиск С35/45), питома міцність $f_{cm2}/f_{cm28}=0,59$) забезпечують необхідні параметри для проведення бетонних робіт, швидкості набору міцності та експлуатаційні показники промислової підлоги.

Влаштування промислової підлоги з використанням самоущільнювальних фібробетонів проводили при знакозмінних температурах (-10...+9 °С) на ПП «Оліяр» з вирішенням технологічних завдань одержання однорідних самоущільнювальних бетонних сумішей та проектної міцності затверділого бетону (додаток Г). Проведеними випробуваннями бетонів з самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонних сумішей (ПК=680-700 мм) встановлено, що їх міцність на стиск

через 2 доби в умовах понижених додатних та від'ємних температур становить 28,6 МПа, а через 28 діб тверднення – 65,4 МПа (табл. 6.2). Міцність на стиск через 28 діб бетонів, що тверднули в нормальних умовах, становить 96,7 МПа (клас бетону за міцністю на стиск С65/75) при цьому забезпечуються показники ударної міцності для промислового покриття.

Таблиця 6.2

**Результати випробувань самоущільнюваного
дисперсно-армованого бетону**

| Найменування показника | | Значення показника | |
|--|-----------------------------|--------------------|------|
| Діаметр розпливання конуса, мм | | 680–700 | |
| Середня густина, кг/м ³ | | 2400–2420 | |
| Міцність бетону на стиск, МПа, у віці, діб | нормальні умови | 2 | 49,8 |
| | | 7 | 76,6 |
| | | 28 | 96,7 |
| | при температурах -10...+9°C | 2 | 28,6 |
| | | 7 | 50,4 |
| | | 28 | 65,4 |

Застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та армування дисперсними волокнами дозволяє одержувати однорідні самоущільнювальні бетонні суміші та бетони регламентованого класу за міцністю з швидким наростанням міцності, в т.ч. при твердненні в умовах знакозмінних температур. Такі характеристики дозволили забезпечити високу якість проведення бетонних робіт у складних температурних умовах та уникнення додаткової технологічної операції, що передбачає влаштування зміцнюючого верхнього шару для промислового бетонного покриття.

Високофункціональний бетон на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем використано для ремонту мостів на автодорозі Львів–Пустомити–Меденичі км 17+200 до км 28+200

(ТзОВ «Волинська мостобудівельна компанія») (додаток Д). Застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій дозволило одержати однорідні високотехнологічні бетонні суміші, бетони з швидким наростанням міцності ($f_{cm1}/f_{cm28}=0,54$; $f_{cm2}/f_{cm28}=0,78$) та регламентованою проектною міцністю (клас за міцністю С50/60), що дозволило забезпечити скорочення термінів досягнення необхідної міцності та високу якість проведення ремонтних робіт.

При виробництві самоущільнювальних бетонних сумішей для монолітно-каркасного будівництва з метою надання сумішам і бетонам на їх основі заданих властивостей доцільно застосовувати суперпластифіковані швидкотверднучі цементуючі системи „портландцемент ПЦ І-500 – активні мінеральні добавки – мікронаповнювач – суперпластифікатор – прискорювачі тверднення”. Виготовлення таких сумішей на основі суперпластифікованих цементуючих систем проведено у виробничих умовах ПП «Полібуд 06» (додаток Е). Використання суперпластифікованих цементуючих систем з високою ранньою міцністю дозволяє одержувати однорідні самоущільнювальні суміші та бетони класу С 40/50 з швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,51$) на їх основі (табл. 6.3).

Таблиця 6.3

Результати випробувань самоущільнювального бетону

| Найменування показника | | Значення показника |
|---|----|--------------------|
| В/Ц / В/В'яж | | 0,47 / 0,43 |
| Діаметр розпливання конуса бетонної суміші, мм | | 660-725 |
| Середня густина бетонної суміші, кг/м ³ | | 2380-2400 |
| Водо- / розчиновідділення, % | | 0,02 / 0,90 |
| Міцність бетону на стиск, f_{cm} , МПа, у віці, діб | 2 | 36,6 |
| | 7 | 59,2 |
| | 28 | 72,0 |
| Марка за морозостійкістю | | F300 |

Результати дисертаційних досліджень, пов'язані з комплексним модифікуванням портландцементних систем на полімасштабних структурних рівнях для високофункціональних бетонів різного функціонального призначення, використані при виконанні держбюджетних та госпдоговірних тем Національного університету (додаток Ж).

Згідно з договором №0532 «Розробка та дослідження модифікованих бетонів різного функціонального призначення на основі портландцементів ПАТ «Івано-Франківськцемент» між ПАТ «Івано-Франківськцемент» та Національним університетом «Львівська політехніка» розроблено модифіковані суперпластифікаторами полікарбонатного типу з нанопроєктованими ланцюгами бетони спеціального призначення, а саме: товарні бетонні суміші для монолітного будівництва, самоущільнювальні високоміцні дисперсно-армовані бетони, швидкотверднучі високоміцні бетони для роботи в умовах підвищених до 300°C температур. Розроблені склади модифікованих бетонів різного функціонального призначення забезпечують регламентовані технологічні та будівельно-технічні показники в різних умовах експлуатації, а також характеризуються економічною ефективністю виробництва і застосування (Додаток И).

Актуальною задачею сьогодення є підвищення захисної здатності оборонних та фортифікаційних споруд, основою яких є бетонні та залізобетонні конструкції. Розрахунок таких споруд проводять з врахуванням енергії ударної хвилі від вибухових засобів та дії засобів ураження, а також здатності матеріалів протистояти цій дії. З цією метою у період 10-13 червня 2017 р. проведено випробування розроблених дисперсно-армованих високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем класу за міцністю С65/75 щодо стійкості до дії високошвидкісного удару на Яворівському полігоні (додаток К). Для реалізації ударних випробувань зразки бетону обстрілювали з відстані 25 м із застосуванням звичайної кулі калібру 5,45 з автомата Калашникова одиничними пострілами.

Результати випробувань показали, що дисперсно-армовані композити на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються високою швидкістю набору міцності (показник питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,65-0,75$), міцністю на стиск 100–110 МПа та підвищеною тріщиностійкістю в умовах дії швидкісного удару. Використання таких бетонів забезпечує можливість швидкого спорудження та ремонту споруд спеціального призначення.

У зв'язку з високим ступенем фізичного зношування об'єктів житлового фонду, інфраструктури, промислових будівель та споруд зростає необхідність проведення ремонтних, відновлювальних, оздоблювальних, опоряджувальних та реставраційних робіт, пов'язаних з відновленням їх функціональних властивостей. Сучасними високоефективними матеріалами для будівництва, ремонту, реконструкції будинків і споруд промислового та цивільного призначення є сухі будівельні суміші, що визначають темпи і якість будівельних робіт. Сухі будівельні суміші як багатокомпонентні спеціалізовані системи, які крім в'язучого і дрібного заповнювача містять комплекс хімічних добавок для надання необхідних реологічних властивостей, регулювання швидкості тужавіння і тверднення та забезпечення необхідних фізико-механічних властивостей розчину після тверднення.

Можливість широкого регулювання цілого ряду реологічних та фізико-механічних показників дало змогу принципово змінити традиційні технології ведення оздоблювальних, теплоізоляційних, гідроізоляційних, відновлювальних і реставраційних робіт. Якісне проведення ремонтно-відновлювальних робіт у короткі терміни, що забезпечує швидке введення в експлуатацію будівельних конструкцій та об'єктів, досягається використанням у складі сухих будівельних сумішей швидкотверднучих в'язучих, зокрема глиноземистого цементу, що призводить до підвищення вартості сухих будівельних сумішей.

Вирішення задачі одержання швидкотверднучих бетонів та сухих будівельних сумішей з необхідними властивостями значною мірою реалізується за рахунок впровадження наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем з ультра- та нанодисперсними мінеральними компонентами та високоефективним суперпластифікатором полікарбоксилатного типу (технічні умови ТУ У 23.5-02071010-172:2017 "Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю" – додаток Л), а також надшвидкотверднучих портландцементів, модифікованих на нанорівні синтетичними гідросилікатами кальцію та полікарбоксилатним суперпластифікатором (технічні умови ТУ У 23.5-02071010-174:2018 "Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи" – додаток М).

Промислову апробацію наномодифікованих портландцементних композицій проведено у виробничих умовах ТзОВ "Ферозіт" при випуску дослідних партій швидкотверднучих сумішей сухих будівельних модифікованих для влаштування покриттів підлог та стяжок підлог (група за призначенням СТ2 на основі суміші Ферозіт 405) та для облицювання плиткою на деформівних основах (група за призначенням ЗК4), з використанням наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій в кількості 200 т (додаток Н). Технологія приготування сухих будівельних сумішей передбачає використання високоефективних роторних змішувачів, що дозволяє проводити ефективно перемішування матеріалів із забезпеченням рівномірного розподілення компонентів, в т.ч. нанорозмірного масштабу, у всьому об'ємі матеріалу.

Технологічна схема приготування наномодифікованих сухих будівельних сумішей представлена на рис. 6.6, здійснення контролю за виробництвом наномодифікованої суміші – на рис. 6.7.

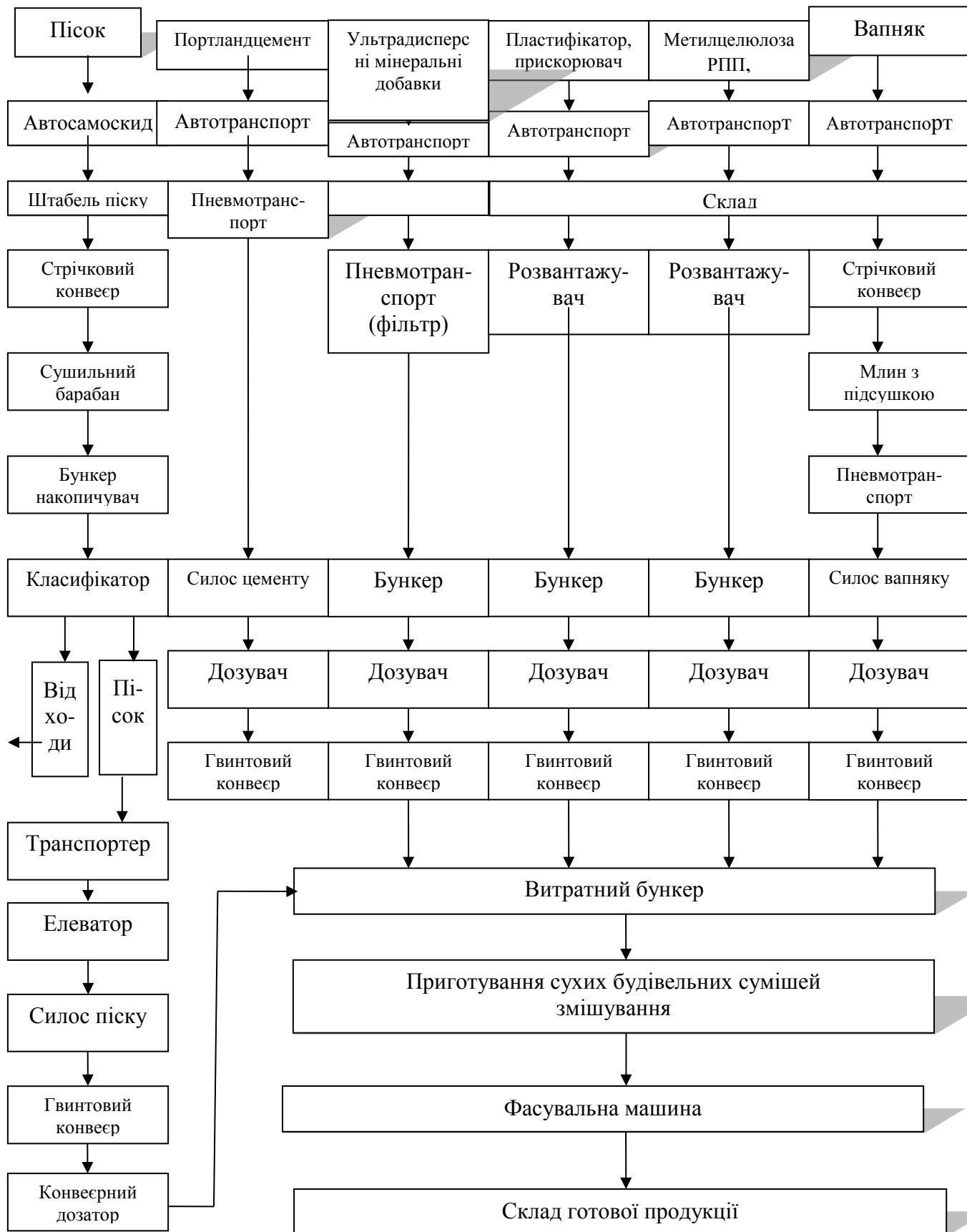
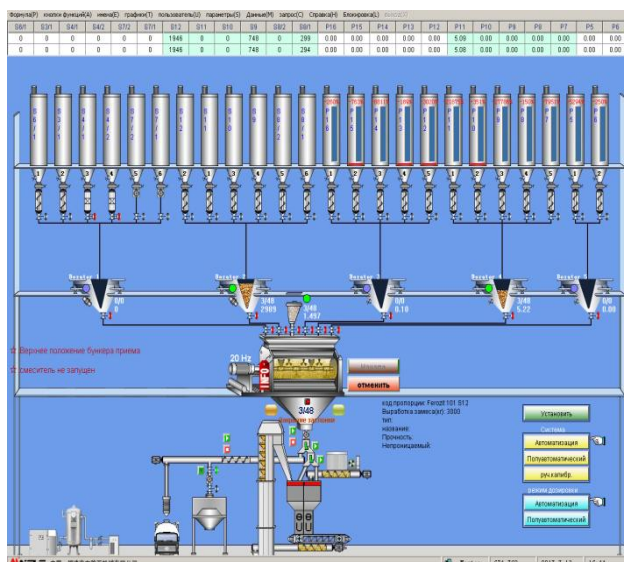
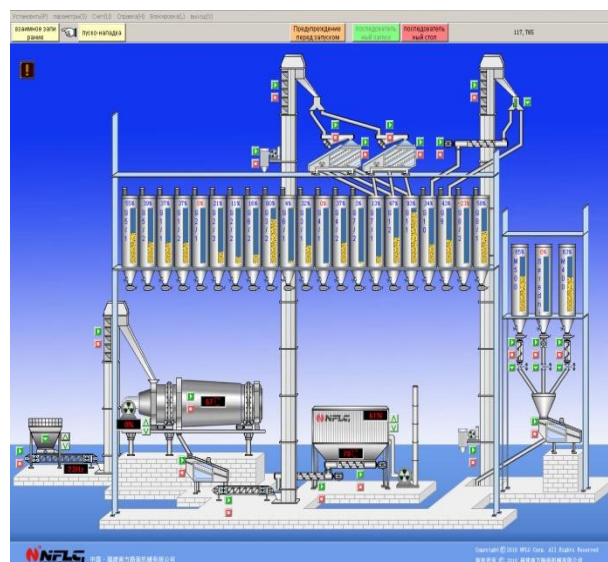


Рисунок 6.6 – Транспортно-технологічна схема виготовлення наномодифікованих сухих будівельних сумішей



а



б

Рисунок 6.7 – Контроль виробничого процесу приготування сухих будівельних сумішей: схема дозаторів та змішувачів (а) та схема заповнення силосів (б)

Підвищені показники якості сухих сумішей на основі надшвидкотверднучих портландцементних систем дозволяють скоротити час можливого технологічного пересування по укладеній плитці до 2 год, а також введення в експлуатацію покриттів підлог та стяжок підлог, що забезпечує скорочення виробничого циклу проведення будівельних робіт.

При виготовленні швидкотверднучої сухої клейової суміші на ТзОВ «Ферозіт» застосовували наномодифіковану надшвидкотверднучу портландцементну композицію СЕМ II/A-Q 42,5R (ТУ У 23.5-02071010-172:2017) на основі портландцементу ПЦ I-500P-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент», комплексного органо-мінерального модифікатора пластифікуюче-прискорювальної дії. За результатами випробувань наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції встановлено високу інтенсивність набору її ранньої міцності ($R_{c2}/R_{c28}=0,51$) при забезпеченні необхідних термінів тужавіння (табл. 6.4). Приріст міцності наномодифікованої композиції досягається за рахунок інтенсифікації пуцоланової реакції та наявності додаткових центрів кристалізації, що

дозволило замінити глиноземистий цемент у базовій рецептурі сухих сумішей, прийнятій на ТзОВ “Ферозіт”.

Таблиця 6.4

Фізико-механічні властивості наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ ІІ/А-Q

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

За результатами випробувань технологічних властивостей клейових сумішей на основі наномодифікованої портландцементної композиції СЕМ ІІ/А-Q 42,5R доведено ефективність її використання за показниками придатності до використання, кінетики тверднення, проектної міцності, міцності зчеплення з основою (табл. 6.5).

Таблиця 6.5

Фізико-механічні властивості сухих будівельних сумішей

| Вид суміші | В/Т | Терміни тужавіння, год-хв | | Міцність зчеплення з основою, МПа, у віці 28 діб | Границя міцності зразків при стиску, МПа, у віці, діб | | |
|-----------------|------|---------------------------------|--------|--|--|------|------|
| | | початок | кінець | | 1 | 3 | 28 |
| Ф107 контр. | 0,22 | 1-30 | 2-20 | 1,12 | 4,9 | 6,3 | 16,7 |
| Ф107 | 0,20 | 1-10 | 1-50 | 1,25 | 6,8 | 8,5 | 20,4 |
| Ф 405 контр. | 0,20 | 1-30 | 2-30 | 1,15 | 5,6 | 7,5 | 25,4 |
| Ф 405 | 0,17 | 1-20 | 1-50 | 1,34 | 7,2 | 10,1 | 30,8 |

У виробничих умовах ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» проведено випуск дослідних партій сумішей сухих будівельних модифікованих для ремонту та відновлення бетонних та залізобетонних основ (група за призначенням РМ1 згідно з ДСТУ Б В 2.7-126:2011 на основі сумішей Ceresit CD 22 і Ceresit CD 23) з використанням наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем в кількості 50 т (додаток П).

Виробництво сумішей сухих будівельних модифікованих на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем здійснювали за технологією сухих будівельних сумішей згідно з рецептурами, прийнятими на ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)». Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементні композиції СЕМ П/А-Q 42,5R готували згідно з ТУ У 23.5-02071010-172:2017 на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент», комплексного органо-мінерального модифікатора пластифікуюче-прискорювальної дії, що містить ультрадисперсні активні мінеральні добавки мікрокремнезем та метакаолін, а також суперпластифікатор полікарбоксилатного типу. За результатами випробувань одержаних сухих будівельних сумішей показано, що використання наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ П/А-Q-42.5R у складі ремонтних сухих будівельних сумішей, дозволяє забезпечити їх необхідні технічні характеристики, що не поступаються базовим на основі глиноземистого цементу (табл. 6.6).

Застосування розроблених сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної системи дозволить інтенсифікувати ведення ремонтно-відновлювальних робіт бетонних та залізобетонних конструкцій, забезпечити їх високу якість, гарантувати швидке введення в експлуатацію будівельних об'єктів.

Фізико-механічні властивості сухих будівельних сумішей

| Вид суміші | В/Т | Час використання розчинової суміші, хв | Міцність зчеплення з основою, МПа, у віці 28 діб | Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб | | |
|--------------------------------|------|--|--|---|------|------|
| | | | | 1 | 7 | 28 |
| Контрольна Ceresit CD 22 | 0,12 | 40 | 2,2 | 10,8 | 20,5 | 36,1 |
| Наномодифікована Ceresit CD 22 | 0,11 | 50 | 2,5 | 11,6 | 21,1 | 38,1 |
| Контрольна Ceresit CD 23 | 0,15 | 45 | 2,5 | 10,9 | 33,8 | 42,6 |
| Наномодифікована Ceresit CD 23 | 0,14 | 50 | 2,6 | 12,4 | 34,1 | 43,1 |

6.2. Техніко-економічні показники високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

Доцільність впровадження конструктивних матеріалів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем у технології будівельного виробництва визначається їх економічною ефективністю. Розрахунок економічної ефективності промислового впровадження надшвидкотверднучих портландцементних систем на ТзОВ “Ферозіт” проведено із застосуванням типової методики визначення економічної ефективності капітальних вкладень з допомогою програмного комплексу АВК-5 (додаток Р). Як базовий варіант прийнята рецептура виготовлення швидкотверднучих сумішей будівельних модифікованих з

використанням змішаного в'язучого на основі портландцементу загальнобудівельного призначення ПЦ І-500Р-Н та глиноземистого цементу ГЦ 40 в співвідношенні 70:30. Новий варіант передбачає використання наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій. Оцінку економічної ефективності використання наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій при виготовленні сухих будівельних сумішей проводили з врахуванням зниження собівартості.

У результаті розрахунку економічної ефективності при випуску сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій одержано питомий економічний ефект 577,32 грн/т при використанні рецептури клейової суміші, а при використанні суміші для самовирівнювальних підлог – 451,5 грн/т. Фактичний економічний ефект від впровадження сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій СЕМ ІІ/А-Q 42,5R при випуску 200 т (100 т клейової суміші та 100 т суміші для самовирівнювальної підлоги) порівняно з сумішами на основі портландцементу загальнобудівельного призначення та глиноземистого цементів складає 102,882 тис. грн.

Як показали результати випробувань, використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем забезпечує одержання високорухливих стабільних бетонних сумішей з регламентованим часом транспортування, що задовольняє вимоги сучасних технологій монолітного будівництва. Використання високотехнологічних сумішей (марка за консистенцією Р3–Р5) дозволяє полегшити і пришвидшити їх подачу бетононасосами на місце вкладання, зменшити затрати на вібрування сумішей при забезпеченні якісного вкладання, особливо у випадку бетонування густоармованих, тонкостінних вертикальних елементів та елементів складної конфігурації і таким чином скоротити час використання будівельної техніки (бетононасоси), зменшити витрати робочої сили на

одиницю виконання робіт, підвищити продуктивність праці, скоротити тривалість та покращити якість будівництва.

Одним із шляхів ефективного використання модифікованих бетонних сумішей для монолітного будівництва є застосування безвібраційних методів вкладання. Впровадження надшвидкотверднучих цементуючих систем забезпечує також інтенсивну кінетику набору міцності в нормальних умовах тверднення, що дозволяє пришвидшити оборотність опалубки та скоротити терміни виконання робіт. Для забезпечення даних характеристик бетонної суміші виконавцями при приготуванні часто здійснюються понаднормові витрати води і цементу, що не забезпечує необхідні показники стабільності бетонної суміші, проектні фізико-механічні та експлуатаційні характеристики затверділого бетону. У зв'язку з цим, економічний ефект застосування швидкотверднучих високофункціональних бетонів з високотехнологічних бетонних сумішей досягається за рахунок:

- 1) зменшення витрат цементу при забезпеченні регламентованих технологічних і фізико-механічних характеристик бетону;
- 2) зменшення витрат на експлуатацію машин і механізмів (машиногодні бетоновозів, бетононасосів, трудовитрати операторів, витрати на електроенергію вібраційних інструментів та ін.);
- 3) зменшення трудовитрат основних робітників, пов'язаних з вкладанням бетонних сумішей (при роботі з вібраційними інструментами);
- 4) зменшення умовно-постійних витрат (зменшення витрат на оренду опалубки і витрат на обслуговування будівельного майданчика) при прискоренні зведення будівель.

Економічний ефект від скорочення тривалості будівництва, пов'язаний з прискоренням тверднення бетонів та можливістю раннього розпалублення будівельних конструкцій, за рахунок зменшення умовно-постійних витрат розраховується за формулою:

$$E = \text{УПВ} \cdot (1 - T_2/T_1), \quad (6.1)$$

де T_2 – тривалість робіт за новою технологією, діб;

T_1 – тривалість робіт за базовою технологією, діб;

УПВ – умовно-постійні витрати, грн.

Розрахунок економічної ефективності проводили із застосуванням типової методики визначення економічної ефективності капітальних вкладень з допомогою програмного комплексу АВК-5 відповідно до вимог норм РЕКН ДСТУ БД.2.2-6:2016 «Бетонні та залізобетонні конструкції монолітні (Збірник 6)» та цінами 2017 року на механізми. Локальні кошториси на будівельні роботи з розрахунками одиничної вартості різних варіантів бетонів наведені в додатку С. При цьому враховували затрати на приготування бетонної суміші, збирання та розбирання опалубки, укладання бетонної суміші у вертикальні та горизонтальні монолітні бетонні конструкції.

Як базовий варіант прийнята технологія виготовлення пластифікованого товарного бетону. Нові технології полягають у використанні високофункціональних та самоущільнювальних бетонів на основі надшвидкотверднучих цементуючих систем. Як аналог прийнято високофункціональний бетон, модифікований вуглецевими багат шаровими нанотрубками та суперпластифікатором полікарбосилатного типу.

Враховуючи вартості та витрату основних компонентів бетонних сумішей, а також трудомісткість вкладання бетону, проведено розрахунок одиничної вартості приготування важкого бетону, розрахунок одиничної вартості улаштування перекриттів безбалочних при площі між осями колон, понад 10 до 20 м² та стін товщиною до 300 мм з використанням технологій вкладання бетону із застосуванням баштових кранів (локальний кошторис № 2-1-1) та з використанням технології вкладання модифікованого бетону із застосуванням автобетононасосів (№ 2-1-2). Локальні кошториси на виготовлення і вкладання бетонів нового варіанту та бетону-аналогу № 2-1-3 та № 2-1-4 відповідно.

Основні економічні показники різних варіантів технологій при бетонуванні горизонтальних конструкцій (перекриття безбалочне при площі між осями колон, понад 10 до 20 м²) наведені в табл. 6.7 та вертикальних

конструкцій (стіни товщиною до 300 мм) в табл. 6.8. Оцінку економічної ефективності використання наномодифікованих надшвидкотверднучих систем при виготовленні і вкладанні високорухливих бетонних сумішей проводили з врахуванням вартості матеріалів, зниження трудомісткості виконання робіт, затрат на експлуатацію обладнання і використання інвентарю.

Таблиця 6.7

Основні економічні показники проведення будівельних робіт з бетонування горизонтальних конструкцій

| Вартісний показник | Значення показника для варіантів, грн/м ³ | | | |
|------------------------------|--|---|--------------------------|--------|
| | Базовий варіант | Новий варіант | | Аналог |
| | | Високофункціональний бетон (PCE+X-SEED) | Самоущільнювальний бетон | |
| Приготування бетонної суміші | 1888 | 2031 | 2065 | 8010 |
| Монтаж та оренда опалубки | 598 | 306 | 306 | 342 |
| Укладання бетонної суміші | 85 | 80 | 43 | 80 |
| Всього по кошторису | 2913 | 2751 | 2723 | 8770 |
| Економічний ефект | | 162 | 190 | - |
| | | 6019* | 6047* | |

* – порівняно з аналогом

На основі ринкових цін, витрат основних компонентів і трудомісткості вкладання бетону проведено розрахунок статей витрат та собівартості 1 м³ товарного бетону, витрат на вкладання монолітних конструкцій з визначенням економічного ефекту вкладання горизонтальних конструкцій з високофункціонального та самоущільнювального на 1 м³ відповідно: E₁=162 грн та E₂=190 грн порівняно з базовим варіантом та E₁=6019 грн та E₂=6047 грн порівняно з аналогом. Економічний ефект від впровадження високофункціонального та самоущільнювального бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем при бетонуванні вертикальних конструкцій на 1 м³ відповідно: E₁=207 грн та

$E_2=377$ грн порівняно з базовим варіантом та $E_1=5979$ грн та $E_2=6149$ грн порівняно з аналогом (табл. 6.8).

Таблиця 6.8

Основні економічні показники проведення будівельних робіт з бетонування вертикальних конструкцій

| Вартісний показник | Значення показника для варіантів, грн/м ³ | | | |
|------------------------------|--|---|--------------------------|--------|
| | Базовий варіант | Новий варіант | | Аналог |
| | | Високофункціональний бетон (PCE+X-SEED) | Самоущільнювальний бетон | |
| Приготування бетонної суміші | 1869 | 2031 | 2065 | 8010 |
| Монтаж та оренда опалубки | 952 | 895 | 895 | 895 |
| Укладання бетонної суміші | 203 | 180 | 43 | 180 |
| Всього по кошторису | 3912 | 3705 | 3535 | 9684 |
| Економічний ефект | | 207 | 377 | |
| | | 5979* | 6149* | |

* – порівняно з аналогом

Розрахунок економічної ефективності промислового впровадження швидкотверднучих товарних бетонів на основі наномодифікованих цементуючих систем на ТзОВ "ТДВ" проводили з допомогою програмного комплексу АВК-5 та типової методики визначення економічної ефективності капітальних вкладень. Як показали результати випробувань, використання наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем, що містять ультрадисперсні мінеральні добавки та полікарбоксилатний суперпластифікатор, забезпечує прискорену кінетику набору міцності бетонів у нормальних умовах тверднення. Як базовий варіант прийнята технологія виготовлення пластифікованого товарного бетону з використанням лігносульфонатних пластифікаторів.

З допомогою програмного комплексу АВК-5 з врахуванням вартостей та витрат основних компонентів, а також трудомісткості вкладання бетону, проведено розрахунок повної вартості приготування важкого бетону як

пластифікованого, так і наномодифікованого з вкладанням бетононасосом при бетонуванні горизонтальних та вертикальних конструкцій. Аналіз вартості виготовлення і вкладання пластифікованого бетону та бетону на основі наномодифікованої цементуючої системи встановлює економію коштів за рахунок скорочення термінів набору розпалубної міцності бетону, що дозволяє скоротити час витримування в опалубці та підвищити її оборотність. Оцінку економічної ефективності впровадження наномодифікованих бетонів при бетонуванні горизонтальних та вертикальних конструкцій проводили з урахуванням зниження трудомісткості, матеріаломісткості (Додаток Т, таблиця 1).

На основі ринкових цін та витрат основних компонентів, трудомісткості вкладання бетону приведено розрахунок статей витрат та собівартості 1 м^3 товарного бетону, витрат на вкладання монолітних конструкцій одного поверху (86 м^3) товарного бетону на основі ПЦ I-500P-Н та бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем з визначенням економічного ефекту вкладання горизонтальних та вертикальних конструкцій на 1 м^3 відповідно: $E_1=165$ грн. та $E_2=207$ грн. і загального ефекту $E_{\text{заг}}=14,61$ тис. грн.

Економічна ефективність впровадження самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій при бетонуванні промислової підлоги досягається за рахунок можливості зменшення витрат на вкладання та обробку поверхні промислової підлоги, при цьому суттєво підвищується продуктивність праці, скорочуються терміни бетонування та введення покриття в експлуатацію. На основі розрахунку собівартості 1 м^3 бетону, витрат на влаштування промислової підлоги з використанням самоущільнювального дисперсно-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем визначено загальний економічний ефект $E_{\text{заг}}=74,266$ тис. грн. (додаток У).

Теоретичні і практичні результати щодо особливостей проектування складів швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій, наведені в дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін «Інноваційні технології виготовлення сучасних будівельних матеріалів і виробів», «Фізична хімія та хімія силікатів», «Енерго- та ресурсощадні технології у будівництві», «Матеріали будівельної хімії» для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів» (додаток Ф).

6.3. Перспективи використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів на їх основі

Успішне впровадження наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів на їх основі в практику будівництва ґрунтується на комплексному дослідженні властивостей бетонних сумішей та затверділих бетонів, встановленні їх відповідності вимогам чинних нормативних документів, досвіді дослідно-промислової апробації розроблених бетонів під час будівництва. При цьому створюється можливість для підвищення довговічності та надійності будівельних конструкцій, впровадження прогресивних моделей раціонального використання портландцементу як найбільш енергоємної складової бетону [95, 133, 134]. Експлуатаційна надійність бетонів визначається забезпеченням всіх необхідних властивостей в процесі життєвого циклу будівельних конструкцій і поєднує довговічність, безвідмовність, ремонтпридатність. Безвідмовність визначає здатність

бетону зберігати роботоздатність у визначених режимах та умовах експлуатації протягом певного часового періоду без ремонту.

Однією з основних тенденцій сучасного бетонування є перехід до монолітно-каркасного будівництва. Це вимагає використання високорухливих та литих бетонних сумішей з подовженим часом транспортування, які можна подавати бетононасосом на великі відстані, що значно підвищує продуктивність праці, скорочує терміни та покращує якість будівництва [39]. Відмінними рисами розроблених високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів є їх висока технологічність (марка за легковкладальністю бетонної суміші P5, F6/SF3), високі темпи набору ранньої міцності (показники питомої міцності $f_{cm1}/f_{cm28}=0,46-0,51$, $f_{cm2}/f_{cm28}=0,65-0,75$) та показники проектної міцності (клас за міцністю C 55/67–C 75/85). Перевагами над існуючими аналогами розроблених високофункціональних бетонів є використання комплексного підходу до створення структури будівельних композитів, шляхом введення ультрадисперсних мінеральних добавок різного генезису, а також полікарбоксилатних суперпластифікаторів. Запроектовані дисперсно-армовані композити характеризуються регламентованими будівельно-технічними властивостями, в т.ч. підвищеною ударною в'язкістю та довговічністю у різних умовах експлуатації протягом всього життєвого циклу будівельних виробів і конструкцій. Перевагами запроектованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів є понижена питома витрата в'язучого на одиницю проектної міцності при стиску, що характеризує їх техніко-економічні показники, визначає конкурентоспроможність і становить 4,1–4,7 кг/МПа порівняно з 7,2–10,5 кг/МПа для бетонів класів C15/20–C25/30.

Високі технологічні показники бетонних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів (марка за легковкладальністю бетонної суміші P5, F6/SF3) при відповідності показників однорідності дають змогу забезпечити якісне бетонування

елементів мостів та тунелів, монолітно-каркасних, густоармованих, тонкостінних архітектурних конструкцій, фундаментів під водою.

Підвищені показники ранньої та кінцевої міцності будівельних композитів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів забезпечують можливість швидкими темпами проводити бетонні, ремонтні та відновлювальні роботи залізобетонних конструкцій, в т. ч. що експлуатуються в умовах підвищених ударних навантажень та дії високих температур. Використання наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів у монолітному будівництві зумовлює мінімізацію часу досягнення розпалубної міцності, прискорення тривалості процесу зведення будівель та споруд у різних температурних умовах. Для виробництва збірного залізобетону високі темпи набору міцності визначають перехід на мало- та безпропарочні технології зі скороченням енергетичних ресурсів, підвищенням продуктивності технологічних ліній.

Застосування високоміцних бетонів відкриває шляхи до створення нових більш економічних конструктивних рішень (особливо перекриттів великих прольотів, пустотних елементів), що дозволяють знизити вагу конструкції за рахунок більш повного використання її матеріалу. Застосування високоміцних бетонів з високим коефіцієнтом однорідності дозволяє скоротити витрату матеріалів, знизити вагу і вартість конструкцій, одночасно зменшити трудомісткість їх виготовлення і монтажу. Використання високоміцних бетонів дасть можливість значно збільшити продуктивність заводських стендів без істотних змін технології робіт.

З підвищенням міцності бетону від 30 до 60 МПа при зниженій на 25-30% витраті бетону в стиснутих елементах вага конструкції знижується на 20-30% [194]. При цьому зростає несуча здатність ферм різних прольотів. Значна увага останнім часом приділяється застосуванню високоміцних бетонів для конструкцій транспортних споруд і, зокрема в прогонових будовах залізничних і автодорожніх мостів.

Перспективним напрямком впровадження швидкотверднучих дисперсно-армованих композитів є розвиток дорожньої інфраструктури, що передбачає будівництво сучасних автомагістралей з високими експлуатаційними характеристиками, а також проведення ремонту, реконструкції, підсилення існуючих об'єктів, зокрема підземних переходів, дорожніх покриттів, об'єктів в аеропортах та залізницях, гідротехнічних, захисних та фортифікаційних споруд, що вимагає відновлення їх експлуатаційних функцій у визначені короткі часові періоди. Розроблені бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються міцністю в ранньому віці до 18 год 20-45 МПа, що задовольняє «Технічні вимоги до матеріалів і сумішей для ремонту і обслуговування бетонних дорожніх покриттів» (TL BEB-StB), згідно з яких регламентується досягнення міцності бетону 20 МПа через 5-24 год.

Використання наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів створює можливість одержання високоміцних композитів нового покоління з необхідними показниками якості, в тому числі підвищеною тріщиностійкістю, міцністю на стиск і згин, ударною в'язкістю в різних температурних умовах експлуатації для застосування в конструкціях, зокрема в конструкціях закритих фортифікаційних споруд, що піддаються різним видам силових впливів, в т.ч. динамічним, ударним, термовогневим. Економічний ефект від впровадження дисперсно-армованих композитів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів досягається за рахунок скорочення виробничого циклу, збільшення оборотності опалубки, повного виключення або часткового скорочення обсягів традиційних арматурних робіт, суміщення технологічних операцій приготування бетонної суміші і її армування, зменшення трудомісткості та вартості робіт. Ефективність використання дисперсно-армованих композитів також забезпечується збільшенням довговічності конструкцій і зниженням витрат на поточний ремонт, підвищенням безпеки будівель і споруд при ударних впливах і пожежах, зниженням енерго-, ресурсоемності та вартості

будівельних конструкцій на всіх етапах їх життєвого циклу, зменшенням викидів парникових газів.

Висновки до розділу

1. Проведеними випробуваннями бетонів для монолітного будівництва на основі наномодифікованих портландцементних композицій у заводських умовах ТзОВ „ТВД” показано, що їх використання дозволяє значно підвищити ранню міцність і як наслідок зменшити період технологічного циклу використання опалубки, одержувати більш однорідну бетонну суміш при одержанні бетонів заданого класу С32/40.

2. Здійснено промислову апробацію дисперсно-армованих самоущільнювальних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем для влаштування промислової бетонної підлоги з вирішенням завдання забезпечення регламентованих технологічних показників бетонної суміші та міцнісних характеристик бетону, в т.ч. при твердненні в умовах знакозмінних температур.

3. Проведено впровадження високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для ремонту мостів на автодорозі Львів–Пустомити–Меденичі км 17+200 до км 28+200. При цьому вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші, одержання високої ранньої та марочної міцності, що є необхідним при проведенні ремонтних робіт.

4. Розроблено технічні умови ТУ У 23.5-02071010-172:2017 ”Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю” та ТУ У 23.5-02071010-174:2018 ”Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи”. Показана доцільність використання наномодифікованих надшвидкотверднучих систем при виготовленні товарних, самоущільнювальних, дисперсно-армованих бетонів.

5. Проведеними випробуваннями сухих сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем у заводських умовах на ТзОВ “Ферозіт” та ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» показано, що їх використання дозволяє значно підвищити ранню міцність і як наслідок замінити глиноземистий цемент у складі сумішей, що дозволило в свою чергу зменшити собівартість суміші.

6. На основі ринкових цін та витрат основних компонентів і трудомісткості вкладання бетону проведено розрахунок статей витрат та собівартості 1 м^3 товарного бетону, витрат на вкладання монолітних конструкцій одного поверху (86 м^3) товарного бетону на основі ПЦ І-500Р-Н та бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем з визначенням економічного ефекту вкладання горизонтальних та вертикальних конструкцій на 1 м^3 відповідно: $E_1=165$ грн. та $E_2=207$ грн. і загального ефекту $E_{\text{заг}}=14,61$ тис. грн.

7. Питомий економічний ефект при випуску сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій становить $577,32$ грн/т при використанні рецептури клейової суміші, а при використанні суміші для самовирівнювальних підлог – $451,5$ грн/т. Фактичний економічний ефект від впровадження сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій СЕМ П/А-Q 42,5R при випуску 200 т складає $102,882$ тис. грн.

8. Наведені в дисертаційній роботі теоретичні, технологічні та методологічні розробки використовуються у навчальному процесі, при виконанні магістерських, а також науково-дослідних робіт.

ВИСНОВКИ

На основі узагальнення експериментальних та теоретичних досліджень вирішено науково-технічну проблему із розроблення теоретичних основ і технологій наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та високофункціональних бетонів на їх основі. Найважливіші наукові та практичні результати сформульовані як такі:

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

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

3. Показано, що введення нанорозмірних модифікаторів створює умови для підвищення наповнення системи, оптимального зменшення відстані між

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

4. Розроблено наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи за типом формування наноструктур «зверху–вниз», які характеризуються значним підвищенням ранньої міцності через 1 добу – $R_{c1}/R_{c28} = 58,2\%$ та через 2 доби – $R_{c2}/R_{c28} = 75,2\%$, а також стандартної міцності ($R_{c28}=60,6$ МПа); за цими показниками вони належать до надшвидкотверднучих і високоміцних. Цементуюча система, одержана за технологією наномодифікування «знизу–вверх» введенням суспензії активних нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію, які є центрами кристалізації С-S-H фаз у міжзерновому просторі, та полікарбоксилатного суперпластифікатора, характеризується високими темпами наростання ранньої міцності цементного каменю в умовах високої рухливості. Через 24 год міцність наномодифікованої системи становить 54% стандартної міцності, що дає змогу класифікувати її як надшвидкотверднучу. За показником стандартної міцності $R_{c28}=84,8$ МПа дана композиція належить до високоміцних.

5. Доведено ефективність застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем для високофункціональних бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями: маркою за легковкладальністю бетонних сумішей P4-P5, класом за міцністю С 35/45–

C 55/67, показником питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54-0,72$, водопоглинанням за масою 1,7–2,1 мас.%, підвищеними значеннями морозостійкості (F300–400), водонепроникності (W18-W20), корозійної стійкості ($KC_6=1,1-1,2$) та атмосферостійкості. Модуль пружності та коефіцієнт Пуассона становлять $E_{cm}=41,2-53,6$ ГПа, $\nu=0,17$ відповідно. Деформації усадки швидкотверднучих високоміцних бетонів у повітряно-сухих умовах тверднення становлять 0,28–0,30 мм/м. Використання наномодифікованих портландцементних композицій в умовах знакозмінних температур забезпечує досягнення 70–80% проектної міцності бетонів.

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

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

морозостійкістю (F400), корозійною стійкістю ($KC_6=1,1$), модулем пружності ($E_{cm}=63,9$ ГПа).

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

9. Доведено ефективність застосування високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем в умовах дії підвищених температур до 400 °С. Дослідженнями фізико-хімічних особливостей процесів структуроутворення наномодифікованого каменю показано, що за рахунок підвищення щільності, прискорення процесу гідратації та пуцоланової реакції високофункціональні бетони характеризуються високою ранньою і стандартною міцністю; при дії підвищених температур до 400 °С внаслідок процесів самозапарювання їхня міцність додатково зростає на 20–30%.

10. Результати промислового впровадження підтверджують перспективність застосування розроблених наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та бетонів на їх основі для монолітного будівництва, влаштування промислових підлог, ремонту залізобетонних конструкцій, а також для зведення об'єктів різного функціонального призначення, зокрема для захисних конструкцій закритих фортифікаційних споруд, що сприймають ударну та фугасну дію засобів, а також дію підвищених температур. Питомий економічний ефект від впровадження розроблених ефективних бетонів для монолітного бетонування становить 292,5 грн на 1 м³ бетону. Ефективність впровадження розроблених

самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів для промислової підлоги становить 365,68 грн. на 1 м³ бетону, з фактичним економічним ефектом 73,135 тис. грн. Ефективність впровадження розроблених надшвидкотверднучих композицій при виготовленні сухих сумішей на ТзОВ «Ферозіт» становить 451,5–577,32 грн/т, при випуску 200 т сумішей досягається реальний економічний ефект 102,882 тис. грн.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Аналіз механізмів поетапної організації мікроструктури бетонів / Коробко О. О. та ін. // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. 2013. Вип. 25. С. 76–83.
2. Архітектурний самоущільнювальний бетон на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Ю. В. Олевич, І. І. Кіракевич // II Міжнародна науково-практична конференція «Інноваційні технології в архітектурі та дизайні». Харків, 2018. С. 124–126.
3. Архітектурне проектування висотних будинків : URL: <http://manualsem.com/book/557-arxitektorne-proektuvannya-visotnix-budinkiv> (дата звернення 12.11.2017).
4. Афанасьєва Л. В. Залізобетонні конструкції в умовах високошвидкісного удару // Містобудування та територіальне планування. 2016. № 61. С. 108–113.
5. Бабич Є., Рунова Р., Кріпка Л. Європейські стандарти на цемент : практика впровадження. Харків : ПП «Юнісофт», АВЦ «Укрцемент», 2017. 72 с.
6. Баженов Ю. М., Фаликман В. Р., Булгаков Б. И. Наноматериалы и нанотехнологии в современной технологии бетонов // Вестник МГУ. 2012. № 12. С. 125–133.
7. Баженов Ю. М. Технология бетона. М. : Изд-во АСВ, 2011. 529 с.
8. Баженов Ю. М., Алимов Л. А., Воронин В. В. Наномодифицированные цементные бетоны. М. : Изд-во АСВ, 2017. 198 с.
9. Батраков В. Г. Модификаторы бетона – новые возможности // Первая всероссийская конференция по проблемам бетона и железобетона «Бетон на рубеже третьего тысячелетия». Кн. 1. 2001. С. 184–208.

10. Беленцов Ю. А., Лесовик В. С., Ильинская Г. Г. Повышение надежности конструкций управлением параметрами композиционного материала // Строительные материалы. 2011. № 3. С. 90–93.

11. Бетони для монолітного будівництва на основі портландцементів з комплексними модифікаторами / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, В. А. Пристай // Доп. VI Міжнар. наук.-практ. конф. “Дні сучасного бетону”. Запоріжжя : Будіндустрія ЛТД, 2004. С. 50–55.

12. Бикбау М. Я. Нано-, микро- и макрокапсуляция – новые направления получения материалов и изделий с заданными свойствами // Сухие строительные смеси. 2010. № 1. С. 33–36.

13. Бикбау М. Я. Наноцемент – основа эффективной модернизации заводов сборного железобетона // ЖБИ и конструкции. 2012. № 1. С. 38–42.

14. Блажис А. Р. Сверхбыстротвердеющие высокопрочные щелочные клинкерные и шлакощелочные вяжущие и бетоны : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05. Ленинград. 1990. 20 с.

15. Бліхарський З. Я. Реконструкція та підсилення будівель і споруд. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2008. 108 с.

16. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М. : Недра, 1976. 344 с.

17. Болотских О. Н. Европейские методы физико-механических испытаний бетона. Харків : Торнадо, 2010. 144 с.

18. Большаков В. И., Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Основы теории и методологии многопараметрического проектирования составов бетона. Днепропетровск : ПГАСА, 2006. 360 с.

19. Большаков В. И. Терминологические аспекты нанотехнологии в строительстве // Сборник научных трудов SWorld “Искусствоведение, архитектура и строительство”. Том 19. Вып. 1. 2015. С. 49–52.

20. Боровских И. В. Высокопрочный тонкозернистый базальтофибробетон : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05. Казань. 2009. 20 с.

21. Будівельне матеріалознавство : підручник / Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Барановський В. Б. та ін. Київ : Видавництво Ліра-К, 2012. 624 с.

22. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М. : Высш. шк., 1973. 500 с.

23. Високоміцні самоущільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / Саницький М. А., Марущак У. Д., Кіракевич І. І., Стечишин М. С. // Будівельні матеріали і вироби. 2015. № 1. С. 10–14.

24. Високоміцні швидкотверднучі бетони та фібробетони : монографія / Л. Й. Дворкін, Є. М. Бабич, В. В. Житковський, О. М. Бордюженко, С. В. Філіпчук, Д. В. Кочкар'юв, І. В. Ковалик. Рівне : НУВГП. 2017. 331 с.

25. Високорухомі шлаколужні бетони з підвищеною ранньою міцністю / П. В. Кривенко, І. І. Руденко, О. М. Петропавловський, О. П. Константи-новський // Науковий вісник будівництва. 2018. Т. 94, № 4. С. 117–124.

26. 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.

27. Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на структурообразование цементных паст / Добшиц Л. М., Кононова О. В., Анисимов С. Н., Лешканов А. Ю. // Фундаментальные исследования. 2014. № 5 (часть 5). С. 945–948.

28. Вовк А. И. Современные представления о механизме пластификации цементных систем // II Всеросс. конф. по бетону и железобетону. Москва, 2005. С. 740–753.

29. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / Т. А. Мазурак, У. Д. Марущак,

Ю. В. Олевич, Х. Р. Граб'юк, Г. С. Іващишин // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2015. № 823. С. 216–222.

30. Вплив підвищених температур на властивості цементних розчинів з добавкою нанокремнезему / Р. Sikora, Х. Р. Граб'юк, Е. Horszczaruk, М. А. Саницький // Будівельні матеріали і вироби. 2016. №1. С. 28–30.

31. Выровой В. Н., Дорофеев В. С., Суханов С. Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства. Одесса : ГЕС, 2010. 169 с.

32. Выровой В. Н., Дорофеев В. С., Фиц С. Б. Бетон в условиях ударных воздействий. Одесса : Внешрекламсервис, 2004. 270 с.

33. Высокопрочный самоуплотняющийся бетон с использованием щебня фракции 5-10 / А. П. Приходько, Н. В. Шпирько, Т. В. Ульченко и др. // Вісник ПДАБА. 2012. №11 (176). С. 8–13.

34. Высокопрочный цементобетон с комплексными добавками для дорожного и аэродромного строительства / А. Г. Шургая, И. П. Гамеляк, Я. Н. Якименко та ін. // Автомобильные дороги и мосты. 2015. № 2 (16).

35. В'язучі речовини / Рунова Р. Ф., Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Носовський Ю. Л. Київ : Основа, 2012. 448 с.

36. Гідротехнічні та дорожні бетони : навчальний посібник / Л. Й. Дворкін О. Л., Дворкін В. С. Дорофеев, А. В. Мішутін. Одеса : Зовнішрекламсервіс, 2012. 216 с.

37. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М. : Выс. шк., 1981. 335 с.

38. Гоц В. І. Ефективні будівельні матеріали та вироби на основі активованих паливних зол і шлаків : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05. Київ, 2009. 36 с.

39. Гоц В. І., Павлюк В. В., Шпилюк П. С. Бетони і будівельні розчини : підручник. Київ : Основа, 2016. 568 с.

40. Гусев Б. В. Проблемы создания наноматериалов и развития нанотехнологий в строительстве // Нанотехнологии в строительстве : научный Интернет-журнал. М. : ЦНТ «Наностроительство». 2009. № 2. С. 5–10.

41. Давидюк А. Н., Несветаев Г. В. Эффективные бетоны для современного высотного строительства. М. : ООО «НИПКЦ Восход-А», 2010. 148 с.

42. ДБН В 2.2.5-97. Захисні споруди цивільної оборони. Київ. 1998. 104 с.

43. Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Житковський В. В. Розв'язання будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту. Рівне : НУВГП, 2011. 174 с.

44. Дерев'янку В. Н., Чумак А. Г., Тельянов В. А., Кондратьева Н. В. Наномодификация структуры гипсовых вяжущих // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Дніпропетровськ : ПГАСА, 2012. № 6. С. 31–36.

45. Дерев'янку В. Н., Скидан Л. В., Али М. Н. Определение эффективности добавок пластификаторов отечественного производства // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. 2007. №11. С. 28–35.

46. Дисперсное армирование – способ повышения прочности изделий / В. Н. Дерев'янку, О. В. Шаповалова, Н. В. Кондратьева, А. А. Максименко // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. 2015. № 3 (204). С. 10–19.

47. Добавки в бетон : технический каталог. М. : BASF Construction Chemicals, 2009. 136 с.

48. Добшиц Л. М., Кононова О. В., Анисимов С. Н. Кинетика набора прочности цементного камня с модифицирующими добавками // Цемент и его применение. 2011. № 4. С. 104–107.

49. Дрібнозернисті самоущільнювальні бетони в монолітному будівництві / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич //

Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка : наук.-техн. зб. Київ : Знання, 2010. Вип. 35. С. 78–83.

50. ДСТУ Б В.2.7-171:2008. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови. Київ, 2010. 93 с.

51. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. Київ, 2011. 14 с.

52. Дурягіна З. А. Фізика та хімія поверхні : монографія. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2009. 208 с.

53. Зайченко Н. М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой : монографія. Макеевка : ДонНАСА, 2009. 207 с.

54. Захаров С. А. Оптимизация составов бетонов высокоэффективными поликарбоксилатными пластификаторами // Строительные материалы. 2008. № 3. С. 42–43.

55. Ефективність використання комплексних модифікаторів у дорожніх бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак та ін. // Наук.-практ. конф. «Ефективність використання в бетонах сучасних добавок». Київ, 2009. С. 35–39.

56. 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.

57. Калашников В. И. Бетоны : макро-, микро-, нано- и пикомасштабные сырьевые компоненты. Реальные нанотехнологии бетонов // Праці конф. «Дні сучасного бетону. Від теорії до практики». Хортиця, 2012. С. 38–49.

58. Каприелов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов // Бетон и железобетон. 1995. № 6. С.16–20.

59. Касимова С. С., Тулаганов А. А., Калимов Х. Х. Нанотехнологии в производстве цемента и бетона. Ташкент, 2008. 44 с.

60. Киричок В. І., Кривенко П. В., Гузій С. Г. Дисперсне армування лужних алюмосилікатних покриттів для захисту бетону від корозії // Будівельні матеріали та вироби. 2017. № 3-4. С. 30–33.

61. Кіракевич І. І. Суперпластифіковані цементуючі системи для самоущільнювальних бетонів з швидким наростанням міцності : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2012. 21 с.

62. Кіракевич І. І., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Дрібнозернисті самоущільнювальні бетони для дорожньо-ремонтних робіт // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2010. № 38. С. 333–338.

63. Кіракевич І. І., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Самоущільнювальні бетони з високими експлуатаційними властивостями // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. 2011. № 697. С. 138–144.

64. Кіракевич І. І., Марущак У. Д. Самоущільнювальні бетони на основі пластифікованих цементних композицій // Матеріали III Міжнародної конференції “Геодезія, архітектура та будівництво 2010” (GAC-2010). Львів, 2010. С. 90–91.

65. Ковалёв А. И. Становление нанонауки отдельной отраслью знаний // Интернет-журнал «Науковедение». 2013. № 4. С. 1–9.

66. Коваль С. В. Моделирование и оптимизация состава и свойств модифицированных бетонов. Одесса : Астропринт, 2012. 424 с.

67. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов Т. 1 / Плугин А. Н., Плугин А. А., Трикоз Л. В. и др. Київ : Наукова думка, 2011. 330 с.

68. Комплексні модифікатори пластифікуюче-прискорюючої дії в технології бетонів / Саницький М. А., Позняк О. Р., Марущак У. Д., Кіракевич І. І. // Будівельні конструкції : міжвідомчий наук.-техн. зб. Київ : НДІБК, 2009. Вип. 72. С. 52–59.

69. Комплексные модификаторы для цементных систем на основе тиосульфата и роданида натрия / М. А. Саницкий, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, В. А. Пристай // Материалы II Междунар. конф. “Бетон и железобетон. Пути развития”. Том 6. М. : Дипак, 2005. С. 130–140.

70. Кондратьева Н. В. Нанотехнологии в производстве строительных материалов // Будівництво України. 2012. № 6. С. 2–9.

71. 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.

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

73. Королев Е. В. Нанотехнологии в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47–78.

74. Королев Е. В. Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве // Строительные материалы и изделия. 2010. № 1. С. 200–208.

75. Коротких Д. Н. Дисперсное армирование структуры бетона при многоуровневом трещинообразовании // Строительные материалы. 2011. № 3. С. 96–99.

76. Кривенко П. В., Блажис А. Р., Ростовская Г. С. Супербыстротвердеющие высокопрочные щелочные клинкерные и бесклинкерные цементы // Цемент. 1994. № 4. С. 27–29.

77. Кривенко П. В., Петропавловский О. Н., Лакуста С. О. Роль технологических факторов в формировании структуры и свойств шлакощелочных бетонов // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2015. Вип. 57. С. 233–242.

78. Кривенко П. В., Вознюк Г. В., Гончарова А. М. Безусадочные щелочные цементы // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2013. Вип. 52. С. 128–133.

79. Кузнецова Т. В., Кривобородов Ю. Р. Состав, свойства и применение специальных цементов // Технологии бетонов. 2014. № 2 (91). С. 8–11.

80. Кузьмина В. П. Нанобетоны в строительстве // Нанотехнологии в строительстве : Интернет-журнал. № 1/2010. С. 61–70.

81. Куцова В. З., Котова Т. В., Аюпова Т. А. Наноматеріали та нанотехнології : навч. посіб. у двох частинах. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2013. 103 с.

82. Лесовик В. С., Федюк Р. С. Теоретические предпосылки создания цементных композитов повышенной непроницаемости // Вестник СибАДИ. 2016. Вып. 1 (47). С. 65–72.

83. Лотов В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Строительные материалы – Наука. 2006. № 8. С. 5–7.

84. Лушнікова Н. В. Литі високоміцні бетони з добавкою поліфункціонального модифікатору на основі суперпластифікатору та метакаоліну : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Одеса, 2006. 18 с.

85. Лукутцова Н.П. Наномодифицированные добавки в бетон // Строительные материалы. 2010. №9. С. 101–104.†

86. Мазурак О. Т. Портландцементи з комплексними модифікаторами на основі полікарбосилатів : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11. Львів, 2006. 18 с.

87. Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції та швидкотверднучі бетони на їх основі : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2017. 21 с.

88. Мазурак Т. А., Марущак У. Д., Івасів І. С. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів // Науковий вісник НЛТУ України. 2012. Вип. 24.7. С. 202–206.

89. Марущак У. Д. Концепція наномодифікування цементуючих систем для швидкотверднучих високофункціональних бетонів // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2016. № 844. С. 148–151.

90. Марущак У. Д., Саницький М. А., Королько С. В. Наномодифіковані швидкотверднучі бетони, армовані дисперсними волокнами // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2017. № 877. С. 136–144.

91. Марущак У. Д., Олевич Ю. В. Модифіковані бетони для енергоефективних технологій збірного залізобетону // Актуальні задачі сучасних технологій : зб. тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів. Т. 1. Тернопіль, 2017. С. 138–139.

92. Марущак У. Д. Моделювання наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних систем // Моделювання та оптимізація будівельних композитів : матеріали Міжнародного науково-технічного семінару. Одеса, 2017. С. 71–74.

93. Марціх А. С. Гідроізоляційні будівельні розчини на основі портландцементів, модифікованих комплексною добавкою, що містить неочищені вуглецеві нанотрубки : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Київ, 2016. 21 с.

94. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / Дворкін Л. Й., Лушнікова Н. В., Рунова Р. Ф., Троян В. В. Київ : КНУБА, 2007. 216 с.

95. Методи оцінки енергетично-екологічних показників будинків індивідуальної забудови / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, Р. Секрет, М. Вуйцікевич, В. В. Гоц // Будівельні конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. Київ, 2013. Вип. 77. С. 323–327.

96. Механоактивация в технологи бетонов / Выровой В. Н., Барабаш И. В., Дорофеев А. В., Бабий И. Н. и др. Одеса : ОГАСА, 2014. 148 с.

97. Миронов С.А., Лагойда А.В. Бетоны, твердеющие на морозе. М.: Стройиздат, 1975. 264 с.

98. Мишутин А. В., Смолянец В. В., Кровяков С. А. Перспектива использования жестких дорожных покрытий для городских улиц и магистрали "Север - Юг" в Одессе // Проблемы розвитку міського середовища. 2014. Вип. 1. С. 104–111.

99. Мишутин А. В., Мишутин Н. В. Анализ влияния армирования бетона полимерными фибрами различной геометрии на его свойства / Вісник ОДАБА. 2006. Вип. 21. С. 140–147.

100. Модифікатори нової генерації для бетонів / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, М. М. Чемерис, О. Т. Мазурак, Г. Райман, Р. Татариневич // Будівельні матеріали та вироби. 2006. № 1 (36). С. 5–7.

101. Модифіковані бетони на основі портландцементу композиційного ПЦ ІІ/Б-К(ІІІ-3)-400 / Т. Є. Марків, У. Д. Марущак, С. В. Міхін, О. О. Серкіз // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди : зб. наук. пр. Рівне, 2013. Вип. 26. С. 286–291.

102. Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны с улучшенными деформативными характеристиками / Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Кардумян Г. С., Дондуков В. Г. // Бетон и железобетон. 2006. № 2. С. 2–7.

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

104. Несветаев Г. В. Оценка эффективности суперпластификаторов // Дни современного бетона : Междунар. науч.-практ. конф. Запорожье : ООО „Будиндустрия ЛТД”, 2012. С. 19–27.

105. Несветаев Г. В., Кардумян Г. С. О проектировании состава высокопрочного самоуплотняющегося бетона // Бетон и железобетон. 2012. №6. С. 8–11.

106. Ожищенко О. А., Савицький М. В. Ускорение твердения портландцемента вяжущими этtringитового типа // Будівельні конструкції. К. : НДІБК, 2011. Вип. 74. кн. 2. С. 84–89.

107. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / Саницький М. А., Марущак У. Д., Кіракевич І. І., Мазурак Т. А. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Теорія і практика будівництва. 2013. № 755. С. 385–390.

108. Пат. №121367 Україна, Зв'язуюче. М. А. Саницький, У. Д. Марущак, О. Р. Позняк, І. І. Кіракевич, Ю. В. Олевич. u201612966; заявл. 10.01.2017; опубл. 11.12.2017; №23. 4 с.

109. Пат. 61106 Україна, МПК С04В 7/00. Зв'язуюче. М. А. Саницький, І. І. Кіракевич, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. u 201014685; заявл. 07.12.2010; опубл. 11.07.2011. Бюл. № 13. 4 с.

110. Пат. 11208 Україна, МПК 7С04В7/00. Зв'язуюче. М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис (Україна); u 200505413, заявл. 06.06.2005, опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12. 5 с.

111. Плугин А. Н., Плугин А. А. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций // Строительные материалы. 2007. № 7. С. 68–71.

112. Позняк О. Р., Мазурак О. Т., Марущак У. Д. Особливості процесів гідратації портландцементних систем з модифікаторами на основі полікарбоксилатів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» : Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2008. № 609 С. 310–314.

113. Позняк О. Р., Марущак У. Д., Кіракевич І. І. Физико-химические особенности процессов гидратации модифицированных цементирующих систем / Сборник докладов 3-го (XI) Международного совещания по химии и технологии цемента, Москва : Экспоцентр, 2009. С. 174–178.

114. Пономарев А. Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. 2009. №6. С. 25–33.

115. Проектування складів фібробетону із застосуванням експериментально-статистичних моделей / Дворкін Л. Й., Бабиц Є. М., Степасюк Ю. О., Ковальчук Т. В. // Сучасні технології та методи розрахунку в будівництві. 2016. Вип. 5. С. 45–58.

116. Пушкарьова К. К., Павлюк І. М. Швидкотверднучі композиційні в'язучі речовини, модифіковані комплексною добавкою сульфатно-карбонатного складу // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. 2009. Вип. 33. С. 36–40.

117. Пушкарьова К. К., Каверин К. О., Калантаєвський Д. О. Дослідження високоміцних цементних композицій, модифікованих комплексними органо-кремнеземистими добавками // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2015. Т. 5. № 5(77). С. 42–51.

118. Риффель З. Быстротвердеющий бетон для ремонта дорожного полотна, объектов в аэропортах и на железных дорогах // Цемент и его применение. 2014. № 5. С. 26–30.

119. Рунова Р. Ф. Основы технологии силикатных материалов контактно-конденсационного твердения : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.17.11. Киев, 1987. 33 с.

120. Рунова Р. Ф., Руденко И. И., Троян В. В. Анализ факторов, определяющих свойства товарных бетонных смесей // Товарный бетон. Новые возможности в строительных технологиях : I Междунар. науч.-практ. конф. Харьков, 2008. С. 16–43.

121. Рунова Р. Ф., Прянішніков О. В. Аналіз ефективності використання в'язучих із мінеральними добавками в бетонних масивах // Будівництво України. 2008. №2. С.18–21.

122. Рунова Р. Ф., Троян В. В., Руденко І. І. Формування ефективної мезоструктури бетонів з використанням активованих заповнювачів // Будівельні конструкції. К. : ДП НДІБК, 2013. Вип.78, книга 2. С. 408–413.

123. Рунова Р. Ф., Руденко І. І., Троян В. В. Формирование свойств бетона в монолитной конструкции / Вісник ОДАБА. 2014. Вип. 52. С. 224–229.

124. Русин Б. Г. Високофункціональні бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2014. 21 с.

125. Савицкий Н. В., Никифорова Т. Д. Укрепленные районы и мобильные блок-посты для обороны территории и защиты личного состава в зоне проведения антитеррористической операции // Містобудування та територіальне планування. 2016. № 61. С. 92–100.

126. Самоущільнювальні бетони зі швидким наростанням міцності / І. І. Кіракевич, У. Д. Марущак, М. А. Саницький, М. С. Стечишин // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. 2012. № 737. С. 153–158.

127. Самоущільнювальні бетони на основі модифікованих цементуючих систем / Саницький М. А., Позняк О. Р., Марущак У. Д., Кіракевич І. І. // ІХ Міжнародна науково-практична конференція «Дні сучасного бетону». Запоріжжя, 2010. С. 103–108

128. Саницкий М. А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов. К. : УМК ВО, 1990. 64 с.

129. Саницкий М. А., Марущак У. Д. Физико-химические особенности гидратации портландцементов с комплексными модификаторами системы «Релаксол» // «Химические и минеральные добавки в бетон» под ред. А. В. Ушерова-Маршака. Харьков: «Колорит», 2005. С. 160–175.

130. Саницький М. А., Марущак У. Д., Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. 2016. Вип. 57. С. 147–154.

131. Саницький М. А., Марущак У. Д., Чемерис М. М. Сучасні шляхи модифікування портландцементів для монолітного бетонування // Матеріали III науково-практичного семінару “Структура, властивості і склад бетону”. Рівне, 2003. С. 180–183.

132. Саницький М. А., Марущак У. Д., Олевич Ю. В. Вплив підвищених температур на міцність швидкотверднучих бетонів, що містять ультрадисперсні мінеральні добавки // 6-а Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті». Харків, 2017. С.87–88.

133. Саницький М. А., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Енергозберігаючі технології в будівництві : навч. посіб. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. 236 с.

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

135. Саницький М. А., Соболев Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементи. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2010. 132 с.

136. Санчес Ф., Соболев К. Нанотехнологии в производстве бетонов : Обзор // Вестник ТГАСУ. 2013. № 3. С. 262–289.

137. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии // Российский химический журнал. Т. 46. 2002. № 5. С. 22–29.

138. Соболев Х. С. Модифіковані композиційні цементи з додатками поліфункціональної дії : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.11. Львів, 2006. 31 с.

139. Солодкий С. Й. Тріщиностійкість бетонів на модифікованих цементах. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2008. 144 с.

140. Солодкий С. Й., Толмачов С. М. Бетонні дорожні та аеродромні покриття. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. 132 с.

141. Суханевич М. В. Особливості композиційної побудови цементної матриці для отримання гідроізоляційних покриттів // ScienceRise. 2014. №5/2(4). С. 99–107.
142. Стечишин М. С. Самоущільнювальні бетони, армовані дисперсними волокнами : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2016. 20 с.
143. Тейлор Х. Химия цемента // пер. с англ. М. : Мир, 1996. 560 с.
144. Теория цемента / А. А. Пащенко, Е. А. Мясникова, М. А. Саницкий и др. / под ред. А. А. Пащенко. К. : Будівельник, 1991. 169 с.
145. Технология комплексной переработки техногенных отходов / В. Л. Челядын, П. В. Новосад, Л. И. Челядын, У. Д. Марущак // Вісник Білоруського університету. 2016. Серія №5. №1. С. 5–12.
146. Ткаченко Г. Г. Комплексна активація мікроструктури бетонів як відкритих складних систем : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05. Одеса, 2011. 20 с.
147. Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Перспективы применения наночастиц в бетонах транспортного назначения // Будівельні матеріали та виробы. 2017. № 1–2. С. 38–41.
148. Толмачев С. Н., Беличенко Е. А. Применение углеродных коллоидных наночастиц в мелкозернистых цементных бетонах. Харьков : ХНАДУ, 2014. 152 с.
149. Толмачов Д. С., Сопов В. П., Толмачов С. М. Розрахунок імовірності утворення температурних тріщин у монолітних дорожніх бетонах // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2017. Вип. 66. С. 113–117.
150. Троян В. В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Ніжин : Аспект-Поліграф, 2010. 228 с.
151. Троян В. В. Технологічні основи підвищення та прогнозування довговічності бетонів масивних споруд : автореф. дис. ... д-ра. техн. наук : 05.23.05. Київ, 2016. 39 с.

152. Ушеров-Маршак А. В. Современный товарный бетон // Междунар. науч.-практ. конф. «Товарный бетон. Новые возможности в строительных технологиях». Харьков, 2008. С. 8–15.

153. Ушеров-Маршак О. В., Кабусь О. В. Функціональна сумісність компонентів – фактор розвитку сучасного бетону (на прикладі добавок до бетону) // Наука та будівництво. 2018. № 1. С. 27–33.

154. Фаликман В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах. Промышленное и гражданское строительство. 2013. №1. С. 31–34.

155. Фаликман В. Р. Поликарбоксилаты : вчера, сегодня, завтра // Дни современного бетона : IX Междунар. науч.-практ. конф., Запорожье : Будиндустрия ЛТД, 2008. С. 72–76.

156. Фізико-хімічні особливості гідратації портландцементів з комплексними модифікаторами системи “Релаксол” / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис // Будівельні матеріали та вироб. 2003. № 3 (17). С. 17–20.

157. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л. Г. Шпынова, В. И. Чих, М. А. Саницкий и др. Львов : Высш. шк., 1981. 160 с.

158. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Богданова В. В., Аввакумова Е. Г. Новосибирск, 2009. 343 с.

159. Харитонов В. А. Проектирование, строительство и эксплуатация высотных зданий и сооружений. Москва : Издательство АСВ, 2014. 351 с.

160. Харченко І. Я. Особливості застосування в будівництві особливотонкомелених цементів // Будівництво України. 2000. № 6. С. 18–20.

161. Химические и минеральные добавки в бетон / под ред. А. В. Ушера-Маршака. Харьков : Колорит, 2005. 280 с.

162. Цивільний захист України : навчальний посібник / Бедрій Я. І. та ін. Тернопіль : Навчальна книга, 2017. 392 с.

163. Чарнецки Л., Курдовски В. Будущее бетона // IX Міжнар. наук.-практ. конф. Запоріжжя, 2007. С. 13–21.
164. Чернышов Е. М., Коротких Д. Н. Модифицирование структуры цементного камня микро- и наноразмерными частицами кремнезема (вопросы теории и приложений) // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. 2008. № 5. С. 30–32.
165. 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.
166. Шейнич Л. А., Пушкарева Е. К. Процессы самоорганизации структуры строительных композитов. Київ : Гамма-принт, 2009. 153 с.
167. Шишко Н. С., Корх О. І., Сопов В. П. Застосування методу щільної упаковки компонентів при проектуванні складу бетону // Будівельні матеріали і вироби. 2018. № 1. С. 21–25.
168. Штарк Й., Вихт Б. Цемент и известь / пер. с нем. А. Тулаганова; под ред. П. Кривенко. Київ, 2008. 480 с.
169. Щелочные цементы : монография / П. В. Кривенко, Р. Ф. Рунова, М. А. Саницкий, И. И. Руденко. Київ : «Основа», 2015. 448 с.
170. Эффективность использования комплексных модификаторов в дорожных бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницкий, У. Д. Марущак, Т. В. Олійник, А. Я. Мельник // Бетон и асфальт. 2009. № 2. С. 22–24.
171. Aitcin P. C. The art and science of high performance concrete // Nelu Spiratos Symposium on Superplasticizers. Bucharest (Romania), 2003. P. 69–88.
172. Akkaya Y., Shah S., Ghandehari M. Influence of Fiber Dispersion on the Performance of Microfiber Reinforced Cement Composite ACI // Special Publications 216 : Innovations in Fiber-Reinforced Concrete for Value. SP-216-1. Vol. 216. 2003. P. 1–18.
173. Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation / Kryvenko P., Runova R., Rudenko I., Skoryk V., Omelchuk V. //

Eastern European Journal of Enterprise Technologies. 2017. №4(6). P. 35–41.

174. Architectural and Decorative Concrete. URL: www.cement.org/cement-concrete-applications/products (дата звернення 21.01.2018).

175. Arteaga-Arcos J. C., Chimal-Valencia O. A., Delgado-Hernandez D. J. High-energy ball mill parameters used to obtain ultrafine Portland cement at laboratory level // *ACI Mater Journal*. 2011. 108(4). P. 371–377.

176. Ashani H. R., Parikh S. P., Markna J. H. Role of Nanotechnology in Concrete a Cement Based Material : A Critical Review on Mechanical Properties and Environmental Impact // *International Journal of Nanoscience and Nanoengineering*. 2015. 2(5). P. 32–35.

177. Badr A., Ashour A. F., Platten A. K. Statistical variations in impact resistance of polypropylene fibre-reinforced concrete // *International Journal of Impact Engineering*. 2006. Vol. 32. P. 1907–1920.

178. Bhuvaneshwari B., Saptarshi S., Nagesh R. I. Nanoscience to Nanotechnology for Civil Engineering – Proof of Concepts // *Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment*. 2014. № 2. P. 230–235.

179. Bost P., Regnier M., Horgnies M. Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement // *Construction and Building Materials*. 2016. No. 113. P. 290–296.

180. Campillo I., Dolado J. S., Porro A. High performance nanostructured materials for construction // *Nanotechnology in construction RSC publications*. 2004. P. 215–225.

181. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński. Opole : Wyd. Góraźdże Cement, HEIDELBERGCEMENT Group, 2002. 190 s.

182. 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.

183. Chatterjee A. K. Chemistry and engineering of the clinkerization process. Incremental advances and lack of breakthroughs // *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41. Issue 7. P. 624–641.

184. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles / Jo B.-W., Kim C.-H., Tae G., Park J.-B. // *Construction and Building Materials*. 2007. Vol. 21, Issue 6. P. 1351–1355.

185. Chethan V. R., Ramegowda M., Manohara H. E. Engineered Cementitious Composites – a review // *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2015. Vol. 2. Issue 5. P. 144–149.

186. Colleparidi M., Colleparidi S., Troli R. Properties of SCC and Flowing Concrete // *Proceedings of Special Session in Honor of Prof. Giacomo Moriconi, Sustainable Construction Materials and Technologies*. 2007. Vol. 11-13. P. 25–31.

187. Colloidal chemistry examination the steric effect of polycarboxylate superplasticizers / J. Plank, D. Vlad, A. Brandl et al. // *Cement international*. 2005. № 2. P. 100–110.

188. Czarnecki L., Kurdowski W. Tendencje kształtujące przyszłość betonu // *Konferencja „Dni Betonu”*. Wisła, 2006. S. 3–18.

189. Development of nano SiO₂ based admixtures for High Performance Cement-based Materials / K. Sobolev et al. // *Nanotechnology in Construction*. 2009. Part 2. P. 139–148.

190. Development of nanomodified rapid hardening fiber reinforced concretes for structure of special purpose / U. Maruchchak, M. Sanytsky, S. Korolko, Y. Shabatura, N. Sydor // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 2/6 (92). P. 34–41.

191. Development of ultra-high performance engineered cementitious composites using polyethylene (PE) fibers / Kequan Yu., Jiangtao Y., Dai J.-G. et al. // *Construction and Building Materials*. 2018. № 158. P. 217–227.

192. Diamond S., Sahu S. Densified silica fume : particle size and dispersion in concrete // *Materials and Structures*. 2006. Vol. 39. № 9. P. 849–859.

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

194. Domone P., Illston J. *Construction Materials : Their Nature and Behaviour*, Fourth Edition, CRC Press, 2010. 567 p.

195. Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar / E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski, S. Mijowska, P. Sikora // *Construction and Building Materials*. 2014. № 66. P. 418–421.

196. Effectiveness of complex modifiers using in concretes / O. Pozniak, U. MarushchaK, O. Mazurak, Z. Medvedyk // *Budownictwo i inżynieria środowiska : Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej*. 2009. N 265. z. 53. S. 125–130.

197. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete : The importance of PEC compatibility with silica flume / J. Plank, C. Schroefl, M. Gruber, N. Lesti, R. Sieber // *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2009. Vol. 7. № 1. P. 5–12.

198. Effects of Amorphous calcium aluminate/anhydrite addition on the hydration reaction of ordinary Portland cement / T. Mori, T. Higichi, M. Moroika, A. Hori // *Proceedings of the 17th International Conference on Building Materials (IBAUSSIL 2009)*. Weimar. Germany, 2009. Band 1. P. 0325–0334.

199. Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials / Bentz D. P., Garboczi E. J., Haecker C. J., Jensen O. M. // *Cement and Concrete Research*. 1999. Vol. 29. No. 10. P. 1663–1671.

200. 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.

201. 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.

202. 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.

203. European Nanotechnology Gateway – Nanoforum Report : Nanotechnology and Construction. nanoforum.org, 2006.

204. Felekoğlu B., Sarikahya H. Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizer on workability retention of self-compacting concrete // *Construction and Building Material*. 2008. Vol. 22. № 9. P. 1972–1980.

205. Figovsky O. Materials Nanotechnology : Risks and benefits // *Proceedings of EuroNanoForum*. Prague, Czech Republic, 2009. P.175–176.

206. Fic S. B. Concrete under the influence of impact loads. Lublin : Politechnika Lubelska, 2017. 270 p.

207. Garrault S. Study of C-S-H growth on C_3S surface during its early hydration // *Materials and Structures*. 2005. No. 38. P. 435–442.

208. Giergiczny E., Giergiczny Z. Influence of siliceous fly ash variable quality on the properties of cement-fly ash composites // *Cement-Wapno-Beton*. 2010. № 3. P. 157–163.

209. Haifeng L., Jianguo N. Mechanical behavior of reinforced concrete subjected to impact loading // *Mechanics of Materials*. 2009. Vol. 41, Issue 12. P. 1298–1308.

210. Hajok D. Gdy liczy się jakość i szybkość wiązania. *Polski cement* // *Budownictwo, technologie, architektura*. 2011. № 3 (55). S. 42–43.

211. High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials / M. Sanytsky, B. Rusyn, U. Marushchak, I. Kirakevych // *Proceedings of the 19th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2015)*. Weimar. Germany, 2015. Band 2.

P. 1051–1058.

212. Hydrate failure in ITZ governs concrete strength : A micro-to-macro validated engineering mechanics model / M. Königsbergera, M. Hlobila, B. Delsauteb et al. // *Cement and Concrete Research*. 2018. No 103. P. 77–94.

213. Ilerisoy Z. Y., Takva Y. Nanotechnological Developments in Structural Design : Load-Bearing Materials / *Engineering, Technology and Applie*. 2017. Vol. 7. No. 5. P. 1900–1903.

214. 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.

215. Influence of the new method of nanosilica addition on the mechanical properties of cement mortars / E. Horszczaruk, E. Mijowska, K. Cendrowski, P. Sikora // *Cement Wapno Beton*. 2014. Issue 5. P. 308–316.

216. Interaction of mineral and polymer fibers with cement stone and their effect on the physical-mechanical properties of cement composites / A. A. Plugin, T. O. Kostiuk, O. A. Plugin, D. O. Bondarenko, Y. A. Sukhanova, N. N. Partala // *International Journal of Engineering Research in Africa*. 2017. Vol. 31. P. 59–68.

217. Iqbal M. A., Rajput A., Bhargava P. Plain and Reinforced Concrete Targets Subjected to Projectile Impact // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 173. P. 138–144.

218. Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicki T. *Betony ultrawysokowartosciowe. Wlasciwosci, technologie, zastosowania*. Krakow : SPC, 2008. 157 s.

219. Jennings H. M., Bullard J. W. From electrons to infrastructure : engineering concrete from the bottom up // *Cement and Concrete Research*. 2012. 41 (7). P. 727–735.

220. Kanchanason V., Plank J. C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement // *Proceedings of the 19th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2015)*. Weimar. Germany, 2015. Band 1. P. 0759–0766.

221. Kani E. Najafi, Allahverdi A. Fast Set and High Early Strength Cement from Limestone, Natural Pozzolan, and Fluorite // International Journal of Civil Engineering. 2010. Vol. 8. No. 4. P. 362–369.

222. Kaprielov S., Sheynfeld A., Kardumian H. Characteristics of the structure and properties of high-strength concrete, containing multicomponent modifiers including silica fume, fly ash and metakaolin // Proceedings of the 16th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2006). Weimar. Germany, 2006. Band 2. P. 77–84.

223. Kavalerova E. S. Alkali-activated cement production and “Best available techniques” // Proceedings of the 17th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2009). Weimar. Germany, 2009. Band 1. P. 469–474.

224. Kim J. J., Foley E. M., Taha M. M. R. Nano-mechanical characterization of synthetic calcium–silicate–hydrate (C-S-H) with varying CaO/SiO₂ mixture ratios // Cement and Concrete Composites. 2013. Vol. 36. P. 65–70.

225. Korpa A., Kowald T., Trettin R. Hydration behavior, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives // Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38. № 7. P. 955–962.

226. Kodur V.K.R., Phan L. Critical factors governing the fire performance of high strength concrete systems // Fire Safety Journal. 2007. 42. P. 482–488.

227. Krivenko P., Petropavlovskiy O., Kovalchuk O. A comparative study on the influence of metakaolin and kaolin additives on properties and structure of the alkali-activated slag cement and concrete // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. Vol. 1, No 6 (91). P. 33–39.

228. Krivenko P. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials // Journal of Ceramic Science and Technology. 2017. Vol. 8, No. 3. P. 323–333.

229. Kurdowski W. Chemistry of cement and concrete. Scientific Publishing PWN. Warszawa, 2010. 728 p.

230. Lagier F., Kurtis K. E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin // Cement and Concrete Research. 2007. № 37. P. 1411–1417.

231. Land G., Stephan D. The acceleration of the hydration of cements with and without supplementary cementitious materials by C-S-H seeds // Proceedings of the 19th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2015). Weimar. Germany, 2015. Band 2. P. 1011–1017.

232. Land G., Stephan D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement // Journal of Material Science. 2011. № 47(2). P. 1011–1017.

233. Lazaro A., Quercia Bianchi G., Brouwers H. J. H. Production and application of a new type of nano-silica in concrete // Proceedings of the 18th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2012). Weimar. Germany, 2012. Band 1. P. 0466–0473.

234. Li V. C. On Engineered Cementitious Composites (ECC). A review of the material and its applications // Journal of Advanced Concrete Technology. 2003. Vol. 1. № 3. P. 215–230.

235. Li V. C. Integrated structures and materials design // Materials and structures. RILEM, 2006. P. 25–34.

236. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 3. № 41. P. 217–229.

237. Ludwig H.-M. Future cements and their properties // Cement International. Verlag Bau + Technik GmbH, 2012. № 4. P. 81–89.

238. Marushchak U., Olevych Y. Effective rapid-hardening concretes based on nanomodified cement systems // Міжнародна науково-технічна конференція «Еко-комфорт». Львів, 2016. С. 49–50.

239. Marushchak U., Sanytsky M., Olevych Y. Effects of elevated

temperatures on the properties of nanomodified rapid hardening concretes // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 116. P. 01008.

240. Marushchak U. D., Rusyn B. G., Mazurak T. A. Rapid hardening modified concretes // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2014. № 781. С. 121–124.

241. Marushchak U., Sanytsky M., Sydor N. Design of rapid hardening engineered cementitious composites for sustainable construction. Selected Scientific Papers // Journal of Civil Engineering. 2017. Vol. 12, Issue 2. P. 1–6

242. Mendes T. M., Hotza D., Repette W. L. Nanoparticles in cement based materials : A review // Reviews on advanced materials science. 2015. № 40 P. 89–96.

243. Mehta P. K. High-Performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development // Sustainable Development and Concrete Technology. Beijing (Chine), 2004. P. 3–13.

244. Measuring the eco-efficiency of cement use / B. L. Daminieli, F. M. Kemeid, P. S. Aguiar, V. M. John // Cement and Concrete Composites. 2010. 32. P. 555–562.

245. Middendorf B. Macro- Micro- Nano- Nanotechnology for Development of binder and concrete // BFT. 2005. № 2. P. 16–17.

246. Middendorf B., Singh N. B. Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials // Cement international. 2006. № 4. P. 80–86.

247. Modeling of falling weight impact behavior of hybrid basalt / Boria S., Pavlovic A., Fragassa C., Santulli C. Flax Vinylester Composites Procedia Engineering. 2016. Vol. 167. P. 223–230.

248. Modification of cement-based materials with nanoparticles / Kawashima S., Hou P., Corr D. J., Shah S. P. // Cement and Concrete Composites. 2013. № 36, 2. P. 8–15.

249. Mondal P., Shah S. P., Marks L. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials // Cement and Concrete Research. 2007. № 37. P. 1440–1444.

250. Morsy M.S., Alsayed S. H., Aqel M. Effect of Nano-clay on Mechanical Properties and Microstructure of Ordinary Portland Cement Mortar // International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS. 2009. Vol. 10. No. 01. P. 23–27.

251. Murthy A., Palani G., Iyer N. Impact analysis of concrete structural components // Defence Science Journal. 2010. Vol. 60, Issue 3. P. 307–319.

252. 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.

253. Nanotechnology in Construction : A Roadmap for Development : Bittnar Z., Bartos P.J.M., Němeček J., Šmilauer V., Zeman J. // Nanotechnology in Construction 3. Springer, Berlin, Heidelberg. 2009. P. 15–26.

254. Nanotechnological improvement of structural materials – impact on material performance and structural design / Schmidt M. et al. // Cement Concrete Composites. 2013. № 36. P. 3–7.

255. Neville A. M. Properties of concrete. Kraków : Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2012. 931 p.

256. News on Nanotechnology / Shah S. et al. // Public Roads. 2008. Vol. 71. No. 6. P. 42–48.

257. Nicoleau L. The Acceleration of Cement Hydration by Seeding : Influence of the Cement Mineralogy // Proceedings of the 18th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2012). Weimar, Germany. 2012. Band 2. P. 0368-0376.

258. Optimization of Post-Fire Residual Compressive Strength of Concrete by Taguchi Method / A. Rahim, U. Sharma, K. Murugesan, A. Sharma, P. Arora // Journal of Structural Fire Engineering. 2012. Vol. 3. Issue 2. P. 169–180.

259. Pizoń J. Long-term compressive strength of mortars modified with hardening accelerating admixtures // Procedia Engineering. 2017. Vol. 195. P. 205–211.

260. Plank J. Concrete Admixtures – Where Are We Now and What Can We Expect in the Future? // Proceedings of the 19th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2015). Weimar, Germany, 2015. Band 2. P. 11–17.

261. Portland cement association (online). URL: http://www.cement.org/tech/faq_scms.asp (дата звернення 09.10.2017).

262. Preparation of high performance blended cement with low clinker content by a new gap-graded particle size distribution / T. S. Zhang, Q. J. Yu, J. X. Wei, P. P. Zhang // Proceeding CD of XIII ICCI International congress on the chemistry of cement. Madrid, 2011. P. 65

263. Pushkarova K., Sukhanevych M., Marsikh A. Using of untreated carbon nanotubes in cement composition // Materials Science Forum. Brno, Czech Republic, 2016. Vol. 865. P. 6–11.

264. Quercia G., Brouwers H. J. H., Hüsken G. Water demand of amorphous nano-silica and their impact on the workability of cement paste // Cement and Concrete Research. 2012. № 42. P. 344–357.

265. Rana N., Tiwari A., Srivastava A. K. High performance concrete and its applications in the field of civil engineering construction // International Journal of Current Engineering and Technology. 2016. Vol. 6, Issue 3. P. 982–985.

266. 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, Rzeszow – Lviv – Kosice». 2015. P. 74–75.

267. 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.

268. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. № 6/6. P. 50–57.

269. Residual strength and deformation characteristics of confined concrete subjected to elevated temperature / U. K. Sharma, K. A. Zaidi, P. Bhargava,

N. M. Bhandari // Proceedings of the 9th US National and 10th Canadian Conference on Earthquake Engineering. 2010. P. 2178–2187.

270. Role of Nanotechnology in Concrete a Cement Based Material : A Critical Review On Mechanical Properties and Environmental Impact / Hitesh R. A., Sachin P., Parikh C., Markna J. H. // International Journal of Nanoscience and Nanoengineering. 2015. Vol. 2. No. 5. P. 32–35.

271. Sakulich A. R., Li V. C. Nanoscale characterization of engineered cementitious composites (ECC) // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41, Issue 2. P. 169–175.

272. Sanytsky M., Marushchak U., Rusyn B. Development of nano-modified High Performance Concrete // 6th International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete. Brno, Czech Republic, 2017. P. 44–45.

273. Sanytsky M., Pozniak O., Marushchak U. Advances in hydration reactions of modified cementitious systems // IX International Scientific Conference of Faculty of civil engineering. Kosice, 2012. P. 52–57.

274. Sanytsky M., Rusyn B., Halbiniak J. Effect of ultrafine fly ash on the properties of High Performance Concrete // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. Львів, 2013. № 756. С. 266–272.

275. Scrivener K. L., Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. Issue 7. P. 651–665.

276. Setzer M. J. From nanoscopic surface science to macroscopic performance of concrete - a challenge for scientists and engineers // Proceedings of the 17th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 17). Weimar. Germany, 2009. Band 1. P. 1–12.

277. Shaw M. C., DeSalvo G. J. The Role of Elasticity in Hardness Testing // Metallography, Microstructure and Analysis. 2012. №1. P. 310–317.

278. Shi C., Krivenko P. V., Roy D. Alkali-Activated Cements and Concretes. Abingdon : Taylor & Francis, 2006. 376 p.

279. Shih J.-Y., Chang T.-P., Hsiao T.-C. Effect of Nanosilica on

Characterization of Portland Cement Composite // *Materials Science and Engineering A : Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*. 2006. Vol A424. No. 1–2. P. 266–274.

280. Significance of Nanotechnology in Construction Engineering / Ashwani K. Rana, Shashi B. Rana, A. Kumari, V. Kiran // *International Journal of Recent Trends in Engineering*. 2009. Vol. 1. № 4. P. 46–48.

281. Sikora P., Elrahman M. A., Stephan D. The influence of nanomaterials on the thermal resistance of cement-based composites – A Review // *Nanomaterials*. 2018. № 8. P. 465–498.

282. Skarendahl A. Nanotechnology Developments for Building and Protection // *Swedish Society of Civil and Structural Engineers*. 2003. Vol. 6. P. 8–11.

283. Sobolev K., Ferrada-Gutiérrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World // *American Ceramic Society Bulletin*. 2005. No. 10. P. 14–17.

284. Solodky S. Y., Turba Y. V. Crack resistance of concrete, reinforced with fiber of different types // *Proceedings of the 18th International Conference on Building Materials (IBAUUSIL 2012)*. Weimar. Germany, 2012. P. 0561–0567.

285. Stark J., Möser B. Nano and microstructure of Portland cement paste. International workshop. Essen (Germany). 2002. P. 15–25.

286. Structure formation and properties of rapid-hardening self-compacting concrete / I. Kirakevych, U. Marushchak, I. Kirichenko, M. Sanytsky // *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym : pr. zbior. Częstochowa*, 2011. S. 80–85.

287. Sustainable construction. Guide on concrete usage index. URL: www.bca.gov.sg/SustainableConstruction/others/sc_cui_final.pdf (дата звернення 12.12.2017).

288. Sustainable concretes containing supplementary cementitious materials / B. Rusyn, M. Sanytsky, J. Szymanska, I. Geviuk // *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym : IX Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna. Częstochowa*, 2012. №1. P. 95–102.

289. Szwabowski J., Gołaszewski J. Technologia betonu samozagęszczalnego. Krakow : SPC, 2010. 160 s.

290. The Cement Sustainability Initiative. URL: www.CSI-RecyclingConcrete-FullReport.pdf (дата звернення 12.09.2017).

291. The Cement Hydration and Degradation Modeling Software <https://www.nist.gov/services-resources/software/cemhyd2d> (дата звернення 12.09.2017)

292. The concrete conundrum // Chemistry World. 2008. No. 3. P. 62–66.

293. The Development of Alkali-activated Cement Mixtures for Fast Rehabilitation and Strengthening of Concrete Structures / P. Krivenko, O. Petropavlovskii, H. Vozniuk, S. Lakusta // Procedia Engineering. 2017. Vol. 195. P. 142–146.

294. The Future of civil engineering with the influence and impact of nanotechnology on properties of materials / N. V. Rao, M. Rajasekhar, K. Vijayalakshmi, M. Vamshykrishna // Procedia Materials Science. 2015. Vol. 10. P. 111–115.

295. The influence of complex modifiers on Portland cement hydration and hardening / M. Sanytsky, U. Marushchak, M. Chemerys, E. Sanakevych // IX International Scientific Conference “Current issues of civil and environmental engineering”. Rzeszów, 2004. P. 349–355.

296. The Statistics Portal. Major countries in worldwide cement production from 2012 to 2017. URL:: www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country (дата звернення 15.12.2017).

297. The study of possibility of modification of carboxylate plasticizers in modified fine concrete mortars / Kiski S. S., Ageyev I. V., Ponomaryov A. N., Kozeyev A. A. // Инженерно-строительный журнал. 2012. № 8 (34). С. 42–46.

298. The Top-Down Nanotechnology in the Production of Ultrafine Cement (~220 nm) / B.-W. Jo, S. Chakraborty, K. H. Kim, Y. S. Lee // Journal of Nanomaterials. 2014. P. 1-9.

299. Thomas J., Jennings H., Chen J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement // *Journal of Physical Chemistry*. 2009. № 113 (11). P. 4327–4334.
300. Thomé-Kozmiensky Karl J. Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von Sekundärabfällen aus der Abfallverbrennung. 2003. 278 p.
301. Van Breugel K. Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials. Delft : TU Delft Press. 1997. 328 p.
302. Vold R. D., Vold M. J. *Colloid and Interface Chemistry*. 1983. 322 p.
303. Wegner T., Winandy J., Ritter M. Nanotechnology Opportunities in Residential and Non-Residential Construction // *Proceeding of International Symposium on Nanotechnology in Construction*. Bilbao : Spain, 2005. P. 29–34.
304. Wille K., El-Tawil S., Naaman A. E. Properties of strain hardening ultra high performance fiber reinforced concrete (UHP-FRC) under direct tensile loading // *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 48. P. 53–66.
305. Ye G. *The Microstructure and Permeability of Cementitious Materials*. Delft : TU Delft Press. 2003. 208 p.
306. Zdeb T. Aktywność pucolanowa mączek kwarcowych jako składnika betonów z proszkami reaktywnymi // *Cement Wapno Beton*. 2007. № 1. S. 34-39.
-

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ***Статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних, та наукових періодичних виданнях інших держав***

1. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Y. Olevych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016, № 6/6 (84). P. 50–57. ISSN 1729-3774. (Scopus).
2. Development of nanomodified rapid hardening fiber reinforced concretes for structure of special purpose / U. Maruchchak, M. Sanytsky, S. Korolko, Y. Shabatura, N. Sydor // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. № 2/6 (92). P. 34–41. ISSN 1729-3774. (Scopus).
3. Effectiveness of complex modifiers using in concretes / O. Pozniak, U. Marushchak, O. Mazurak, Z. Medvedyk // Budownictwo i inżynieria środowiska : Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej. N 265. z. 53. 2009. S. 125–130. (Baz Tech).
4. Structure formation and properties of rapid-hardening self-compacting concrete / I. Kirakevych, U. Marushchak, I. Kirichenko, M. Sanytsky // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym : pr. zbior. Częstochowa, 2011. S. 80–85. ISSN 2299-8535. (Baz Tech).
5. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym: Praca zbiorowa. 2016, № 2(18). S. 119–128. ISSN 2299-8535. (Index Copernicus, Baz Tech).
6. Технология комплексной переработки техногенных отходов // В. Л. Челядын, П. В. Новосад, Л. И. Челядын, У. Д. Марушчак / Вісник Білоруського університету. Серія №5. №1, 2016. С. 5–12. ISSN 2218-0311..
7. Marushchak U., Sanytsky M., Sydor N. Design of rapid hardening engineered cementitious composites for sustainable construction. SSP – Journal of Civil Engineering. 2017. Vol. 12. Issue 2. P. 107–112.

Статті у наукових фахових виданнях України

8. Фізико-механічні особливості гідrataції портландцементів з комплексними модифікаторами системи “Релаксол” / М. А. Саницький,

У. Д. Марущак, О. Т. Мазурак, М. М. Чемерис // Будівельні матеріали та вироби. 2003. № 3 (17). С. 17–20.

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

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

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

12. Позняк О. Р., Мазурак О. Т., Марущак У. Д. Особливості процесів гідратації портландцементних систем з модифікаторами на основі полікарбоксилатів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2008. № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 310–314.

13. Комплексні модифікатори пластифікуюче-прискорюючої дії в технології бетонів / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич. // Будівельні конструкції : міжвід. наук.-техн. зб. / Держ. п-во «Держ. н.-д. ін-т буд. конструкцій». Київ, 2009. Вип. 72 : Сучасні технології бетону. С. 52–59.

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

15. Кіракевич І. І., Позняк О. Р., Марущак У. Д. Самоущільнювальні бетони з високими експлуатаційними властивостями // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2011. № 697 : Теорія і практика будівництва. С. 138–144.

16. Самоущільнювальні бетони зі швидким наростанням міцності / І. І. Кіракевич, У. Д. Марущак, М. А. Саницький, М. С. Стечишин // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2012. № 737 : Теорія і практика будівництва. С. 153–158.

17. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, Т. А. Мазурак // Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2013. № 755. С. 385–390. ISSN 0321-0499.

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

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

20. Marushchak U. D., Rusyn B. G., Mazurak T. A. Rapid hardening modified concretes. Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2014. № 781. С. 121–124. ISSN 0321-0499.

21. Мазурак Т. А., Марущак У. Д., Івасів І. С. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів. Науковий вісник НЛТУ України. 2014. Вип. 24.7. С. 202–206.

22. Високоміцні самоущільнювальні бетони на основі дисперсно-армованих цементуючих систем / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, М. С. Стечишин // Будівельні матеріали і вироби. 2015. № 1 (88). С. 6–9.

23. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У. Д. Марущак, Б. Г. Русин, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич. Будівельні матеріали і вироби. 2015. № 3. С. 36–39.

24. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / Мазурак Т. А., Марущак У. Д., Олевич Ю. В., Івасишин Г. С., Граб'юк Х. Р. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. № 823. 2015. С. 216–222. ISSN 0321-0499.

25. Саницький М. А., Марущак У. Д., Мазурак Т. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / Будівельні

матеріали, виробу та санітарна техніка : наук.-техн. зб. Вип. 57. 2016. С. 147–154. ISSN 2413-7693.

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

27. Марущак У. Д., Саницький М. А., Королько С. В. Наномодифіковані швидкотверднучі бетони, армовані дисперсними волокнами. Вісник Національного університету "Львівська політехніка" : Теорія і практика будівництва. 2017. № 877. С. 136–144. ISSN 0321-0499.

28. Пат. 11208 Україна, МПК 7C04B7/00. Зв'язуюче / М.А. Саницький, О.Р. Позняк, У.Д. Марущак, О.Т. Мазурак, М.М. Чемерис (Україна); - № u 200505413, Заявлено 06.06.2005, Опубліковано 15.12.2005, Бюл. № 12. – С. 5.94.

29. Пат. 61106 Україна, МПК C04B 7/00. Зв'язуюче / (Україна). М.А. Саницький, І.І. Кіракевич, О.Р. Позняк, У.Д. Марущак, – № заявки u 201014685; заявл. 07.12.2010; опубл. 11.07.2011. Бюл. № 13. – 4 с.

30. Патент. Зв'язуюче / М.А. Саницький, У.Д. Марущак, О.Р. Позняк, І.І. Кіракевич, Ю.В. Олевич - № u201610807; заяв. 10.01.2017; опубл. 11.12.2017, Бюл. № 23. – 4 с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

31. Саницький М. А., Марущак У. Д., Чемерис М. М. Сучасні шляхи модифікування портландцементів для монолітного бетонування // Матеріали III науково-практичного семінару “Структура, властивості і склад бетону”. Рівне. 2003. С. 180–183.

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

33. The influence of complex modifiers on Portland cement hydration and hardening / M. Sanytsky, U. Marushchak, M. Chemerys, E. Sanakevych // IX International Scientific Conference “Current issues of civil and environmental engineering”. Rzeszów, 2004. P. 349–355.

34. Комплексные модификаторы для цементных систем на основе тиосульфата и роданида натрия / М. А. Саницький, У. Д. Марущак,

М. М. Чемерис, В. А. Пристай // *Материалы II Международной конференции “Бетон и железобетон. Пути развития”*. Том 6. М.: Дипак, 2005. С. 130–140.

35. Ефективність використання комплексних модифікаторів у дорожніх бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак та ін. // *Матеріали науково-практичної конференції «Ефективність використання в бетонах сучасних добавок»*. Київ, 2009. С. 35–39.

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

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

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

39. Sanytsky M., Pozniak O., Marushchak U. Advances in hydration reactions of modified cementitious systems // *IX International Scientific Conference of Faculty of civil engineering*. Kosice, 2012. P. 52–57.

40. High Performance concretes based on Portland cements modified ultrafine supplementary cementitious materials / M. Sanytsky, B. Rusyn, U. Marushchak, I. Kirakevych // *19. Internationale Baustofftagung*. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universität Weimar. Bundesrepublik Deutschland. 2015. Band 2. P. 1051–1058.

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

42. Ефективні швидкотверднучі бетони для монолітного та дорожнього будівництва / У. Д. Марущак, М. А. Саницький, Т. А. Мазурак, Ю. В. Олевич // *Материалы Международной научно-практической конференции «Эффективные технологические решения в строительстве с использованием бетонов нового поколения»*. Харків, 2015. С. 78–81.

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

44. Marushchak U., Olevych Y. Effective rapid-hardening concretes based on nanomodified cement systems // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Еко-комфорт», Львів. 2016. С. 49–50.

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

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

47. Marushchak U., Sanytsky M., Olevych Y. Effects of elevated temperatures on the properties of nanomodified rapid hardening concretes / MATEC Web of Conference. Volume 116, 2017. P. 010008 (1–5). (Scopus).

48. Марущак У. Д., Олевич Ю. В. Модифіковані бетони для енергоефективних технологій збірного залізобетону // Актуальні задачі сучасних технологій : збірник тез доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів. Т. 1. Тернопіль, 2017. С. 138–139.

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

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

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

51. Саницький М. А., Марущак У. Д. Физико-химические особенности гидратации портландцементов с комплексными модификаторами системы

«Релаксол» // «Химические и минеральные добавки в бетон» под ред. А.В. Ушерова-Маршака. Харьков: «Колорит», 2005. С. 160–175.

52. Эффективность использования комплексных модификаторов в дорожных бетонах / О. Р. Позняк, М. А. Саницкий, У. Д. Марущак, Т. В. Олийнык, А. Я. Мельник // Бетон и асфальт. 2009. № 2. С. 22–24.

53. Дрібнозернисті самоущільнювальні бетони в монолітному будівництві / О. Р. Позняк, М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка : наук.-техн. зб. / Держ. п-во "Укр. н.-д. і проект.-конструкт. ін-т буд. матеріалів та виробів "НДІБМВ". Київ : Знання, 2010. Вип. 35. С. 78–83.

54. Енергозберігаючі технології в будівництві : навчальний посібник / М. А. Саницький, О. Р. Позняк, У. Д. Марущак. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2013. 236 с.

Відомості про апробацію результатів дисертації

III науково-практичному семінарі “Структура, властивості і склад бетону” (Рівне, 2003) – заочна участь;

VI Міжнародній науково-практичній конференції “Дні сучасного бетону” (Запоріжжя, 2004) – очна участь;

IX, XII International scientific conference “Current issues of civil and environmental engineering Rzechów – Lviv – Kosice” (Rzeszów, 2004, 2009) – заочна участь;

II Міжнародній конференції “Бетон і залізобетон. Шляхи розвитку” (Москва, 2005) – заочна участь;

науково-практичній конференції “Ефективність використання в бетонах сучасних добавок» (Київ, 2009) – заочна участь;

3 (XI) Міжнародній нараді з хімії і технології цементу (Москва, 2009) – заочна участь;

IX Міжнародній науково-практичній конференції “Дні сучасного бетону” (Запоріжжя, 2010) – заочна участь;

III Міжнародній конференції “Геодезія, архітектура та будівництво 2010” (GAC-2010) (2010, Львів) – очна участь;

XIII International Scientific Conference „Current Issues of Civil and Environmental Engineering” (Kosice, 2011) – заочна участь;

IX International Scientific Conference of Faculty of civil engineering (Kosice, 2012) – заочна участь;

VI Міжнародній спеціалізованій виставці “Високі технології – 2013” (Київ, 2013) – очна участь;

Міжнародній науковій конференції “Сучасні технології використання цеолітових туфів у промисловості” (Львів, 2014) – очна участь;

XV International scientific conference “Current issues of civil and environmental engineering and architecture. Rzeszow – Lviv – Kosice” (Rzeszow, 2015) – заочна участь;

Міжнародній науково-практичній конференції “Ефективні технологічні рішення у будівництві з використанням бетонів нового покоління” (Харків, 2015) – заочна участь;

19 Internationale Baustofftagung (Веймар, Німеччина 2015) – заочна участь;

Міжнародній науково-практичній конференції “Наноматеріали і нанотехнології у виробництві будівельних матеріалів” (Київ, 2016) – очна участь;

III всеукраїнській науково-технічній конференції “Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів” (Львів, 2016) – очна участь;

XIII Міжнародній науково-практичній конференції “Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym” (Ченстохова, Польща 2016) – заочна участь;

Міжнародній науково-технічній конференції “Еко-комфорт” (Львів, 2016) – очна участь;

6 Міжнародній науково-технічній конференції “Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті” (Харків, 2017) – заочна участь;

VI International Conference “Non-Traditional Cement and Concrete” (Брно, Чеська республіка, 2017) – заочна участь;

XVI International scientific conference “Current issues of civil and environmental engineering (Кошице, Словаччина, 2017) – очна участь;

VI Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів “Актуальні задачі сучасних технологій” (Тернопіль, 2017) – заочна участь;

Міжнародному науково-технічному семінарі “Моделювання та оптимізація будівельних композитів” (Одеса, 2017) – очна участь;

II Міжнародній науково-практичній конференції “Інноваційні технології в архітектурі та дизайні” (Харків, 2018) – заочна участь.

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Генеральний директор

ТзОВ «ТВД»

Удуг В.В.

23/05/2018



А К Т

про впровадження у виробництво партії товарного бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

Ми, нижче підписані, представник від ТзОВ «ТВД» виконроб Боднар М.І. та представники Національного університету "Львівська політехніка" д.т.н., професор Саницький М.А., докторант Марущак У.Д., склали даний акт про те, що у період з лютого по квітень 2018 року проведено випробування дослідної партії бетонних сумішей, виготовлених на підприємстві «Статус МКС» з використанням наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем та бетонів на їх основі з проектною міцністю на стиск 40-42 МПа (клас бетону С 25/30) для монолітного бетонування несучих залізобетонних конструкцій багатоповерхового житлового будинку кварталу «Софіївка» по вулиці Угорської 14 м. Львова

Загальний обсяг вкладеного бетону склав 400 м³.

Використання портландцементних систем на основі портландцементу ПЦ І-500-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент» з комплексними органіномінеральними наномодифікаторами у складі бетонів забезпечило необхідну рухливість бетонної суміші (клас за легковкладальністю Р4), що дозволило подавати її бетононасосом. При цьому вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшарування бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання високої ранньої та необхідної проектної міцності.

Застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем забезпечило прискорений набір ранньої міцності бетонів та одержання заданого класу міцності при зниженому вмісті в'язучого, що дозволило скоротити терміни витримування бетону в опалубці, збільшити її оборотність та підвищити темпи будівництва.

Акт підписали:

від ТзОВ «ТВД»
виконроб

Боднар М.І.

Представники Національного університету "Львівська політехніка"

Професор, д.т.н.
Доцент, к.т.н.

Саницький М.А.
Марущак У.Д.

”ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор ТзОВ «Бауербуд»

Гриців П.Ю.

**А К Т**

про впровадження у виробництво партії самоущільнювального дисперсно-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій

Ми, нижче підписані, представник ТзОВ «Бауербуд» виконроб Гнатишин І.П. та представники Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професор Саницький М.А., к.т.н., докторант Марущак У.Д., склали даний акт про те, що у період з 11.04.2018 року по 17.04.2018 року проведено випробування дослідної партії самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонних сумішей та бетонів на їх основі з проектним класом міцності С35/45 для бетонування промислової підлоги на ТзОВ “НВК “ЕКОФАРМ” (вул. Шевченка, 116, с. Улашанівка, Славутський район, Хмельницька обл.). Для приготування бетонних сумішей застосовували наномодифіковані цементні композиції на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (витрата портландцементу – 350 кг на 1 м³ бетонної суміші), що містять суперпластифікатор полікарбоксилатного типу та алюмосилікатну добавку на основі метакаоліну. Як заповнювачі використано кварцовий пісок Жовківського родовища ($M_{кр}=1,87$), пісок з відсіву подрібнення фракції 2-5 мм та гранітний щебінь фракції 5-20 мм. Для дисперсного армування в бетонну суміш вводили базальтову фібру в кількості 1 мас.%. Загальний об’єм виготовленого бетону склав 300 м³.

Основними технологічними завданнями при влаштуванні промислової підлоги були забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання необхідних ранньої, проектної міцності, а також підвищеної ударної стійкості затверділого бетону. У результаті випробувань зразків самоущільнювального дисперсно-армованого бетону (розплив конуса бетонної суміші становив 680-700 мм) встановлено (таблиця), що міцність при стиску у віці 28 діб становить 63,8 МПа (клас бетону за міцністю на стиск С35/45 згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008), а за показником питомої міцності дані бетони відносяться до бетонів з швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,59$).

Таблиця

**Результати випробувань самоущільнювального
дисперсно-армованого бетону**

| Найменування показника | Значення показника | |
|---|--------------------|------|
| Діаметр розпливу конуса, мм | 680-700 | |
| Середня густина, кг/м ³ | 2400-2420 | |
| Міцність бетону на стиск, МПа, у віці, діб | 2 | 37,8 |
| | 7 | 50,8 |
| | 28 | 63,8 |
| Питома міцність | 0,59 | |
| Ударна стійкість, кг | 5 | |

Застосування наномодифікованих цементних композицій та дисперсного армування забезпечує одержання однорідних самоущільнювальних бетонних сумішей та бетонів заданого класу міцності (С35/45) з підвищеною ударною стійкістю, що дозволило досягнути високої якості бетонних робіт, а також створило можливість уникнення проведення додаткової технологічної операції з влаштування зміцнюючого верхнього шару промислового бетонного покриття.

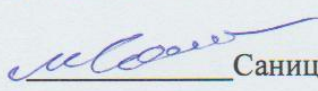
Акт підписали:

Представник ТзОВ «Бауербуд»
Виконроб



Гнатишин І.П.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Професор, д.т.н.


Саницький М.А.

Докторант, к.т.н.


Марущак У.Д.

”ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор ТзОВ «Баурбуд»

Грицив П.Ю.

**А К Т**

про впровадження у виробництво партії самоущільнювального дисперсно-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

Ми, нижче підписані, представник ТзОВ «Баурбуд» виконроб Гнатишин І.П. та представники Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професор Саницький М.А., к.т.н., докторант Марущак У.Д., склали даний акт про те, що у період з 20.02.2018 року по 23.02.2018 року проведено випробування дослідної партії самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонних сумішей та бетонів на їх основі з проектним класом міцності С35/45 для бетонування промислової підлоги на ПП «Оліяр» (м. Пустомити, Пустомитівський район, Львівська обл.). Для приготування бетонних сумішей застосовували наномодифіковані цементні композиції на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (витрата портландцементу – 350 кг на 1 м³ бетонної суміші), що містять суперпластифікатор полікарбоксилатного типу та алюмосилікатну добавку на основі метакаоліну. Як заповнювачі використано кварцовий пісок Жовківського родовища ($M_{кр}=1,87$), пісок з відсіву подрібнення фракції 2-5 мм та гранітний щебінь фракції 5-20 мм. Для дисперсного армування в бетонну суміш вводили базальтову фібру в кількості 1 мас.%. Загальний об’єм виготовленого бетону склав 300 м³.

Влаштування промислової підлоги на основі самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів з використанням наномодифікованих цементних композицій проводили в умовах знакозмінних та від’ємних температур в діапазоні (-10...+9 °С). Основними технологічними завданнями при влаштуванні промислової підлоги були забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання необхідних ранньої, проектної міцності, в т.ч. при знакозмінних та від’ємних температурах, а також підвищеної ударної стійкості затверділого бетону. У результаті випробувань зразків самоущільнювального дисперсно-армованого бетону (розплив конуса бетонної суміші становив 680-700 мм) встановлено, що їх середня міцність при стиску в умовах понижених додатних та від’ємних температур через 2 доби становить 20,9 МПа, а через 28 діб тверднення – 51,4 МПа (таблиця). В той же час, у нормальних умовах міцність через 28 діб

становить 63,8 МПа (клас бетону за міцністю на стиск С35/45 згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008), а за показником питомої міцності дані бетони відносяться до бетонів з швидким наростанням міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,59$).

Таблиця


Результати випробувань самоущільнюваного дисперсно-армованого бетону при твердненні в різних температурних умовах

| Найменування показника | | Значення показника | |
|--|----------------------------|--------------------|------|
| Діаметр розпливу конуса, мм | | 680-700 | |
| Середня густина, кг/м ³ | | 2400-2420 | |
| Міцність бетону на стиск, МПа, у віці, діб | нормальні умови | 2 | 37,8 |
| | | 7 | 50,8 |
| | | 28 | 63,8 |
| | при температурі -10...+9°C | 2 | 20,9 |
| | | 7 | 31,6 |
| | | 28 | 51,4 |
| | | 56 | 62,3 |
| Ударна стійкість, кг | | 5 | |

Застосування наномодифікованих цементних композицій та дисперсного армування забезпечує одержання однорідних самоущільнювальних бетонних сумішей та бетонів заданого класу міцності (С35/45) з підвищеною ударною стійкістю, що дозволило досягнути високої якості бетонних робіт в умовах знакозмінних та від'ємних температур, а також створило можливість уникнення проведення додаткової технологічної операції з влаштування зміцнюючого верхнього шару промислового бетонного покриття.

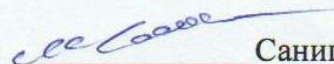
Акт підписали:

Представник ТзОВ «Бауербуд»
Виконроб


Гнатишин І.П.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Професор, д.т.н.


Саницький М.А.

Докторант, к.т.н.


Марущак У.Д.



"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Директор ТзОВ «Волинська
мостобудівельна компанія»

Мандзій М.Я.

5.06.2018р.

А К Т

про впровадження високофункціонального дрібнозернистого бетону на основі
надшвидкотверднучого портландцементу

Ми, що нижче підписалися, представник ТзОВ «Волинська мостобудівельна компанія» виконроб Мателега В.І. та представники Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., професор Саницький М.А., к.т.н., докторант Марушак У.Д., аспірант Олевич Ю.В. склали даний акт про те, що у період травень 2018 року проведено впровадження високофункціональних бетонів на основі спеціального надшвидкотверднучого портландцементу СЕМ II/A-Q 52,5R у поєднанні з високоефективним суперпластифікатором полікарбоксилатного типу для ремонту мостів на автомобільній дорозі Львів – Пустомити – Меденичі км 17+200 до км 28+200. Загальний обсяг використаного дрібнозернистого бетону становив 5 м³.

Основними технологічними завданнями при проведенні ремонтних робіт були забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші в умовах підвищеної рухливості, одержання необхідних ранньої, проектної міцності дрібнозернистих бетонів. У результаті випробувань встановлено, що міцність при стиску дрібнозернистих бетонів через 1, 2 та 28 діб становить 45,7; 65,6 та 83,8 МПа відповідно, а за показником питомої міцності дані бетони відносяться до композитів з швидким наростанням міцності ($f_{cm1}/f_{cm28}=0,54$; $f_{cm2}/f_{cm28}=0,78$).

Застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій дозволило одержати однорідні високотехнологічні бетонні суміші, бетони з швидким наростанням міцності та регламентованою проектною міцністю, що забезпечило високу якість проведення ремонтних робіт.

Акт підписали:


Представник ТзОВ «Волинська мостобудівельна компанія»

Виконроб

 Мателега В.І.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»

Професор, д.т.н.

 Саницький М.А.

Докторант, к.т.н.

 Марушак У.Д.

Аспірант

 Олевич Ю.В.

ПП „ПОЛІБУД-06”

Адреса: 04208, Україна,
 м. Київ, проспект Правди, 74, кв.87
 „20” листопада 2012 р.

АКТ

Нами, директором ПП „Полібуд-06” Скарбовійчуком С.І., професором Національного університету „Львівська політехніка” Саницьким М.А., доцентом Марущак У.Д. та асистентом Кіракевич І.І. складено даний акт про те, що в період з 1 жовтня по 20 листопада 2012 р. було виготовлено та проведено випробування партії самоущільнювального бетону на основі лужноактивованих цементуючих систем „портландцемент – комплексна мінеральна добавка на основі метаксаоліну – вапняковий мікронаповнювач – суперпластифікатор – прискорювачі тверднення”.

Технологія виготовлення самоущільнювальних бетонних сумішей на основі лужноактивованих цементуючих систем не відрізнялась від стандартної, прийнятої на ПП „Полібуд-06”. За результатами випробувань самоущільнювальний бетон задовольняє вимоги п.п. 3.1.3 ДСТУ Б В.2.7-43-96 щодо середньої густини важкого бетону, яка повинна знаходитися у межах від 2200 до 2500 кг/м³ включно, міцність на стиск відповідає проектному класу В50, марка за морозостійкістю становить F300.

Таким чином, використання лужноактивованих цементуючих систем дозволяє одержувати високоміцні самоущільнювальні бетони на їх основі з покращеними будівельно-технічними властивостями.

Акт підписали:

від ПП „Полібуд-06”

директор

Скарбовійчук С.І.

від Національного університету „Львівська політехніка”

д.т.н., професор

Саницький М.А.

к.т.н., доцент

Марущак У.Д.

асистент

Кіракевич І.І.

Затверджено

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»
проф. Чухрай Н.І.

2018 р.

А К Т

про використання результатів дисертаційної роботи Марушак Уляни Дмитрівни на тему «Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі», представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, при виконанні госпдоговірних і держбюджетних НДР Національного університету «Львівська політехніка»

Комісія в складі голови - начальника НДЧ, к.т.н., доц. Жук Л.В. та членів комісії: зав. кафедри будівельного виробництва, д.т.н., проф. Саницького М.А., зав. відділу науково-організаційного супроводу наукових досліджень, к.т.н. Лазько Г.В. та заступника начальника планово-фінансового відділу Чулой Т.М. цим актом підтверджують, що результати дисертаційної роботи Марушак Уляни Дмитрівни на тему: «Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі» використані при виконанні держбюджетних і госпдоговірних НДР Національного університету «Львівська політехніка»:

- «Розроблення малоенерговмісних полікомпонентних цементуючих матеріалів для високофункціональних будівельних розчинів та бетонів» (№ держ. реєстр. 0113U001370). Зокрема, Марушак У.Д. дослідила будівельно-технічні властивості високофункціональних бетонів на основі полікомпонентних цементуючих матеріалів;

- «Основи технології створення енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів та бетонів поліфункціонального призначення на їх основі» (№ держ реєстр. 0115U000426). Зокрема, Марушак У.Д. дослідила вплив модифікаторів різних класів на процеси структуроутворення і властивості бетонів поліфункціонального призначення;

- «Основи технології створення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів та високоміцних дисперсно-армованих композитів з підвищеною ударною в'язкістю на їх основі» (№ держ. реєстр. 0117U004446). Зокрема, Марушак У.Д. розробила на дослідила наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи та

бетони на їх основі, а також розробила проект технічних умов «Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю»;

- «Дослідження будівельно-технічних властивостей бетону класу за міцністю на стиск В20 та марки за легкоукладальністю Р3 на основі портландцементу композиційного ПЦ ІІ/Б-К(Ш-3)-400» № 0419 (№ держреєстрації 0112U007342). Зокрема, Марущак У.Д. запроєтувала ефективні склади модифікованих бетонів та дослідила їх корозійну стійкість;

- «Розробка та дослідження високоміцних бетонів на основі портландцементів ПЦ І-500, ПЦ ІІ/А-Ш-500 та ПЦ ІІ/Б-Ш-400 ПАТ «Івано-Франківськцемент» № 0456 (№ держреєстрації 0114U001218). Зокрема, Марущак У.Д. розробила та дослідила модифіковані високоміцні бетони на основі портландцементу ПЦ І-500 ПАТ «Івано-Франківськцемент»;

- «Розробка та дослідження модифікованих бетонів різного функціонального призначення на основі портландцементів ПАТ "Івано-Франківськцемент" № 0532 (№ держреєстрації 0116U006710). Зокрема, Марущак У.Д. розробила модифіковані товарні бетони, а також високоміцні швидкотверднучі бетони, що працюють в умовах підвищених температур.

Голова комісії:

Начальник НДЧ,
к.т.н., доц.



Жук Л.В.

Члени комісії:

Зав. кафедри будівельного виробництва
д.т.н., проф.



Саницький М.А.

Зав. відділу науково-організаційного
супроводу наукових досліджень, к.т.н.



Лазько Г.В.

Заступник начальника
планово-фінансового відділу



Чулой Т.М.

ПрАТ «Івано-Франківськцемент»
 Івано-Франківська обл., Тисменицький р-н,
 с.Ямниця, 77422
 www.ifcem.if.ua office@ifcem.if.ua
 тел. +380342 583712, факс +380342 583764



21.05.18 № 01/1443-3

ДОВІДКА

Згідно з договором на створення (передавання) науково-технічної продукції № 0532 від 01 березня 2016 р. між ПрАТ „Івано-Франківськцемент” та Національним університетом „Львівська політехніка” (Випробувальна лабораторія будівельних матеріалів і виробів) на предмет «Розробка та дослідження модифікованих бетонів різного функціонального призначення на основі портландцементів ПАТ «Івано-Франківськцемент» під керівництвом д.т.н., проф. Саницького Мирослава Андрійовича за участю к.т.н., доц. Марущак Уляни Дмитрівни на основі портландцементів ПрАТ «Івано-Франківськцемент» розроблено модифіковані суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу з наноспроекованими ланцюгами бетони спеціального призначення, а саме: товарні бетонні суміші для монолітного будівництва, самоущільнювальні дисперсно-армовані бетони, швидкотверднучі високоміцні бетони з підвищеною зносостійкістю для роботи в умовах підвищених до 300°C температур, а також високоміцні бетони для технології багатопорожнинних попередньо напружених плит, виготовлених методом стендового екструзійного безперервного формування.

Розроблені склади модифікованих бетонів різного функціонального призначення забезпечують регламентовані технологічні та будівельно-технічні показники в різних умовах експлуатації, а також характеризуються економічною ефективністю виробництва та їх застосування.

Довідка видана для оформлення документів дисертаційної роботи Марущак У.Д. на тему «Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі».

Додаток: протоколи випробувань.

Голова правління
 ПрАТ «Івано-Франківськцемент»



Круць М.Ф.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”
(назва організації)

Випробувальна лабораторія будівельних матеріалів і виробів



ПРОТОКОЛ № 1/2016
за результатами контрольних випробувань

товарних бетонів
на основі портландцементу ПЦ І-500 ПАТ «Івано-Франківськцемент»
(найменування виробу, його марки та хто виготовив)

Виконавець: випробувальна лабораторія будівельних матеріалів
(назва випробувальної лабораторії)
і виробів Національного університету “Львівська політехніка”
(ВЛБМВ)

свідоцтво про атестацію № РЛ 099/13, надане ДП «Львівський науково-виробничий центр стандартизації, метрології та сертифікації» 13 червня 2013 р.

Замовник: ПАТ “Івано-Франківськцемент”
(назва організації)

Згідно угоди №0532 від 01.04.2016 р.

1. Мета випробувань:

Випробування бетонних сумішей на відповідність вимогам ДСТУ Б В.2.7-96-2000 (п. 4.5) щодо марки за легкоукладальністю та товарних бетонів на відповідність вимогам ДСТУ Б В.2.7-43-96 п.п. 3.1.3; 3.1.4, ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ) п. 5.5.2; 4.3.1 щодо середньої густини та класу за міцністю на стиск.

2. Підстава для проведення робіт:

договір між ПАТ „Івано-Франківськцемент” та НУ „Львівська політехніка”

3. Випробування проводились згідно з такими документами: _____
ДСТУ Б В.2.7-114-2002, ДСТУ Б В.2.7-214:2009.

(стандарти, технічні умови, проектна документація, стандартизовані методики)

4. Типи та основні характеристики засобів вимірювальної техніки та випробувального обладнання:

Таблиця 4.1

| Найменування | Тип, марка, позначення | Клас точності, похибки |
|--|------------------------|------------------------|
| 1. Лінійка сталевая за ДСТУ ГОСТ 427: 2009 | ЛВМ-500 | ± 0,5 мм |
| 2. Штангенциркуль за ДСТУ ГОСТ 8.113:2009; | ШЦ -1 0-125 | ± 0,1 мм |
| 3. Кельма (ГОСТ 9533) | КБ | - |
| 4. Конус нормальний | - | - |
| 5. Вага лабораторна за ДСТУ EN 45501: 2007 | ТВТВ-404316.013 НЕ | Кл. 2 |
| 6. Прес гідравлічний ГОСТ 8.136-74 | П-50 | ± 1% |

5. Результати випробувань:

| Найменування показників якості й одиниці вимірювання | Умовне позначення | Фактичні значення |
|--|--------------------|-------------------|
| 1. Показники технологічності бетонної суміші | | |
| 1.1. Рухомість (осадка конуса), см | ОК | 15,0 |
| 1.2. Марка за легкоукладальністю | | P3 |
| 2. Фізико-технічні властивості бетону | | |
| 2.1. Середня густина, кг/м ³ | $\rho_{сер}$ | 2408 |
| 2.2. Міцність на стиск, МПа, у віці, діб: | | |
| 2 | f_{cm2} | 19,7 |
| 7 | f_{cm7} | 36,2 |
| 28 | f_{cm28} | 50,4 |
| 2.3. Клас за міцністю на стиск | | C 30/35 |
| 2.4. Оцінка питомої міцності | f_{cm2}/f_{cm28} | 0,39 |
| 2.5. Інтенсивність наростання міцності | | середня |

Висновок:

1. Бетонна суміш відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-96-2000 п.п. 4.5 щодо запроєктованої марки за легкоукладальністю РЗ.
2. Товарний бетон за результатами випробувань відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-43-96 щодо середньої густини важкого бетону (п.п. 3.1.3), яка повинна знаходитися у межах від 2200 до 2500 кг/м³ включно.
3. Міцність бетону за результатами випробувань відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ) п. 4.3.1 щодо класу за міцністю на стиск С 30/35.

Керівник ВЛБМВ

д.т.н., проф.

Саницький М.А.

(підпис, прізвище та ініціали)

Виконавці

к.т.н., доц.

Марущак У.Д.

(підпис, прізвище та ініціали)

інж. І к.

Олевич Ю.В.

(підпис, прізвище та ініціали)

ПРИМІТКИ:

1. Даний протокол №1/2016 містить чотири сторінки, стосується тільки проб та зразків, які випробовували;
2. Цей протокол не може бути повністю або частково відтворений, тиражований без письмового дозволу випробувальної лабораторії будівельних матеріалів і виробів (ВЛБМВ).
3. Копії протоколу чинні тільки після завірення у випробувальній лабораторії будівельних матеріалів і виробів (ВЛБМВ).

“ЗАТВЕРДЖУЮ”
 Заступник начальника Національної
 академії сухопутних військ ім. Гетьмана
 Петра Сагайдачного з наукової роботи
 полковник,
 к.і.н., доцент **А.В.СЛЮСАРЕНКО**
 “1” 06. 2018 р.

А К Т

реалізації експериментальних досліджень дисперсно-армованих швидкотверднучих високоміцних бетонів на Яворівському полігоні

Ми, що нижче підписалися: співробітники Національної академії сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного, завідувач кафедри електромеханіки та електроніки д.т.н., професор Шабатура Ю.В. та професор кафедри електромеханіки та електроніки, к.т.н., доцент Королько С.В., за участю співробітників Національного університету “Львівська політехніка”, завідувача кафедри будівельного виробництва д.т.н., професора Саницького М.А. та доцента кафедри будівельного виробництва, к.т.н., доцента Марущак У.Д. склали даний акт про те, що в період з 10 по 13 червня 2017 р. на Яворівському полігоні у відповідності з наказом Начальника Національної академії сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного №282ОД від 05.05.2017 року, був проведений експеримент в ході якого здійснено випробування зразків дисперсно-армованих високофункціональних бетонів на основі наномодифікованих швидкотверднучих цементуючих систем, які за міцністю відповідають класу С65/75 на стійкість до дії швидкопротікаючих ударних навантажень.

Для експериментальної перевірки зразки бетону обстрілювалися з автомата АК - 74 з відстані 25 м із застосуванням звичайної кулі одиночними пострілами.

За результатами проведених порівняльних досліджень з'ясовано, що досліджені зразки бетонів продемонстрували високу ударну міцність, підвищену тріщиностійкість та високі показники механічної міцності.

Таким чином можна зробити висновок про те, що використання зазначених бетонів забезпечує можливість швидкого спорудження та ремонту об'єктів спеціального призначення, зокрема захисних укриттів, ангарів та фортифікаційних споруд.

Акт підписали:

Представники Національної академії сухопутних військ

Завідувач кафедри ЕМЕ

д.т.н., професор

к.т.н., доцент

Представники НУ “Львівська політехніка”

Завідувач кафедри будівельного виробництва

д.т.н., професор

к.т.н., доцент

Ю.В. Шабатура

Королько С.В.

Саницький М.А.

Марущак У.Д.

ДКПП 23.51.12

УКНД 91.100.10

**ПОГОДЖЕНО**

Директор з виробництва
 ТЗОВ НВП "Ферозіт"
 Терлига С.Ю.

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Проректор 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 БВ

Виконавець

асистент кафедри БВ





Марущак У.Д.

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 | | | | |
| Розроб | | Мазурак |  | 12.09.2017 | Наномодифіковані портландцементні композиції з високою ранньою міцністю | Літ | Аркуш | Аркушів |
| | | Марущак |  | 12.09.2017 | | | 2 | 11 |
| Перев | | Саницький |  | 12.09.2017 | | НУ «Львівська політехніка» | | |
| Н контр | | Приставський |  | 12.09.2017 | | | | |
| 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;
- метакролін 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 таблиці 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 | ≥ 20,0 | ≥ 42,5 | ≤ 62,5 | ≥ 60 | ≤ 10 |
| 52,5 R | ≥ 30,0 | ≥ 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/м³. 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 СанПиН 4630 та СанПиН 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.

ДКПП 23.51.12

УКНД 91.100.10

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проректор з наукової роботи
 Національного університету
 Львівська політехніка"

Н. І. Чухрай
 " 22 " 2018 р.

**НАНОМОДИФІКОВАНІ
 НАДШВИДКОТВЕРДУЧІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ**

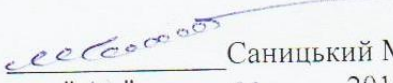
Технічні умови

ТУ У 23.5-02071010-174:2018
 (проект)

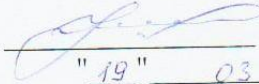
Без обмеження терміну дії

РОЗРОБЛЕНО:


Завідувач кафедри "Будівельне виробництво",
 д.т.н., проф.


 " 19 " 03 2018 р.

Відповідальний виконавець,
 доцент кафедри "Будівельне виробництво",
 к.т.н.





 " 19 " 03 2018 р.

Виконавець,
 аспірант кафедри "Будівельне виробництво"


 " 19 " 03 2018 р.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| 1. Сфера застосування..... | 3 |
| 2. Нормативні посилання..... | 3 |
| 3. Терміни понять та визначення..... | 5 |
| 4. Технічні вимоги..... | 6 |
| 5. Вимоги безпеки та охорони довкілля..... | 7 |
| 6. Правила приймання..... | 8 |
| 7. Методи випробувань..... | 9 |
| 8. Пакування, маркування, транспортування і зберігання..... | 10 |
| 9. Гарантії виготовлювача..... | 10 |
| Аркуш обліку змін..... | 11 |

| | | | | | ТУ У 23.5-02071010-174:2018 | | | |
|---------|--------------|-------------|---|------------|---|-----|-------|---------|
| Зм | Арк | № документа | Підпис | Дата | | | | |
| Розроб | Марущак | |  | 19.03.2018 | Наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи | Літ | Аркуш | Аркушів |
| | Олевич | |  | 19.03.2018 | | | 2 | 11 |
| Перев | Саницький | |  | 19.03.2018 | НУ «Львівська політехніка» | | | |
| Н контр | Кропивницька | | | | | | | |
| Затв | | | | | | | | |

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови поширюються на наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементи (далі – наномодифіковані портландцементи), що виготовляються на основі портландцементу ДСТУ Б EN 197-1 – СЕМ І 42,5 з добавками-модифікаторами (суперпластифікатор, нанодисперсний прискорювач тверднення). Наномодифіковані портландцементи призначені для швидкотверднучих високоміцних бетонів збірних звичайних і попередньонапружених залізобетонних виробів з підвищеною відпускнуою міцністю, а також одержання високорухливих бетонних сумішей для монолітних конструкцій, в т. ч. густоармованих, складної форми, тонкостінних, за необхідності скорочення термінів оборотності опалубки, зменшення витрат в'язучого, 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 7239:2011 ССБП. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація

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 Будівельні матеріали. Цементи. Загальні технічні умови

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

ДСТУ Б В.2.7-126:2011 Будівельні матеріали. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні 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 Будівельні матеріали. Цементи. Метод визначення водовідділення

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

ДСТУ Б В.2.7-202:2009 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 Добавки для цементів. Класифікація (ГОСТ 24640-91, MOD)

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

ДСТУ ГОСТ 12.4.041:2006 ССПБ. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги

ДСТУ EN 133:2005 Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація

ДСТУ EN 340-2001 Одяг спеціальний захисний. Загальні вимоги (EN 340:1993, IDT)

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

ДСТУ Б EN 196-2:2015 Методи випробування цементу. Частина 2. Хімічний аналіз цементу (EN 196-2:2005, IDT)

ДСТУ Б EN 196-3:2015 Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2005)

ДСТУ Б EN 196-6:2015 Методи випробування цементу. Частина 6. Визначення тонкості помолу (EN 196-6:1989, IDT)

ДСТУ Б EN 196-9:2015 Методи випробування цементу. Частина 9. Тепло гідратації. Напівадіабатичний метод (EN 196-9:2010, IDT)

ДСТУ Б EN 197-1:2015 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2011, IDT)

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

ДБН В.2.5-28-2006 Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення

ДГН 6.6.1-6.5.001-98 Державні гігієнічні нормативи. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)

ДСН 3.3.6.042-99 Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень

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

Державні санітарні норми та правила утримання територій населених місць, затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 17.03.2011 № 145 зареєстровані в Міністерстві юстиції України 05.04.2011 за № 457/19195

Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки України, затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 02.02.2015 № 54, зареєстровані в Міністерстві юстиції України 20.05.2015 за № 552/10832

3. ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

У цих технічних умовах використано терміни, установлені в ДСТУ Б В.2.7-46, ДСТУ Б В.2.7-112, ДСТУ Б В.2.7-281, ДСТУ Б EN 197-1: портландцемент, надшвидкотверднучий цемент, високоміцний цемент, речовинний склад, нормальна густина, цементне тісто, водоцементне відношення, рання міцність, стандартна міцність, клас за міцністю, будівельно-технічні властивості; ДСТУ Б В.2.7-126: добавка-модифікатор; ДСТУ Б В.2.7-274: пластифікатор, прискорювач тверднення.

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

Наномодифікований портландцемент – портландцемент, модифікований нанодисперсними добавками, які дозволяють направлено керувати процесами структуроутворення та спектром властивостей в'язучого.

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 портландцементи повинні виготовлятися відповідно до вимог цих технічних умов і технологічними регламентами виробництва, затвердженими у встановленому порядку.

4.1.2. Для виробництва наномодифікованих портландцементів використовують портландцемент СЕМ І 42,5 та добавки-модифікатори, в т.ч. нанодисперсні, що регулюють властивості в'язучого.

4.2. Вимоги до матеріалів

4.2.1. Матеріали, що використовують при виготовленні наномодифікованих портландцементів, повинні відповідати діючим стандартам. Для виготовлення наномодифікованих портландцементів застосовують:

– портландцемент ДСТУ Б EN 197-1 – СЕМ І 42,5.

Добавки-модифікатори:

– прискорювач тверднення, що містить нанодисперсні синтетичні гідросилікати кальцію, згідно з ДСТУ Б В.2.7-171;

– суперпластифікатор на основі полікарбоксилатного ефіру згідно з ДСТУ Б В.2.7-171.

4.2.2. Сумарна питома активність природних радіонуклідів у матеріалах, що застосовуються, не повинна перевищувати встановленої ДГН 6.6.1-6.5.001 для відповідного виду будівництва.

4.2.3. Питома поверхня портландцементу СЕМ І 42,5 повинна бути не менше, ніж $350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

4.2.4. Дозування всіх складників при виготовленні наномодифікованих портландцементів ведеться за масою.

4.3. Класифікація і позначення

4.3.1. За речовинним складом наномодифіковані портландцементи відносяться до типу СЕМ І портландцементи без добавок згідно з ДСТУ Б EN 197-1.

4.3.2. За стандартною міцністю з нормуванням ранньої міцності при стиску у віці 1 та 2 діб наномодифіковані портландцементи поділяють на класи 55; 60; 65; 70; 75 з позначенням надшвидкотверднучого ER (extra rapid).

4.3.3. Умовне позначення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів повинне включати позначення NCEM I, клас за міцністю згідно з 4.3.2, номер цих технічних умов:

портландцемент NCEM I 60 ER ТУ У 23.5-02071010-174:2018

4.4. Вимоги до наномодифікованих портландцементів

4.4.1. Для модифікування портландцементу вводяться добавки-модифікатори (пластифікуючі поверхнево-активні речовини та прискорювач тверднення, що містить нанодисперсні частинки кальцію гідросилікатів) в кількості не більше 4 % від маси цементу.

4.4.2. Фізико-механічні характеристики наномодифікованих портландцементів повинні відповідати вимогам, наведеним у таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні вимоги

| Клас за міцністю портландцементу | Міцність при стиску, МПа, у віці, діб | | | | Початок тужавлення, хв | Рівномірність зміни об'єму, мм |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------|------|------|------------------------|--------------------------------|
| | 1 | 2 | 28 | | | |
| 55 ER | ≥ 25,0 | ≥ 35,0 | ≥ 55 | ≤ 65 | ≥ 45 | ≤ 10 |
| 60 ER | ≥ 30,0 | ≥ 40,0 | ≥ 60 | ≤ 70 | | |
| 65 ER | ≥ 32,5 | ≥ 45,0 | ≥ 65 | ≤ 75 | | |
| 70 ER | ≥ 35,0 | ≥ 50,0 | ≥ 70 | ≤ 80 | | |

4.4.3. Наномодифіковані портландцементи 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 портландцементів не повинно перевищувати 10 мм.

4.4.5. За показниками втрати маси при прожарюванні, нерозчинного залишку, вмісту хлорид-іонів, вмісту сульфур триоксиду наномодифіковані портландцементи 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 портландцементи 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 портландцементи 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 портландцементи за радіонуклідним складом і радіаційною безпекою повинні відповідати вимогам ДГН 6.6.1-6.5.001. Радіаційний контроль виконують згідно з Основними санітарними правилами забезпечення радіаційної безпеки України.

5.5. Працюючі повинні застосовувати засоби індивідуального захисту згідно з ДСТУ ГОСТ 12.4.041, спецодяг згідно з ДСТУ EN 340, ГОСТ 27574 та ГОСТ 27575, спецвзуття – ДСТУ 3835, захисні окуляри – ГОСТ 12.4.013, засоби захисту органів дихання – ДСТУ EN 133.

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.2.5-28.

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 ДСТУ 7239, а для захисту шкіри рук працюючих слід використовувати засоби індивідуального захисту за ГОСТ 12.4.010.

5.9. Охорона ґрунту і поверхневих вод від забруднення промисловими відходами повинна здійснюватись відповідно до Державних санітарних норм та правил утримання територій населених місць.

6. ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

6.1. Приймання наномодифікованих портландцементів 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 портландцементів, що гарантуються, у визначені терміни і у встановлених обсягах за стандартними методиками.

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

6.4. Кожна партія наномодифікованих портландцементів (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. Терміни тужавлення, нормальну густоту цементного тіста, рівномірність зміни об'єму наномодифікованих портландцементів визначають згідно з ДСТУ EN 196-3, тонину розмелювання – ДСТУ EN 196-6. Визначення рівномірності зміни об'єму допускається відповідно до ДСТУ Б В.2.7-185 і забезпечує співставлення результатів випробувань, отриманих при використанні методу згідно з ДСТУ EN 196-3.

7.2. Фізико-механічні випробування наномодифікованих портландцементів проводять згідно з ДСТУ EN 196-1 з такими змінами:

7.2.1. Для визначення характеристики міцності наномодифікованих портландцементів виготовляють зразки-балочки з цементно-піщаного розчину 1:3, який складається з однієї частини цементу і трьох частин стандартного піску SEN згідно з ДСТУ EN 196-1 за масою. При цьому для замішування такого розчину використовують розчини добавок-модифікаторів.

7.2.2. Рухливість цементно-піщаного розчину визначають методом розпливу стандартного конуса на струшувальному столику. Для цього приготовлений розчин згідно 7.2.1 цих технічних умов вкладають у форму-конус відповідно до ДСТУ Б В.2.7-187. При цьому підбирають таке

водоцементне відношення, яке б забезпечило розтікання стандартного конуса в межах від 140 мм до 160 мм.

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

7.3. Будівельно-технічні властивості наномодифікованих портландцементів визначають:

- водовідділення згідно з ДСТУ Б В.2.7-186;
- водоутримання згідно з ДСТУ Б В.2.7-124;
- тепловиділення згідно з ДСТУ EN 196-9;
- 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 EN 196-1;
- корозійну стійкість згідно з чинною нормативно-технічною документацією;
- тріщиностійкість згідно з чинною нормативно-технічною документацією.

8. ПАКУВАННЯ, МАРКУВАННЯ, ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ

8.1. Пакування наномодифікованих портландцементів здійснюють згідно з ДСТУ Б В.2.7-112 та ДБН А.3.2-2.

8.2. Маркування наномодифікованих портландцементів в мішках виконують з врахуванням ДБН А.3.2-2 на лицевій стороні мішка з обов'язковою позначкою зеленим кольором згідно з ДСТУ Б В.2.7-281. Маркування має містити:

- назву, товарний знак, адресу підприємства-виробника та постачальника;
- умовну позначку наномодифікованого портландцементу згідно з 4.3.3;
- кількість портландцементу в тарі;
- номер партії і дату виготовлення портландцементу;
- гарантійний термін та умови зберігання;
- застережні написи, знаки.

8.3. Транспортування і зберігання наномодифікованих портландцементів проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-112. 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 портландцементів 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.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор з виробництва

ТзОВ НВП “Ферозіт”

Терлига С.Ю.



2018 р.

А К Т

про випуск дослідної партії сумішей сухих будівельних модифікованих
на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих
портландцементних композицій

Нами, представниками ТзОВ НВП “Ферозіт” технічним директором Хітою С.І., начальником цеху виробництва СБС Швецем Т.І., начальником випробувальної лабораторії Мельником А.Я. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., докторантом, к.т.н., доцентом Марущак У.Д. складено даний акт в тому, що в період з вересня по грудень місяць 2017 р. на ТзОВ НВП “Ферозіт” проведено випуск дослідних партій сумішей сухих будівельних модифікованих для влаштування покриттів підлог та стяжок підлог (група за призначенням СТ2 на основі суміші Ферозіт 405) та для облицювання плиткою на деформівних основах, що працюють на вигин (група за призначенням ЗК4 на основі суміші Ферозіт 107), з використанням наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій в кількості 200 т.

Для виготовлення партії наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій СЕМ II/A-Q 42,5R згідно з ТУ У 23.5-02071010-172:2017 використано портландцемент ПЦ I-500P-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент», комплексний органо-мінеральний модифікатор пластифікуюче-прискорювальної дії на основі ультрадисперсних активних

мінеральних добавок мікрокремнезему та метакаоліну, а також суперпластифікатора полікарбоксилатного типу, луговмісного прискорювача.

Фізико-механічні властивості виготовлених 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 наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q

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

За результатами випробувань розроблені наномодифіковані надшвидкотверднучі портландцементні композиції відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-46:2010 “Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови” щодо тонини розмелювання, термінів тужавіння, а за показниками ранньої та стандартної міцності відносяться до швидкотверднучих марки 500.

Сухі будівельні суміші на основі наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції одержували шляхом змішування віддозованих компонентів у заданому співвідношенні у планетарно-ротаторному змішувачі.

У центральній лабораторії ТзОВ НВП “Ферозіт” проведено порівняльні випробування сухих будівельних сумішей, виготовлених за базовою рецептурою з використанням змішаного в'язучого на основі звичайного та глиноземистого цементів, а також з використанням наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q. Результати випробувань представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості сухих будівельних сумішей

| Вид суміші | В/Т | Терміни тужавіння, год-хв | | Міцність зчеплення з основою, МПа, у віці 28 діб | Границя міцності зразків при стиску, МПа, у віці, діб | | |
|--------------|------|---------------------------|--------|--|---|------|------|
| | | початок | кінець | | 1 | 3 | 28 |
| Ф 107 контр. | 0,22 | 1-30 | 2-20 | 1,12 | 4,9 | 6,3 | 16,7 |
| Ф 107 | 0,20 | 1-10 | 1-50 | 1,25 | 6,8 | 8,5 | 20,4 |
| Ф 405 контр. | 0,20 | 1-30 | 2-30 | 1,15 | 5,6 | 7,5 | 25,4 |
| Ф 405 | 0,17 | 1-20 | 1-50 | 1,34 | 7,2 | 10,1 | 30,8 |

Як свідчать результати випробувань, використання наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ II/A-Q-42.5R, дозволяє підвищити міцність сухих будівельних сумішей як в ранні терміни тверднення (через 1, 3 доби), так і через 28 діб в нормальних умовах на 20-40%, при цьому час можливого технологічного пересування по укладеній плитці скорочується до 2 год.

Представники ТзОВ НВП “Ферозіт”

Представники ТзОВ НВП “Ферозіт”:

Технічний директор


 Хіта С.І.

Начальником цеху виробництва СБС


 Швець Т.І.

Начальник випробувальної лабораторії


 Мельник А.Я.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Професор, д.т.н.


 Саницький М.А.

Докторант, к.т.н.


 Марущак У.Д.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Начальник структурного підрозділу

ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)»

Дрималик А.С.

2017 р.



А К Т

про випуск дослідної партії сумішей сухих будівельних модифікованих
на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих
портландцементних композицій

Нами, представниками ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» начальником структурного підрозділу Дрималиком А.С., начальником випробувальної лабораторії Сехом Т.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., докторантом Марушак У.Д. складено даний акт в тому, що в період з жовтня по листопад місяць 2017 р. на ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» проведено випуск дослідних партій сумішей сухих будівельних модифікованих для ремонту та відновлення бетонних та залізобетонних основ (група за призначенням РМ1 згідно з ДСТУ Б В 2.7-126:2011 на основі сумішей Ceresit CD 22), а також сумішей для влаштування адгезійних шарів при ремонті та відновленні бетонних та залізобетонних конструкцій (на основі суміші Ceresit CD 23) з використанням наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій в кількості 50 т.

Приготування сумішей сухих будівельних модифікованих на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій здійснювали за технологією СБС згідно з рецептурами, прийнятими ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)». Виготовлення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій СЕМ П/А-Q 42,5R проводили згідно з ТУ У 23.5-02071010-172:2017 на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент», комплексного органо-мінерального модифікатора пластифікуюче-прискорювальної дії, що містить ультрадисперсні активні мінеральні добавки мікрокремнезем та метакаолін, а також суперпластифікатор полікарбоксилатного типу.

У заводській лабораторії ТзОВ з П «Хенкель Баутехнік (Україна)» проведено порівняльні випробування ремонтних сухих будівельних сумішей, виготовлених за базовою рецептурою з використанням глиноземистого цементу, а також з використанням наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ П/А-Q (табл. 1).

Таблиця 1

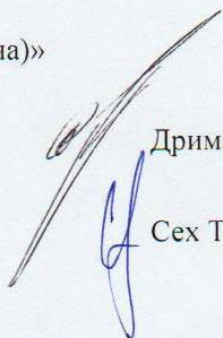
Фізико-механічні властивості сухих будівельних сумішей

| Вид суміші | В/Т | Час використання розчинової суміші, хв | Міцність зчеплення з основою, МПа, у віці 28 діб | Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб | | |
|--------------------------------|------|--|--|---|------|------|
| | | | | 1 | 7 | 28 |
| Контрольна Ceresit CD 22 | 0,12 | 40 | 2,2 | 10,8 | 20,5 | 36,1 |
| Наномодифікована Ceresit CD 22 | 0,11 | 50 | 2,5 | 11,6 | 21,1 | 38,1 |
| Контрольна Ceresit CD 23 | 0,15 | 45 | 2,5 | 10,9 | 33,8 | 42,6 |
| Наномодифікована Ceresit CD 23 | 0,14 | 50 | 2,6 | 12,4 | 34,1 | 43,1 |

Як свідчать результати випробувань, використання наномодифікованої надшвидкотверднучої портландцементної композиції СЕМ ІІ/А-Q-42.5R у складі ремонтних сухих будівельних сумішей, дозволяє забезпечити їх необхідні технічні характеристики, що не поступаються базовим. Застосування розроблених сухих будівельних сумішей дозволить інтенсифікувати ведення ремонтно-відновлювальних робіт бетонних та залізобетонних конструкцій, що визначає доцільність їх виробництва.

Представники ТзОВ з ІІ «Хенкель Баутехнік (Україна)»

Начальник структурного підрозділу

 Дрималик А.С.

Начальник випробувальної лабораторії


 Сех Т.М.

Представники Національного університету "Львівська політехніка"

Професор, д.т.н.

 Саницький М.А.

Докторант, к.т.н.

 Марушак У.Д.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор з виробництва

ТзОВ/ПВП “Ферозіт”

Терлига С.Ю.



РОЗРАХУНОК

економічної ефективності від впровадження дослідної
партії сумішей сухих будівельних
на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих
портландцементних композицій

Виявлення, призначення та область застосування нової рецептури

Нова рецептура базується на використанні наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій СЕМ II/A-Q 42,5R згідно з ТУ У 23.5-02071010-172:2017 у сухих будівельних сумішах, внаслідок чого прискорюються процеси гідратації і гідролізу клінкерних мінералів і забезпечується швидке зростання міцності. Застосування наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій при виготовленні сухих будівельних сумішей швидкого тверднення дозволяє прискорити набір ранньої міцності і замінити суміш комплексного в'язучого на основі звичайного та глиноземистого цементу на в'язуче з регульованими характеристиками, що забезпечить якісне виконання облицювальних робіт та робіт з влаштування поверхонь під покриття, покриття підлог, а також швидке введення їх в експлуатацію.

Область застосування даної технології поширюється на виготовлення сумішей будівельних сухих модифікованих різного призначення.

Вибір базового варіанту

Як базовий варіант прийнята рецептура виготовлення швидкотверднучих сумішей будівельних модифікованих з використанням змішаного в'язучого на основі портландцементу загальнобудівельного призначення ПЦ І-500Р-Н та глиноземистого цементу ГЦ 40 в співвідношенні 70:30.

Розрахунок економічного ефекту

Порівняно з сухими будівельними сумішами базового варіанту (суміш цементів), економічний ефект від виготовлення сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій з органо-мінеральними добавками (СЕМ ІІ/А-Q 42,5R) рівний різниці між вартістю всіх матеріалів до і після впровадження нового в'язучого (табл. 1).

Розрахунок економічного ефекту від впровадження нової рецептури виконується за формулою:

$$E = (C_1 - C_2)A;$$

де E – економічний ефект від впровадження нової рецептури;

C_1 і C_2 – собівартість одиниці продукції, виготовленої за базовою та новою рецептурою;

A – об'єм випуску продукції, що виготовляється за новою рецептурою в розрахунковий період, т.

Порівняно з сумішшю портландцементу загальнобудівельного призначення та глиноземистого цементу оцінка економічної ефективності використання наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій при виготовленні сухих будівельних сумішей проводили з врахуванням зниження собівартості рецептури.

Проведеними випробуваннями встановлено, що використання наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій

Таблиця 1

Результати розрахунку витрат на виготовлення 1 т сухих будівельних сумішей

| Матеріали | Ф 107 | | | | | | Ф 405 | | | | | |
|---|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| | Базовий варіант ПЦ/ГЦ | | | Новий варіант СЕМ II/A-Q 42,5R | | | Базовий варіант ПЦ/ГЦ | | | Новий варіант СЕМ II/A-Q 42,5R | | |
| | к-ть на т | вартість одиниці, грн | вартість на т, грн | к-ть на 1 т | вартість одиниці, грн | вартість на т, грн | к-ть на т, т | вартість одиниці, грн | вартість на т, грн | к-ть на т | вартість одиниці, грн | вартість на т, грн |
| СЕМ II/A-Q 42,5R, т | - | - | - | 0,380 | 3130,00 | 1189,40 | - | - | - | 0,350 | 3130,00 | 1095,5 |
| ПЦ I-500 P-H, т | 0,280 | 1750,00 | 490,0 | - | - | - | 0,245 | 1750,00 | 428,75 | - | - | - |
| ГЦ 40, т | 0,120 | 10650,0 | 1278,0 | - | - | - | 0,105 | 10650,0 | 1118,25 | - | - | - |
| Карбонатний наповнювач | - | - | - | - | - | - | 0,150 | 500,00 | 75,00 | 0,150 | 500,00 | 75,00 |
| Пісок | 0,600 | 64,29 | 38,57 | 0,62 | 64,29 | 39,86 | 0,450 | 64,29 | 28,95 | 0,450 | 64,29 | 28,95 |
| Добавки- модифікатори (метилцелюлоза, редиспергуючий порошок), кг | 22,85 | 59,0 | 1348,15 | 22,85 | 59,0 | 1348,15 | 30,00 | 58,9 | 1767,70 | 30,00 | 58,9 | 1767,70 |
| Всього | 3154,72 | | | 2577,40 | | | 3418,65 | | | 2967,15 | | |
| Економічний ефект: • на 1т СБС • при об'ємі виробництва СБС 100 т | | | | 577,32 грн 57,732 тис. грн | | | 451,50 грн 45,150 тис. грн | | | | | |

СЕМ II/A-Q 42,5R при одержанні сухих будівельних сумішей з прискореним набором міцності забезпечує необхідні технологічні властивості, високу міцність у ранні періоди тверднення, міцність зчеплення з основою, а також регламентований час можливого технологічного пересування.

Питомий економічний ефект при випуску сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій становить 577,32 грн/т при використанні рецептури клейової суміші, а при використанні суміші для самовирівнювальних підлог – 451,5 грн/т. Фактичний економічний ефект від впровадження сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних композицій СЕМ II/A-Q 42,5R при випуску 200 т (100 т клейової суміші та 100 т суміші для самовирівнювальної підлоги) порівняно з сумішами на основі звичайного та глиноземистого цементів складає 102,882 тис. грн в цінах на 1.12.2017 р.

Представники ТзОВ НВП “Ферозіт”

Головний бухгалтер



Дубневич О.Д.

Технічний директор



Хіта С.І.

Представники Національного університету “Львівська політехніка”

Професор, д.т.н.



Саницький М.А.

Докторант, к.т.н.



Марущак У.Д.

**Локальний кошторис на будівельні роботи № 2-1-1 з розрахунками одиничної вартості
на Влаштування монолітного перекриття базовий**

Основа:
креслення (специфікації) №

Кошторисна вартість 2,913 тис. грн.
Кошторисна трудомісткість 0,01108 тис.люд.-год.
Кошторисна заробітна плата 0,547 тис. грн.
Середній розряд робіт 3,4 розряд

Складений в поточних цінах станом на "12 лютого" 2017 р.

| № п/п | Обґрунтування (шифр норми) | Найменування робіт і витрат | Одиниця виміру | Кількість | Вартість одиниці, грн. | | Загальна вартість, грн. | | | Витрати труда робітників, люд.-год. | | |
|-------|----------------------------|---|----------------|-----------|------------------------|--------------------|-------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| | | | | | Всього | експлуатації машин | Всього | заробітної плати | експлуатації машин | не зайнятих обслуговуванням машин | | |
| | | | | | | | | | | в тому числі заробітної плати | в тому числі заробітної плати | тих, що обслуговують машини |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
| 1 | ЕН6-45-14 | Приготування важкого бетону на щебені, клас В30 (Базовий) | 100м3 | 0,01015 | 186005,81 | 2933,68 | 1888 | 127 | 30 | 301,91 | 3,06 | |
| | | | | | 12541,34 | 838,72 | | | 9 | 45,417 | 0,46 | |
| | | Розрахунок одиничної вартості | | | | | Е6-45-14 | | | | | |
| | | Заробітна плата | | | | | | | | | | |
| | | Витрати труда робітників - будівельників | | 301,91 | | | | | | 41,54 | 12541,34 | |
| | | Середній розряд робіт 2,0 | | | | | | | | | | |
| | | Машини та механізми | | | | | | | | | | |
| | СН203-99 | Автонавантажувачі, вантажопідйомність 2 т | маш-год | 8,2 | 228,74 | | | | 1875,67 | | | |
| | варіант 1 | | | | 24,93 | | | | 204,43 | | | |
| | СН211-811 | Бетонозмішувачі примусової дії пересувні, місткість 250 л | маш-год | 32,1 | 32,96 | | | | 1058,02 | | | |
| | варіант 1 | | | | 19,76 | | | | 634,30 | | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | | | | | 2933,68 | | | |
| | | | | | | | | | 838,72 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|--------------------------|---|--------------------------|--------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|-----|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-1325 варіант 1 | Портландцемент загальнобудівельного та спеціального призначення, ПЦ-I 500 | m | 39 | 2371,58 | | 92491,62 | | | | |
| | C111-1626-1 варіант 1 | пластифікатор ЛСТ | кг | 296 | 14,46 | | 4280,16 | | | | |
| | C142-10-2 | Вода | м3 | 13 | 13,43 | | 174,59 | | | | |
| | C1421-9470 варіант 1 | Щебінь із природного каменю для будівельних робіт, фракція 5-20 мм, | м3 | 85 | 677,44 | | 57582,40 | | | | |
| | C1421-9552 | Пісок природний, збагачений | м3 | 46 | 347,87 | | 16002,02 | | | | |
| | | Разом матеріалів | | | | | 170530,79 | | | | |
| 2 | ЕН6-54-1 | Збирання і розбирання деревометалевої модульної опалубки для улаштування перекриттів товщиною, мм понад 150 | 100м3 | 0,01 | <u>59848,47</u> 25169,08 | <u>1349,99</u> 353,57 | 598 | 252 | <u>13</u> 4 | <u>488,72</u> 15,1317 | <u>4,89</u> 0,15 |
| | | <i>Р о з р а х у н о к</i> | <i>о д и н и ч н о ї</i> | | | | <i>в а р т о с т і</i> | | ЕН6-54-1 | | |
| | | <i>З а р о б і т н а</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>п л а т а</i> | | | | | | | | | |
| | | Витрати труда робітників - будівельників Середній розряд робіт 4,0 | | | 488,72 | | | | | 51,5 | 25169,08 |
| | | <i>М а ш и н и</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>т а</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>м е х а н і з м и</i> | | | | | | | | | |
| | СН202-129 | Крани баштові, вантажопідйомність 8 т | маш-год | 9,89 | | <u>136,50</u> 35,75 | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | | | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-633 | Парафін нафтовий твердий П-3 | m | 0,0103 | 12227,11 | | 125,94 | | | | |
| | C111-1479 | Шуруп з напівкруглою головкою, діаметр стрижня 3,5 мм, довжина 30 мм | m | 0,0024 | 22817,84 | | 54,76 | | | | |
| | C112-25 | Бруски обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 40-75 мм, III сорт | м3 | 0,083 | 2586,50 | | 214,68 | | | | |
| | C112-61 | Дошки обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 44 мм і більше, III сорт | м3 | 0,19 | 2284,31 | | 434,02 | | | | |
| | C112-258 варіант 1 | опалубка типу дока вартість оренди за м кв на добу (10 діб) | м2 | 5000 | 6,50 | | 32500,00 | | | | |
| | | Разом матеріалів | | | | | 33329,40 | | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
|---|--------------------------|---|---------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|---|-----|--|-------------------------|---------------------|--|
| 3 | EH6-59-2 | Укладання бетонної суміші в конструкції бетононасосами. Перекриття безбалочні при площі між осями колон, м2, понад 10 до 20 | 100м3 | 0,01 | <u>8488,39</u> 5549,12 | <u>2883,11</u> 530,06 | 85 | 55 | <u>29</u> 5 | <u>114,25</u> 20,088 | <u>1,14</u> 0,2 | |
| | | Розрахунок одиничної вартості EH6-59-2 | | | | | | | | | | |
| | | Заробітна плата Витрати труда робітників - будівельників Середній розряд робіт 3,5 | | 114,25 | | | | | | 48,57 | 5549,12 | |
| | CH211-201 варіант 3 | Машина та механізми Бетононасоси при роботі на будівництві тунелів, подача 10 м3/год [пересувні] Разом машин та механізмів | маш-год | 16,2 | | <u>177,97</u> 32,72 | | | <u>2883,11</u> 530,06 <u>2883,11</u> 530,06 | | | |
| | CH270-116 | Машина, враховані в складі загальнопромислових витрат Вібратори поверхневі | маш-год | 34,5 | | | | | | | | |
| | C1999-9001 C1999-9005 | Матеріали Енергоносії машин, врахованих в складі загальнопромислових витрат Електроенергія Мастильні матеріали Разом матеріалів | кВт-год кг | 19,665 0,345 | 2,00 48,78 | | 39,33 16,83 56,16 | | | | | |
| | | Разом прямі витрати по кошторису | | | | | 2571 | 434 | <u>72</u> 18 | | <u>9,09</u> 0,81 | |
| | | Разом будівельні роботи, грн. в тому числі: вартість матеріалів, виробів та конструкцій, грн. всього заробітна плата, грн. Загальнопромислові витрати, грн. трудомісткість в загальнопромислових витратах, люд.год. заробітна плата в загальнопромислових витратах, грн. Всього будівельні роботи, грн. | | | | | 2571 1838 452 342 1,18 95 2913 | | | | | |
| | | Всього по кошторису Кошторисна трудомісткість, люд.год. | | | | | 2913 11,08 | | | | | |
| | | Кошторисна заробітна плата, грн. | | | | | 547 | | | | | |

**Локальний кошторис на будівельні роботи № 2-1-2 з розрахунками одиничної вартості
на Влаштування монолітного перекриття з бетону на основі ноаномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем**

Основа:
креслення (специфікації) №

Кошторисна вартість 2,751 тис. грн.
Кошторисна трудомісткість 0,01097 тис.люд.-год.
Кошторисна заробітна плата 0,542 тис. грн.
Середній розряд робіт 3,4 розряд

Складений в поточних цінах станом на "12 лютого" 2017 р.

| № п/п | Обґрунтування (шифр норми) | Найменування робіт і витрат | Одиниця виміру | Кількість | Вартість одиниці, грн. | | Загальна вартість, грн. | | | Витрати труда робітників, люд.-год. | |
|-------|----------------------------|--|----------------|-----------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | Всього | експлуатації машин | Всього | заробітної плати | експлуатації машин | не зайнятих обслуговуванням машин | |
| | | | | | | | | | | в тому числі заробітної плати | в тому числі заробітної плати |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | ЕН6-45-14 | Приготування важкого бетону на щебені, клас В30 (новий) | 100м3 | 0,01015 | <u>200100,27</u> 12541,34 | <u>2933,68</u> 838,72 | 2031 | 127 | <u>30</u> 9 | <u>301,91</u> 45,417 | <u>3,06</u> 0,46 |
| | | Розрахунок одиничної вартості | | | | | ЕН6-45-14 | | | | |
| | | Заробітна плата | | | | | | | | | |
| | | Витрати труда робітників - будівельників | | 301,91 | | | | | | 41,54 | 12541,34 |
| | | Середній розряд робіт 2,0 | | | | | | | | | |
| | | Машини та механізми | | | | | | | | | |
| | СН203-99 варіант 1 | Автоаванажувачі, вантажопідйомність 2 т | | маш-год | 8,2 | <u>228,74</u> 24,93 | | | <u>1875,67</u> 204,43 | | |
| | СН211-811 варіант 1 | Бетонозмішувачі примусової дії пересувні, місткість 250 л | | маш-год | 32,1 | <u>32,96</u> 19,76 | | | <u>1058,02</u> 634,30 | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | | | | | <u>2933,68</u> 838,72 | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|-------------------------|---|--|--------|-----------------------------|--------------------------|------------------|-----|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-1325 варіант 1 | Портландцемент загальнобудівельного та спеціального призначення, ПЦ-I 500 | m | 34 | 2371,58 | | 80633,72 | | | | |
| | C142-10-2 | Вода | m3 | 11,5 | 13,43 | | 154,45 | | | | |
| | C1421-9470 варіант 1 | Щебінь із природного каменю для будівельних робіт, фракція 5-20 мм, | m3 | 85 | 677,44 | | 57582,40 | | | | |
| | C1421-9552 | Пісок природний, збагачений | m3 | 49 | 347,87 | | 17045,63 | | | | |
| | C1632-110 варіант 2 | Суперпластифікатор PCE | кг | 315 | 26,67 | | 8401,05 | | | | |
| | | Намодифікатор (X-SEED) | кг | 340 | 61,20 | | 20808,00 | | | | |
| | | Разом матеріалів | | | | | 184625,25 | | | | |
| 2 | ЕН6-54-1 | Збирання і розбирання деревометалевої модульної опалубки для улаштування перекриттів товщиною, мм понад 150 | 100м3 | 0,01 | <u>30598,47</u> 25169,08 | <u>1349,99</u> 353,57 | 306 | 252 | <u>13</u> 4 | <u>488,72</u> 15,1317 | <u>4,89</u> 0,15 |
| | | <i>Р о з р а х у н о к</i> | <i>о д и н и ч н о ї в а р т о с т і</i> | | | | ЕНД6-54-1 | | | | |
| | | <i>З а р о б і т н а п л а т а</i> | | | | | | | | | |
| | | Витрати труда робітників - будівельників Середній розряд робіт 4,0 | | 488,72 | | | | | | 51,5 | 25169,08 |
| | | <i>М а ш и н и т а м е х а н і з м и</i> | | | | | | | | | |
| | СН202-129 | Крани баштові, вантажопідйомність 8 т | маш-год | 9,89 | | <u>136,50</u> 35,75 | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | | | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-633 | Парафін нафтовий твердий П-3 | m | 0,0103 | 12227,11 | | 125,94 | | | | |
| | C111-1479 | Шуруп з напівкруглою голівкою, діаметр стрижня 3,5 мм, довжина 30 мм | m | 0,0024 | 22817,84 | | 54,76 | | | | |
| | C112-25 | Бруски обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 40-75 мм, III сорт | m3 | 0,083 | 2586,50 | | 214,68 | | | | |
| | C112-61 | Дошки обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 44 мм і більше, III сорт | m3 | 0,19 | 2284,31 | | 434,02 | | | | |
| | C112-258 варіант 2 | опалубка типу дока вартість оренди за м кв на добу (1 доба) | m2 | 500 | 6,50 | | 3250,00 | | | | |
| | | Разом матеріалів | | | | | 4079,40 | | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
|---|--------------------------|---|---------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|---|-----|--|-------------------------|---------------------|--|
| 3 | EH6-59-2 | Укладання бетонної суміші в конструкції бетононасосами. Перекриття безбалочні при площі між осями колон, м2, понад 10 до 20 | 100м3 | 0,01 | <u>7986,41</u> 5063,42 | <u>2883,11</u> 530,06 | 80 | 51 | <u>29</u> 5 | <u>104,25</u> 20,088 | <u>1,04</u> 0,2 | |
| | | <i>Розрахунок одиничної вартості</i> | | | | | EH6-59-2 | | | | | |
| | | <i>Заробітна плата</i> Витрати труда робітників - будівельників Середній розряд робіт 3,5 | | 104,25 | | | | | | 48,57 | 5063,42 | |
| | CH211-201 варіант 3 | <i>Машина та механізми</i> Бетононасоси при роботі на будівництві тунелів, подача 10 м3/год [пересувні] Разом машин та механізмів | маш-год | 16,2 | | <u>177,97</u> 32,72 | | | <u>2883,11</u> 530,06 <u>2883,11</u> 530,06 | | | |
| | CH270-116 | <i>Машина, враховані в складі загальнопромислових витрат</i> Вібратори поверхневі | маш-год | 24,5 | | | | | | | | |
| | C1999-9001 C1999-9005 | <i>Матеріали</i> Енергоносії машин, врахованих в складі загальнопромислових витрат Електроенергія Мастильні матеріали Разом матеріалів | кВт-год кг | 13,965 0,245 | 2,00 48,78 | | 27,93 11,95 39,88 | | | | | |
| | | Разом прямі витрати по кошторису | | | | | 2413 | 430 | <u>72</u> 18 | | <u>8,99</u> 0,81 | |
| | | Разом будівельні роботи, грн. в тому числі: вартість матеріалів, виробів та конструкцій, грн. всього заробітна плата, грн. Загальнопромислові витрати, грн. трудомісткість в загальнопромислових витратах, люд.год. заробітна плата в загальнопромислових витратах, грн. Всього будівельні роботи, грн. | | | | | 2413 1769 448 338 1,17 94 2751 | | | | | |
| | | Всього по кошторису | | | | | 2751 | | | | | |
| | | Кошторисна трудомісткість, люд.год. Кошторисна заробітна плата, грн. | | | | | 10,97 542 | | | | | |

**Локальний кошторис на будівельні роботи № 2-1-3 з розрахунками одиничної вартості
на Влаштування монолітного перекриття самоущільнювальний (бетононасос)**

Основа:
креслення (специфікації) №

Кошторисна вартість 2,723 тис. грн.
Кошторисна трудомісткість 0,01001 тис.люд.-год.
Кошторисна заробітна плата 0,495 тис. грн.
Середній розряд робіт 3,4 розряд

Складений в поточних цінах станом на "12 лютого" 2017 р.

| № п/п | Обґрунтування (шифр норми) | Найменування робіт і витрат | Одиниця виміру | Кількість | Вартість одиниці, грн. | | Загальна вартість, грн. | | | Витрати труда робітників, люд.-год. | |
|-------|----------------------------|--|----------------|-----------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | Всього | експлуатації машин | Всього | заробітної плати | експлуатації машин | не зайнятих обслуговуванням машин | |
| | | | | | | | | | | в тому числі заробітної плати | в тому числі заробітної плати |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | ЕН6-45-14 | Приготування важкого бетону на щебені, клас В30 (самоущільнювальний) | 100м3 | 0,01015 | <u>190680,41</u> 12541,34 | <u>2933,68</u> 838,72 | 2065 | 127 | <u>30</u> 9 | <u>301,91</u> 45,417 | <u>3,06</u> 0,46 |
| | | Розрахунок одиничної вартості | | | | | ЕН6-45-14 | | | | |
| | | Заробітна плата | | | | | | | | | |
| | | Витрати труда робітників - будівельників | | 301,91 | | | | | | 41,54 | 12541,34 |
| | | Машини та механізми | | | | | | | | | |
| | СН203-99 варіант 1 | Автоаванажувачі, вантажопідйомність 2 т | | маш-год | 8,2 | <u>228,74</u> 24,93 | | | <u>1875,67</u> 204,43 | | |
| | СН211-811 варіант 1 | Бетонозмішувачі примусової дії пересувні, місткість 250 л | | маш-год | 32,1 | <u>32,96</u> 19,76 | | | <u>1058,02</u> 634,30 | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | | | | | <u>2933,68</u> 838,72 | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|--------------------------|---|--------------------------|--------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|-----|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-1325 варіант 1 | Портландцемент загальнобудівельного та спеціального призначення, ПЦ-І 500 | m | 34 | 2371,58 | | 80633,72 | | | | |
| | C111-1735 варіант 4 | Геокон | кв | 1700 | 4,37 | | 7429,00 | | | | |
| | C142-10-2 | Вода | m3 | 13 | 13,43 | | 174,59 | | | | |
| | C1421-9470 варіант 1 | Щебінь із природного каменю для будівельних робіт, фракція 5-20 мм, | m3 | 78 | 677,44 | | 52840,32 | | | | |
| | C1421-9552 | Пісок природний, збагачений | m3 | 48 | 347,87 | | 16697,76 | | | | |
| | C1546-15-П1 варіант 5 | вапняна мука | кв | 7000 | 2,49 | | 17430,00 | | | | |
| | | Разом матеріалів | | | | | 175205,39 | | | | |
| 2 | ЕН6-54-1 | Збирання і розбирання деревометалевої модульної опалубки для улаштування перекриттів товщиною, мм понад 150 | 100м3 | 0,01 | <u>30598,47</u> 25169,08 | <u>1349,99</u> 353,57 | 306 | 252 | <u>13</u> 4 | <u>488,72</u> 15,1317 | <u>4,89</u> 0,15 |
| | | <i>Р о з р а х у н о к</i> | <i>о д и н и ч н о ї</i> | | | | <i>в а р т о с т і</i> | | ЕН6-54-1 | | |
| | | <i>З а р о б і т н а</i> <i>п л а т а</i> | | | | | | | | | |
| | | Витрати труда робітників - будівельників Середній розряд робіт 4,0 | | 488,72 | | | | | | 51,5 | 25169,08 |
| | | <i>М а ш и н и</i> <i>т а</i> <i>м е х а н і з м и</i> | | | | | | | | | |
| | СН202-129 | Крани баштові, вантажопідйомність 8 т | маш-год | 9,89 | | <u>136,50</u> 35,75 | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | | | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-633 | Парафін нафтовий твердий П-3 | m | 0,0103 | 12227,11 | | 125,94 | | | | |
| | C111-1479 | Шуруп з напівкруглою голівкою, діаметр стрижня 3,5 мм, довжина 30 мм | m | 0,0024 | 22817,84 | | 54,76 | | | | |
| | C112-25 | Бруски обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 40-75 мм, III сорт | m3 | 0,083 | 2586,50 | | 214,68 | | | | |
| | C112-61 | Дошки обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 44 мм і більше, III сорт | m3 | 0,19 | 2284,31 | | 434,02 | | | | |
| | C112-258 варіант 5 | опалубка типу дока вартість оренди за м кв на добу (1 доба) | m2 | 500 | 6,50 | | 3250,00 | | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|------------------------|--|------------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|-----|--------------------------|-------------------------|---------------------|
| | | <i>Разом матеріалів</i> | | | | | 4079,40 | | | | |
| 3 | EH6-60-1 | <i>Укладання бетонної суміші в конструкції автобетононасосами. Перекриття безбалочні при площі між осями колон, м2, понад 10 до 20</i> | 100м3 | 0,01 | <u>4341,96</u> 1366,58 | <u>2974,44</u> 268,66 | 43 | 14 | <u>30</u> 3 | <u>27,48</u> 11,4958 | <u>0,27</u> 0,11 |
| | | <i>Розрахунок</i> | <i>одиничної</i> | <i>вартості</i> | | | EH6-60-1 | | | | |
| | | <i>Заробітна плата</i> | | 27,48 | | | | | | 49,73 | 1366,58 |
| | | <i>Витрати труда робітників - будівельників</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>Середній розряд робіт 3,7</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>Машини та механізми</i> | | | | | | | | | |
| | CH211-105 варіант 1 | <i>Автобетононасоси, продуктивність 65 м3/год</i> | маш-год | 4,58 | | <u>649,44</u> 58,66 | | | <u>2974,44</u> 268,66 | | |
| | | <i>Разом машин та механізмів</i> | | | | | | | <u>2974,44</u> 268,66 | | |
| | | <i>Машини, враховані в складі загальнопромислових витрат</i> | | | | | | | | | |
| | CH270-116 | <i>Вібратори поверхневі</i> | маш-год | 0,58 | | | | | | | |
| | | <i>Матеріали</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>Енергоносії машин, врахованих в складі загальнопромислових витрат</i> | | | | | | | | | |
| | C1999-9001 | <i>Електроенергія</i> | кВт-год | 0,3306 | 2,00 | | 0,66 | | | | |
| | C1999-9005 | <i>Мастильні матеріали</i> | кг | 0,0058 | 48,78 | | 0,28 | | | | |
| | | <i>Разом матеріалів</i> | | | | | 0,94 | | | | |
| | | <i>Разом прямі витрати по кошторису</i> | | | | | 2414 | 393 | <u>73</u> 16 | | <u>8,22</u> 0,72 |
| | | <i>Разом будівельні роботи, грн.</i> | | | | | 2414 | | | | |
| | | <i>в тому числі:</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>вартість матеріалів, виробів та конструкцій, грн.</i> | | | | | 1818 | | | | |
| | | <i>всього заробітна плата, грн.</i> | | | | | 409 | | | | |
| | | <i>Загальнопромислові витрати, грн.</i> | | | | | 309 | | | | |
| | | <i>трудомісткість в загальнопромислових витратах, люд.год.</i> | | | | | 1,07 | | | | |
| | | <i>заробітна плата в загальнопромислових витратах, грн.</i> | | | | | 86 | | | | |
| | | Всього будівельні роботи, грн. | | | | | 2723 | | | | |
| | | Всього по кошторису | | | | | 2723 | | | | |
| | | Кошторисна трудомісткість, люд.год. | | | | | 10,01 | | | | |
| | | Кошторисна заробітна плата, грн. | | | | | 495 | | | | |

**Локальний кошторис на будівельні роботи № 2-1-4 з розрахунками одиничної вартості
на Влаштування монолітного перекриття з бетону на основі ноаномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем (аналог)**

Основа:
креслення (специфікації) №

Кошторисна вартість 8,770 тис. грн.
Кошторисна трудомісткість 0,01097 тис.люд.-год.
Кошторисна заробітна плата 0,542 тис. грн.
Середній розряд робіт 3,4 розряд

Складений в поточних цінах станом на "12 лютого" 2017 р.

| № п/п | Обґрунтування (шифр норми) | Найменування робіт і витрат | Одиниця виміру | Кількість | Вартість одиниці, грн. | | Загальна вартість, грн. | | | Витрати труда робітників, люд.-год. | |
|-------|----------------------------|---|----------------|-----------|------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | Всього | експлуатації машин | Всього | заробітної плати | експлуатації машин | не зайнятих обслуговуванням машин | |
| | | | | | | | | | | заробітної плати | в тому числі заробітної плати |
| | | | | | | на одиницю | всього | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | ЕН6-45-14 | Приготування важкого бетону на щебені, клас В30 (новий) | 100м3 | 0,01015 | <u>789197,31</u> 12541,34 | <u>2933,68</u> 838,72 | 8010 | 127 | <u>30</u> 9 | <u>301,91</u> 45,417 | <u>3,06</u> 0,46 |
| | | <i>Розрахунок одиничної вартості</i> | | | | | ЕН6-45-14 | | | | |
| | | <i>Заробітна плата</i> | | 301,91 | | | | | | 41,54 | 12541,34 |
| | | <i>Витрати труда робітників - будівельників</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>Середній розряд робіт 2,0</i> | | | | | | | | | |
| | | <i>Машини та механізми</i> | | | | | | | | | |
| | СН203-99 варіант 1 | Автонавантажувачі, вантажопідйомність 2 т | маш-год | 8,2 | <u>228,74</u> | | | | <u>1875,67</u> | | |
| | СН211-811 варіант 1 | Бетонозмішувачі примусової дії пересувні, місткість 250 л | маш-год | 32,1 | <u>24,93</u> | | | | <u>204,43</u> | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | <u>32,96</u> | | | | <u>1058,02</u> | | |
| | | | | | <u>19,76</u> | | | | <u>634,30</u> | | |
| | | | | | | | | | <u>2933,68</u> | | |
| | | | | | | | | | <u>838,72</u> | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|-------------------------|---|--|--------|-----------------------------|--------------------------|------------------|-----|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-1325 варіант 1 | Портландцемент загальнобудівельного та спеціального призначення, ПЦ-І 500 | m | 34 | 2371,58 | | 80633,72 | | | | |
| | C142-10-2 | Вода | m3 | 11,5 | 13,43 | | 154,45 | | | | |
| | C1421-9470 варіант 1 | Щебінь із природного каменю для будівельних робіт, фракція 5-20 мм, | m3 | 85 | 677,44 | | 57582,40 | | | | |
| | C1421-9552 | Пісок природний, збагачений | m3 | 49 | 347,87 | | 17045,63 | | | | |
| | C1632-110 варіант 2 | Суперпластифікатор PCE | кг | 315 | 26,67 | | 8401,05 | | | | |
| | | Намодифікатор (багатошарові нанотрубки) | кг | 6,8 | 90000 | | 612000,00 | | | | |
| | | Разом матеріалів | | | | | 775817,25 | | | | |
| 2 | ЕН6-54-1 | Збирання і розбирання деревометалевої модульної опалубки для улаштування перекриттів товщиною, мм понад 150 | 100м3 | 0,01 | <u>34166,15</u> 25169,08 | <u>1349,99</u> 353,57 | 342 | 252 | <u>13</u> 4 | <u>488,72</u> 15,1317 | <u>4,89</u> 0,15 |
| | | <i>Р о з р а х у н о к</i> | <i>о д и н и ч н о ї в а р т о с т і</i> | | | | ЕНД6-54-1 | | | | |
| | | <i>З а р о б і т н а п л а т а</i> | | | | | | | | | |
| | | Витрати труда робітників - будівельників Середній розряд робіт 4,0 | | 488,72 | | | | | | 45,5 | 22236,76 |
| | | <i>М а ш и н и т а м е х а н і з м и</i> | | | | | | | | | |
| | СН202-129 | Крани баштові, вантажопідйомність 8 т | маш-год | 9,89 | | <u>136,50</u> 35,75 | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | Разом машин та механізмів | | | | | | | <u>1349,99</u> 353,57 | | |
| | | <i>М а т е р і а л и</i> | | | | | | | | | |
| | C111-633 | Парафін нафтовий твердий П-3 | m | 0,0103 | 12227,11 | | 125,94 | | | | |
| | C111-1479 | Шурупи з напівкруглою голівкою, діаметр стрижня 3,5 мм, довжина 30 мм | m | 0,0024 | 22817,84 | | 54,76 | | | | |
| | C112-25 | Бруски обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 40-75 мм, III сорт | m3 | 0,083 | 2586,50 | | 214,68 | | | | |
| | C112-61 | Дошки обрізні з хвойних порід, довжина 4-6, 5 м, ширина 75-150 мм, товщина 44 мм і більше, III сорт | m3 | 0,19 | 2284,31 | | 434,02 | | | | |
| | C112-258 варіант 2 | опалубка типу дока вартість оренди за м кв на добу (3 доби) | m2 | 1500 | 6,50 | | 9750,00 | | | | |
| | | Разом матеріалів | | | | | 10579,40 | | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|--------------------------|--|------------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|--|-----|--|-------------------------|---------------------|
| 3 | ЕН6-59-2 | Укладання бетонної суміші в конструкції бетононасосами. Перекриття безбалочні при площі між осями колон, м2, понад 10 до 20 | 100м3 | 0,01 | <u>7986,41</u> 5063,42 | <u>2883,11</u> 530,06 | 80 | 51 | <u>29</u> 5 | <u>104,25</u> 20,088 | <u>1,04</u> 0,2 |
| | | <i>Розрахунок</i> | <i>одиничної</i> | <i>вартості</i> | ЕН6-59-2 | | | | | | |
| | | <i>Заробітна плата</i> Витрати труда робітників - будівельників Середній розряд робіт 3,5 | | 104,25 | | | | | | 48,57 | 5063,42 |
| | СН211-201 варіант 3 | <i>Машина та механізми</i> Бетононасоси при роботі на будівництві тунелів, подача 10 м3/год [пересувні] Разом машин та механізмів | маш-год | 16,2 | | <u>177,97</u> 32,72 | | | <u>2883,11</u> 530,06 <u>2883,11</u> 530,06 | | |
| | СН270-116 | <i>Машина, враховані в складі загальнопромислових витрат</i> Вібратори поверхневі | маш-год | 24,5 | | | | | | | |
| | С1999-9001 С1999-9005 | <i>Матеріали</i> Енергоносії машин, врахованих в складі загальнопромислових витрат Електроенергія Мастильні матеріали Разом матеріалів | кВт-год кг | 13,965 0,245 | 2,00 48,78 | | 27,93 11,95 39,88 | | | | |
| | | Разом прямі витрати по кошторису | | | | | 8432 | 430 | <u>72</u> 18 | | <u>8,99</u> 0,81 |
| | | Разом будівельні роботи, грн. в тому числі: вартість матеріалів, виробів та конструкцій, грн. всього заробітна плата, грн. Загальнопромислові витрати, грн. трудомісткість в загальнопромислових витратах, люд.год. заробітна плата в загальнопромислових витратах, грн. | | | | | 8432 1769 448 338 1,17 94 | | | | |
| | | Всього будівельні роботи, грн. | | | | | 8770 | | | | |
| | | Всього по кошторису | | | | | 8770 | | | | |
| | | Кошторисна трудомісткість, люд.год. | | | | | 10,97 | | | | |
| | | Кошторисна заробітна плата, грн. | | | | | 542 | | | | |



РОЗРАХУНОК

економічної ефективності від впровадження дослідної партії бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем

Виявлення, призначення та область застосування нової техніки.

Запропонована технологія базується на використанні наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем на основі портландцементу ПЦ І-500Р-Н з полідисперсними мінеральними добавками та суперпластифікатором полікарбоксилатного типу. Застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем забезпечує регламентовану легковкладальність бетонних сумішей на їх основі, в результаті чого підвищується продуктивність праці, суттєво скорочуються терміни та покращується якість будівництва.

Область застосування даної технології поширюється на монолітне та каркасно-монолітне будівництво, а також спеціальні високоміцні бетони різного функціонального призначення.

Вибір базового варіанту.

В якості базового варіанту прийнята технологія вкладання бетонної суміші, на основі портландцементу ПЦ І-500-Н ПрАТ "Івано-Франківськцемент", модифікованої пластифікатором на основі лігносульфонатів, з віброущільненням та подачею її на об'єкт бетононасосом.

Розрахунок економічного ефекту.

Розрахунок вартісних показників виготовлення, вкладання бетонних сумішей проводили за допомогою програмного комплексу АВК-5.

Оцінка економічної ефективності використання наномодифікованих

надшвидкотверднучих систем при виготовленні і вкладанні високорухливих бетонних сумішей проводили з врахуванням вартості матеріалів, зниження трудомісткості виконання робіт та затрат на експлуатацію обладнання і використання інвентарю (табл. 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 на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем

| № | 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 С25/30 | 1869 | 86 | 160 734 | 2031 | 86 | 174 666 |
| 2 | Роботи по вкладанню бетону монолітного перекриття | 100 | 76 | 7 600 | 80 | 76 | 6 080 |
| | Збирання і розбирання деревометалевої модульної опалубки для улаштування перекриттів товщиною понад 150 мм | 598 | 76 | 45 448 | 342 | 76 | 25 966 |
| | Всього по кошторису для перекриття | 2919 | 76 | 221 844 | 2754 | 76 | 209 304 |
| 3 | Роботи по вкладанню бетону вертикальних монолітних конструкцій (стіни, колони) | 203 | 10 | 2030 | 180 | 10 | 2 030 |
| | Збирання і розбирання деревометалевої модульної опалубки для улаштування вертикальних конструкцій | 1096 | 10 | 10 960 | 842 | 10 | 8 420 |
| | Всього по кошторису для вертикальних конструкцій | 3859 | 10 | 38 590 | 3652 | 10 | 36 520 |
| 4 | Сумарна кошторисна вартість будівельних робіт | - | 86 | 260 434 | - | 47,8 | 245 824 |

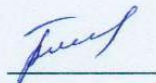
Економічний ефект на 1 м³ бетону горизонтальних конструкцій $E_1 = 2919 - 2754 = 165$ грн.
 Економічний ефект на 1 м³ бетону вертикальних конструкцій $E_2 = 3859 - 3652 = 207$ грн.
 Загальний економічний ефект $E_{\text{заг}} = 260\,434 - 245\,824 = 14\,610$ грн.

На основі ринкових цін, витрат основних компонентів, трудомісткості вкладання бетону проведено розрахунок статей витрат та собівартості 1 м³ товарного бетону, витрат на вкладання монолітних конструкцій одного поверху (86 м³ товарного бетону на основі ПЦ I-500P-N та бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем) з визначенням економічного ефекту бетонування 1 м³ горизонтальних та вертикальних конструкцій відповідно $E_1 = 165$ грн. та $E_2 = 207$ грн. і загального ефекту $E_{\text{заг}} = 14,61$ тис. грн.

Отже, використання надшвидкотверднучих цементуючих систем з комплексними полімінеральними наномодифікаторами для монолітного будівництва забезпечує необхідну рухливість бетонної суміші, прискорену кінетику набору ранньої міцності бетону. Економічний ефект від впровадження розробки досягається за рахунок зменшення трудомісткості та витрат, пов'язаних з обслуговуванням опалубки, і при бетонуванні 1 поверху становить – 14,61 тис. грн. в цінах на I квартал 2018 р.

Розрахунок підписали

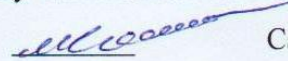
від ТзОВ «ТВД»
виконроб



Боднар М.І.

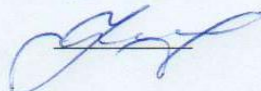
від Національного університету «Львівська політехніка»

д.т.н., професор

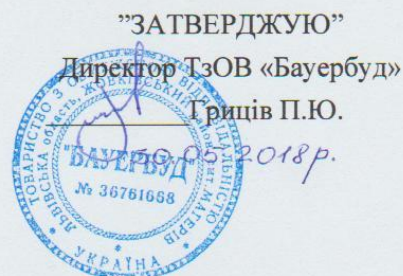


Саницький М.А.

к.т.н., докторант



Марушак У.Д.



РОЗРАХУНОК

економічної ефективності від впровадження дослідної партії
самоущільнювального дисперсно-армованого бетону на основі
наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій

Виявлення, призначення та область застосування нової техніки.

Запропонована технологія бетонування промислової підлоги базується на використанні самоущільнювальних дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій, які характеризуються високою рухливістю, однорідністю, ранньою та проектною міцністю, а також стійкістю до ударних навантажень. Застосування наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій дозволяє зменшити витрати на вкладання та обробку поверхні промислової підлоги, при цьому суттєво підвищується продуктивність праці, скорочуються терміни бетонування та введення покриття в експлуатацію.

Як базовий варіант прийнята технологія вкладання бетонної суміші на основі портландцементу ПЦ І-500-Н ПрАТ "Івано-Франківськцемент", золи-винесення та з використанням суперпластифікатора полікарбоксилатного типу при подачі суміші бетононасосом.

Новий варіант передбачає використання наномодифікованих надшвидкотверднучих цементних композицій для виготовлення самоущільнювальної бетонної суміші, що забезпечує збільшення рухливості бетонної суміші (діаметр розливання конуса 680-700 мм), досягнення необхідних темпів набору міцності ($f_{cm2}/f_{cm28}=0,59$) та проектною міцності для класу С35/45, що дозволяє знизити витрати на вкладання суміші, зменшити трудомісткість бетонних робіт, а також виключити проведення додаткової технологічної операції з влаштування зміцнюючого верхнього шару промислового бетонного покриття.

Розрахунок економічного ефекту

Розрахунок вартісних показників виготовлення, вкладання бетонних сумішей проводили за допомогою програмного комплексу АВК-5.

Оцінка економічної ефективності використання наномодифікованих надшвидкотверднучих систем при виготовленні і вкладанні високорухливих бетонних сумішей проводилась з врахуванням вартості матеріалів, зниження трудомісткості виконання робіт (табл. 1).

$$E = (C_1 - C_2) * A,$$

де E - економічний ефект від впровадження нової технології;

C₁ і C₂ - 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 на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих систем

| № | Найменування показника | Вартість базового складу | | | Вартість модифікованого складу | | |
|---|---|-------------------------------|-------------|---------------|--------------------------------|-------------|---------------|
| | | на одиницю | На 1 поверх | | на одиницю | На 1 поверх | |
| | | | Обсяг | Вартість, грн | | Обсяг | Вартість, грн |
| 1 | Улаштування ущільнених трамбівками підстиляючих щобеневих шарів | 630,84 грн./м ³ | 700 | 441588 | 630,84 грн./м ³ | 700 | 441588 |
| 2 | Приготування, доставка та укладання важкого бетону на | 1954 грн./м ³ | 300 | 586200 | 1976 грн./м ³ | 300 | 593400 |
| 3 | Улаштування підстиляючих бетонних шарів | 115,73 грн./м ³ | 300 | 34720 | 115,73 грн./м ³ | 300 | 34720 |
| 4 | Залізнення цементних покриттів | 4,95 грн./м ² | 3000 | 14862 | - | - | - |
| 5 | Шліфування бетонних або металоцементних покриттів | 19,24 грн./м ² | 3000 | 57718 | - | - | - |
| 6 | Прямі витрати по кошторису на 300 м ³ бетону | | | 1135088 | | | 1069708 |
| 7 | Сумарна кошторисна вартість будівельних робіт 300 м ³ бетону | | | 1341447 | | | 1264181 |
| Загальний економічний ефект E _{заг} =1341447-1264181=77266грн. | | | | | | | |

На основі ринкових цін та витрат основних компонентів, трудомісткості вкладання бетону, а також обробки поверхні підлоги наведено розрахунок статей витрат та собівартості 1 м³бетону, витрат на влаштування промислової підлоги з на високорухливого бетону на основі ПЦ І-500Р-Н та самоущільнювального дисперсно-армованого бетону на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементних систем з визначенням загального економічного ефекту $E_{\text{зар}}=74,266$ тис. грн.

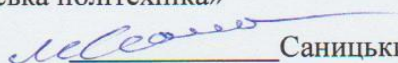
Розрахунок підписали

Від ТзОВ «Баєрбуд»
Виконроб



Гнатишин І.П.

від Національного університету «Львівська політехніка»
д.т.н., професор



Саницький М.А.

к.т.н., докторант



Марущак У.Д.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор
з науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи докторанта кафедри будівельного виробництва Марушак Уляни Дмитрівни на тему: **“Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні 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 Марушак У.Д. 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 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів», використовуються результати дисертаційної роботи щодо принципів побудови наномодифікованих швидкотверднучих високофункціональних бетонів та високоміцних дисперсно-армованих композитів з покращеними експлуатаційними характеристиками;

- в курсі «Фізична хімія та хімія силікатів» (розділ «Дисперсні системи»), що викладається для студентів напряму 6.060101 «Будівництво», використовуються результати дисертаційної роботи щодо критеріїв керування стійкістю мікрогетерогенних дисперсних систем, а також оновлена лабораторна робота «Визначення в'язкості суспензій»;

- в курсі «Матеріали будівельної хімії», що викладається для студентів напряму 6.060101 «Будівництво», оновлена лабораторна робота щодо визначення ефективності добавок пластифікуючої групи, виконання якої базується на використанні результатів дисертаційної роботи;

- в курсі «Енерго- та ресурсощадні технології у будівництві» (розділ «Ресурсощадні технології при виробництві бетону»), що викладається для студентів напряму 6.060101 «Будівництво», використовуються результати дисертаційної роботи щодо технологічних та економічних переваг

використання наномодифікованих високофункціональних бетонів у будівництві.

Результати досліджень, викладені в дисертаційній роботі Марущак У.Д., використовуються при виконанні магістерських робіт студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» спеціалізації «Технології будівельних конструкцій, виробів та матеріалів» та підготовці аспірантів за спеціальністю 05.23.05 - Будівельні матеріали та вироби.

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.