

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Гев'юк Ірина Миколаївна

УДК 666.942.32:666.9.035

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

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті „Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Саницький Мирослав Андрійович,
Національний університет „Львівська політехніка”,
завідувач кафедри будівельного виробництва

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

кандидат технічних наук, доцент
Житковський Вадим Володимирович,
Національний університет водного господарства та
природокористування МОН України, доцент кафедри
технології будівельних виробів і матеріалознавства

Захист відбудеться “15” червня 2018 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.17 Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Карпінського, 6, навчальний корпус II, ауд. 212.

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

Автореферат розісланий “11” травня 2018 р.

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



П.Ф. Холод

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

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

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

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз відомих інформаційних джерел щодо впливу цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ) на технічні, екологічні та економічні характеристики композиційних портландцементів та процеси структуроутворення при твердненні модифікованих бетонів;
- дослідити гранулометричний склад основних складників композиційних портландцементів та провести комплексну оцінку їх дисперсності, що базується на визначенні величини їх міжфазної поверхневої енергії;
- визначити критерії впливу поверхневої та гідравлічної активності ЦЗМ на технологічні та механічні властивості композиційних портландцементів;
- оптимізувати головні складники композиційних портландцементів типу СЕМ II/В-М для досягнення високої ранньої міцності з використанням методу математичного планування експерименту;
- дослідити будівельно-технічні властивості четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та встановити фізико-хімічні особливості процесів їх структуроутворення;
- дослідити основні показники технологічності, конструктивності та призначення модифікованих бетонів на основі четвертинних мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю;
- здійснити промисловий випуск мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та впровадження модифікованих бетонів на їх основі, а також надати техніко-економічне обґрунтування їх ефективності.

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

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

Методи досліджень. Виконання експериментальних результатів проведено із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема лазерної гранулометрії, рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії та ін. Визначення фізичних, фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі проведено згідно діючим нормативним документам і загальноприйнятим методикам. Оптимізацію мультимодальних композиційних портландцементів проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів:

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання мультимодальних четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ II/В-М (клінкер-фактор - 65%) за рахунок оптимізації речовинного та гранулометричного складів клінкеру дрібнокристалічної структури та високодисперсних цементозаміщуючих

матеріалів різного генезису з урахуванням особливостей розподілу розмірів частинок та їх поверхневої енергії;

- вперше отримано залежності бімодального диференційного розподілу основних складників композиційних портландцементів як за об'ємом, так і за питомою поверхнею та показано, що саме тонкі фракції з підвищеною поверхневою енергією розміром менше 4...6 мкм, вміст яких, як правило, не перевищує 25%, вносять основний вклад у розвиток питомої поверхні цементуючої системи, визначають прискорення пуцоланової реакції в неклінкерній частині та синтез міцності цементного каменю в ранній період тверднення;
- отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та фізико-технічних показників мультимодальних четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі, що кількісно характеризують комплексну синергетичну дію високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів з бімодальною реакційно-хімічною поверхневою активністю та полікарбонатних суперпластифікаторів у механізмі зростання їх ранньої та стандартної міцностей;
- подальший розвиток отримало розроблення наукових засад проектування модифікованих бетонів з оптимізованими властивостями на основі мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю за критеріями легковкладальності, стандартної та ранньої міцностей, довговічності з врахуванням економічних та екологічних аспектів.

Практичне значення одержаних результатів:

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

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

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

Усі наукові результати дослідження дисертаційної роботи отримані автором особисто. В роботах, які опубліковані у співавторстві, автору належить: [1, 12] – дослідження впливу дисперсності вапняку на реологічні та фізико-механічні властивості композиційних портландцементів; [2] – визначення хімічного та гранулометричного складів ЦЗМ для четвертинних композиційних портландцементів; [3, 11] – дослідження фізико-механічних властивостей композиційних портландцементів; [4] – дослідження технологічних і міцнісних характеристик модифікованого бетону методом математичного планування експерименту; [5, 13] – дослідження впливу пластифікаторів на фізико-механічні властивості композиційних цементів з карбонатними наповнювачами; [6, 16] – визначення гранулометричного складу та пуцоланової активності природного цеоліту; [7] – патентний пошук, розроблення складів композиційних портландцементів; [8, 15] – оптимізація ЦЗМ у складі четвертинних композиційних портландцементів; [9, 14] – дослідження впливу ЦЗМ на показники якості модифікованих бетонних сумішей.

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

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 наукових праць, з них 7 статей у наукових фахових виданнях України, 3 – у виданнях, що включені до

міжнародних наукометричних баз даних (Scopus, Index Copernicus, Baz Tech, РИНЦ), 6 публікацій у матеріалах вітчизняних і міжнародних конференцій.

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

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, зазначено найбільш важливі положення, що отримані автором і мають наукову новизну та практичну цінність.

У першому розділі виконано аналітичний огляд стану наукової проблеми на підставі аналізу літературних джерел і визначено теоретичні передумови досліджень.

Аналіз проблеми зниження емісії CO₂ в цементній промисловості для реалізації стратегії низьковуглецевого розвитку в Україні обумовлює необхідність розширення використання композиційних портландцементів з пониженим клінкер-фактором. Такі цемента характеризуються пониженою енергоємністю, крім цього при їх використанні забезпечуються такі технічні переваги як більш низька теплота гідратації та підвищена корозійна стійкість бетону. Разом з тим, при переході до портландцементів типу II необхідно враховувати, що основним фактором, який обмежує вміст мінеральних добавок у їх складі є гранично допустиме зниження міцності бетонів у ранні терміни тверднення.

Дослідженнями вітчизняних та зарубіжних вчених (Л.Й. Дворкін, В.І. Гоц, П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницький, Х.С. Соболев, А. Гарбацік, З. Гергічич, Х. Людвіг, Г.І. Овчаренко, Х. Тейлор, С. Хладзинські, М. Шнайдер) показано, що проектування складу композиційних портландцементів передбачає оптимальне комбінування клінкеру, активних мінеральних добавок та наповнювачів для одержання в кінцевому результаті в'язучого з необхідними фізико-механічними показниками. Покращення експлуатаційних властивостей бетонів поліфункціонального призначення в значній мірі досягається за рахунок використання модифікаторів і мікронаповнювачів (Ю.М. Баженов, В.Г. Батраков, І.В. Барабаш, В.М. Вировой, С.В. Коваль, А. Невіль, А.А. Плугін, С.Й. Солодкий, В.П. Сопов, С.М. Толмачев, О.В. Ушеров-Маршак, Л.О. Шейніч, В. Курдовські, Я. Малолепши, Й. Ясічак, Й. Штарк).

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

42,5R (ПЦ П/Б-К-500Р-Н) та пониженим до 65% клінкер-фактором. При їх виробництві забезпечується суттєва економія паливно-енергетичних ресурсів із зниженням викидів CO_2 , так як енергетичні затрати на помел цементу (40 кВт·год/т = 144 МДж/т) значно менші порівняно з питомою витратою теплоти на випал клінкеру (3200 МДж/т клінкеру).

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

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

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

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних матеріалів, описані основні методики досліджень, використані в роботі.

Для проведення досліджень використано портландцементний клінкер ПрАТ "Івано-Франківськцемент" нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 60,42; C_2S – 13,62; C_3A – 7,06; C_4AF – 12,32; вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2O_e складає 0,8 мас. %). Портландцементний клінкер характеризується підвищеною кінетикою набору ранньої міцності та активністю (52-54 МПа), так як в результаті спікання суміші на основі мергелів алітова фаза утворюється у вигляді переважної кількості дрібних кристалів розміром 15-20 мкм з тонкорозподіленою матрицею клінкерних фаз C_3A і C_4AF , що створює можливість одержання на основі даного клінкеру цілого ряду портландцементів з високою ранньою міцністю. При проведенні експериментів також використовувались чистоклінкерний портландцемент ПЦ І-500Р-Н та шлаковмісні портландцементи ПЦ П/А-Ш-500Р-Н, ПЦ П/А-Ш-400Р-Н, ПЦ П/Б-Ш-400Р-Н.

В якості цементозаміщуючих матеріалів використано гранульований доменний шлак (ГДШ) Криворізького гірничо-металургійного комбінату "ArcelorMittal Кривий Ріг" (вміст CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 – 92-96 мас. %), цеоліти Сокиринського родовища (вміст активного SiO_2 – 70-75 %), зола-винесення Бурштинської ТЕС, а також вапняк Дубівецького родовища з вмістом CaCO_3 - 95 мас. %.

Для виготовлення бетонів використовували піски Рогатинського, Побережжя родовищ Івано-Франківської обл. та Жовківського родовища Львівської обл., гранітний щебінь Віровського родовища фракції 5-20 мм. Для покращення властивостей бетонних сумішей та бетонів використано пластифікатори на основі лігносульфонатів технічних, суперпластифікатор полікарбоксилатного типу (PCE) MasterGlenium ACE 430 (BASF), прискорювач тверднення на основі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ MasterPozzolit 501 (BASF) та ін.

Дослідження тонини помелу ЦЗМ і портландцементів проводили ситовим аналізом та визначенням питомої поверхні на приладі Блейна згідно з ДСТУ Б.В.2.7-188:2009. Розподілення частинок за розмірами визначали за допомогою лазерного аналізатора Mastersizer 3000. Хімічний склад досліджуваних матеріалів досліджували з використанням рентгеноспектрметра ARL 9800 XP.

Вивчення фазового складу ЦЗМ та продуктів гідратації портландцементів виконано з використанням рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрах ДРОН-3 та PANalytical X'Pert Pro з детектором X'celerator в діапазоні 2θ від 5° до 70° (крок 0.033° , час / крок 50 с). Диференційно-термічний аналіз основних складників і портландцементів проведено на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Ердеї. Мікроструктуру ЦЗМ і мультимодальних композиційних портландцементів досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопу REM 106И з системою енергодисперсійного аналізу.

Фізико-механічні властивості змішаних і мультимодальних композиційних портландцементів визначали згідно з ДСТУ Б.В. 2.7-185:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-186:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-187:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-188:2009 та ДСТУ Б EN 196-1:2015, ДСТУ Б EN 196-3:2015, ДСТУ Б EN 196-6:2015, що включали визначення нормальної густоти, термінів тужавлення, рівномірності зміни об'єму, водовідділення, міцності на згин і стиск, тонини помелу. Оптимізацію складів мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проводили за допомогою методів експериментально-статистичного моделювання.

Легковкладальність бетонних сумішей визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-114-2002, міцність бетонів – згідно з ДСТУ Б В.2.7-214:2009, призмову міцність, модуль пружності і коефіцієнт Пуассона – ДСТУ Б В.2.7-217:2009, водопоглинання та пористість – ДСТУ Б В.2.7-170:2008, морозостійкість – ДСТУ Б В.2.7-49-96, корозійну стійкість – ДСТУ ГОСТ 27677-2011.

У третьому розділі наведено результати дослідження цементозаміщуючих матеріалів різного генезису та розроблення мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю.

Для розроблення композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю проведено комплексну оцінку дисперсності мінеральних компонентів, що базується на визначенні питомої поверхні, гранулометричного складу частинок та величини їх міжфазної поверхні. Як видно з табл. 1, об'ємний середній діаметр $D[4;3]$ для ПЦ І-500Р відповідає 24,8 мкм, а для ЦЗМ змінюється – від 28,6 до 71,9 мкм. Максимум середнього діаметра $D[3;2]$ по розподілу питомої поверхні для ПЦ І-500Р-Н становить 5,21 мкм, а для ЦЗМ – від 4,62 до 6,55 мкм. Слід відзначити, що тонкомелені цеоліт і вапняк характеризуються бімодальним розподілом частинок за об'ємом, при цьому для цеоліту кількість тонкої фракції в межах 0,3...10,0 мкм

складає 39 об.%, а для тонкої фракції (0,9...10,0 мкм) вапняку – 32 об.%. Для ПЦ I-500P та ГДШ проявляються ультрадисперсні фракції 0,15...1,0 мкм та 0,3...1,0 мкм із вмістом 5,85 та 2,91 об.%.
 Таблица 1 – Питома поверхня та гранулометричний склад основних складників

Матеріал	$S_{\text{пит.}}$ м ² /кг	$\varnothing < 5$ мкм, %	$\varnothing < 10$ мкм, %	$\varnothing < 20$ мкм, %	$\varnothing < 60$ мкм, %	D[3;2] мкм	D[4;3] мкм	$D_v(10)$ мкм	$D_v(50)$ мкм	$D_v(90)$ мкм
ПЦ I-500P	336	21,86	37,46	60,41	97,52	5,21	24,8	2,76	18,1	56,5
ГДШ	400	22,96	40,86	56,91	85,78	6,55	30,7	2,62	16,2	81,3
Цеоліт	1200	23,47	38,75	58,76	87,92	5,22	28,6	1,93	15,6	66,6
Вапняк	1020	22,17	32,23	41,30	60,10	4,62	71,9	1,81	38,5	180,0

Для визначення ступеня додаткової активної поверхні розділу фаз мінеральних компонентів розраховано диференційний коефіцієнт поверхневої активності K_{isa} , що визначається добутком коефіцієнту поверхневої активності частинок (відношення площі поверхні частинок до їх об'єму) на вміст кожної фракції матеріалу. Як видно з рис. 1, для ПЦ I-500P та ГДШ спостерігається бімодальний розподіл по питомій поверхні, тоді як для цеоліту та вапняку суттєво переважає вплив тонкої фракції на питому поверхню, а грубої – незначний. Тому по питомій поверхні в більшій мірі проявляється мономодальний розподіл.

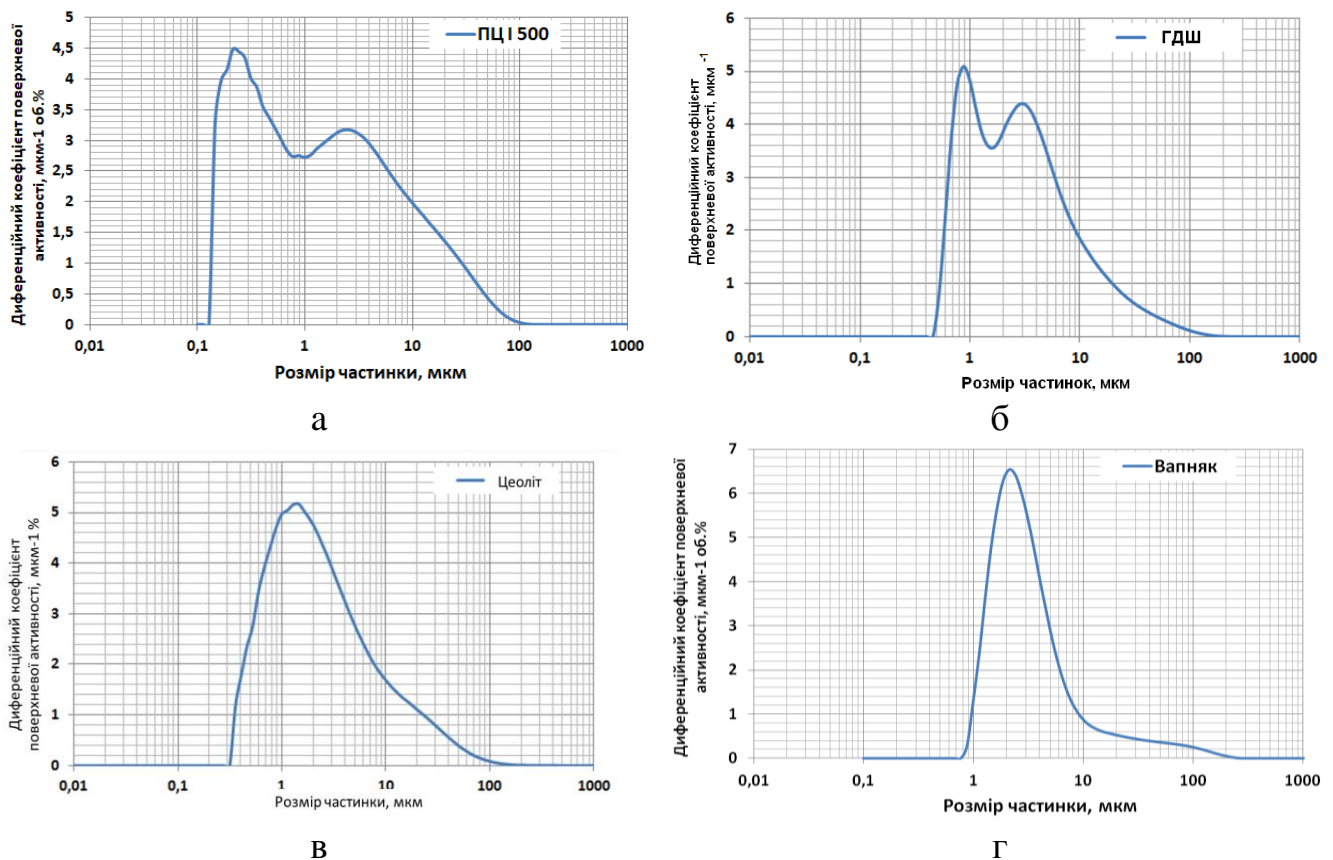


Рисунок 1 – Диференційний розподіл частинок за питомою поверхнею ПЦ I-500 (а), ГДШ (б), цеоліту (в) та вапняку (г)

Для ПЦ І-500Р вміст ультрадисперсної фракції до 1 мкм складає всього 5,85%, максимум поверхневої активності ($K_{isa}=4,5$ мкм⁻¹·об.%) припадає на частинки розміром 0,32 мкм; для ГДШ вміст тонкої фракції ($\emptyset \leq 1,5$ мкм) – всього 4,65%, при цьому максимум $K_{isa}=5,1$ мкм⁻¹·об.% відповідає частинкам розміром 0,9 мкм. Ультрадисперсний цеоліт характеризується максимумом $K_{isa}=5,32$ мкм⁻¹·об.% з частинками розміром 1,5 мкм; для фракції 5...10 мкм цей коефіцієнт понижується в 2...3 рази, а при подальшому зростанні розміру частинок зменшується на порядок, незважаючи на те, що об'ємний середній діаметр $D[4;3]$ для цеоліту складає 28,6 мкм. Для вапняку максимум $K_{isa}=5,93$ мкм⁻¹·об.% досягається при 2 мкм, об'ємний середній діаметр $D[4;3]=71,9$ мкм, при цьому вміст грубої фракції ($\emptyset \geq 10$ мкм) складає 65 об.%, а значення $K_{isa}=0,8$ мкм⁻¹·об.%, тобто вклад цієї фракції в питому поверхню не перевищує 7%. Отже, в процесах раннього структуроутворення саме тонкі фракції розміром менше 5 мкм, вміст яких складає 22...25 об.%, вносять основний вклад у розвиток питомої поверхні цементуючої системи та визначають кінетику набору ранньої міцності цементів.

Тим самим підтверджується теза, що реакційно-хімічна активність ЦЗМ повинна відповідати високому рівню їх вільної поверхневої енергії. Фракції ЦЗМ із вищою реакційно-хімічною активністю більшою мірою сприяють підвищенню ранньої міцності порівняно з фракціями складників нижчої активності. Використання ЦЗМ з питомою поверхнею, більшою від цементу, призводить до зростання поверхні всієї системи з відповідним збільшенням об'єму фізично зв'язаної води в суміші, що сприяє покращенню її реологічних властивостей та ущільненню цементного каменю. Частинки наноструктурного рівня з високою поверхневою енергією ще більш істотно впливають на синтез ранньої міцності цементуючих систем.

Результати досліджень пуцоланової активності цементозаміщуючих матеріалів (ГДШ, цеоліт, зола-винесення) за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ свідчать, що через 28 діб для ультрадисперсного цеоліту з розміром зерен до 50 мкм ($S_{\text{пит}}=1200$ м²/кг) проявляється найвища активність (187 мг/г), що перевищує показник для високодисперсного цеоліту з розмірами зерен до 115 мкм ($S_{\text{пит}}=600$ м²/кг) в 1,5 рази, відповідно для ГДШ ($S_{\text{пит}}=400$ м²/кг) та золи-винесення ($S_{\text{пит}}=330$ м²/кг) поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зменшується в 2,7 та 7,0 разів. Через 2 доби поглинання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для ультра- та високодисперсного цеоліту і ГДШ складає 28; 16 і 8 мг/г відповідно. Характерно, що для фракції ГДШ до 50 мкм активність за поглинанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на рівні 28 мг/г досягається лише через 7...8 діб. Це свідчить що саме тонка фракція цеоліту відіграє найсуттєвішу роль в процесах раннього структуроутворення. Коефіцієнт пуцоланової активності ультрадисперсного цеоліту, випробуваного згідно з EN 450-1:2009, становить 1,05. Згідно з ASTM C593-06 для цеоліту показник міцності є найвищий і складає 5 МПа ($R_c \geq 4,15$ МПа), тоді як для золи винесення – 4,6 МПа. Границя міцності на стиск розчину на основі ультрадисперсного цеоліту перевищує нормативне значення в 3 рази і складає 7,6 МПа ($R_c \geq 2,5$ МПа). Високі показники пуцоланової активності цеоліту забезпечують інтенсивне зв'язування кальцію гідроксиду в низькоосновні гідросилікати, гідросульфалюмінати та гідроалюмінати кальцію.

Тип та кількість цементозаміщуючих матеріалів в значній мірі визначає водопотребу та водовідділення портландцементів. Так, водопотреба для ГДШ та золи-винесення становить відповідно 19 та 27%, для вапняку – 24%. В той же час, ультрадисперсний цеоліт характеризується підвищеною водопотребою (55%). З іншої сторони, ГДШ, вапняк та зола-винесення мають високе водовідділення (відповідно 45,5; 36,5 та 39,0%). Найнижчим показником водовідділення ($K_{06}=2,0\%$) характеризується природний цеоліт, при цьому суспензія з добавкою цеоліту є найбільш стабільною: через 2 год показник водовідділення не змінюється. Технологічна оптимізація за рахунок комбінування мінеральних добавок ГДШ, цеоліту та вапняку з різною поверхневою енергією сприяє стабілізації суміші до розшарування, що дозволяє керувати процесами раннього структуроутворення та в значній мірі забезпечує необхідні реологічні та механічні властивості композиційних портландцементів.

На властивості композиційних портландцементів також має суттєвий вплив розмелоздатність основних компонентів. Так, для ГДШ та клінкеру коефіцієнт розмелоздатності, що виражає приріст питомої поверхні при розмелюванні, складає відповідно 10...12 та 15...20 $\text{см}^2/(\text{г}\cdot\text{с})$, тоді як для цеоліту та вапняку – відповідно 55...65 та 95...110 $\text{см}^2/(\text{г}\cdot\text{с})$. Тому при сумісному помелі цементу м'які матеріали концентруються в дрібній фракції, а клінкер та ГДШ – у грубішій фракції. Найдрібніші частинки вапняку можуть діяти як центри кристалізації для формування первинних продуктів гідратації і таким чином викликають приріст міцності портландцементів на ранніх стадіях тверднення. Разом з тим, у дрібній фракції частка клінкеру та ГДШ є низькою, що може сповільнити наростання ранньої міцності цементу. Введення в процесі помелу додатково цеоліту до портландцементного клінкеру з доменним гранульованим шлаком дозволяє покращити на 12% розмелоздатність в'язучого; при цьому зростає рН середовища, що сприяє активізації ГДШ в ранній період тверднення. Добавка вапняку дозволяє підвищити активність композиційних портландцементів за рахунок оптимізації їх гранулометричного складу із забезпеченням більш широкого діапазону розподілу частинок за фракціями і тим самим зменшення об'єму пор у цементному камені.

Дослідження впливу співвідношення основних складників (ГДШ, цеоліту та вапняку) на властивості композиційних портландцементів, одержаних шляхом змішування 35 мас.% ЦЗМ та 65 мас.% ПЦ І-500Р-Н, проведено методом математичного планування відповідно до плану двофакторного трирівневого експерименту. Фізико-механічні випробування четвертинних композиційних портландцементів проводили згідно ДСТУ Б EN 196-1 при В/Ц=0,50 на поліфракційному піску, що в більшій мірі відповідає вимогам для товарного бетону. Для модельних портландцементів СЕМ ІІ/В-М вміст цеоліту змінювався в межах 0; 10; 20 мас.%, вапняку – 0; 7,5; 15 мас.% (відповідно вміст ГДШ складав 35...0 мас.%). В результаті аналізу ізопараметричних діаграм зміни розпливу конуса та ранньої міцності на стиск (рис. 2) визначено, що оптимальний баланс між неклінкерними складниками, який забезпечує рухливість цементно-піщаної суміші $R_{K\geq 190}$ мм та ранню міцність на стиск $R_{c2}=19,1$ МПа, досягається при вмісті 17,5 мас.% ГДШ, 10,0 мас.% цеоліту та 7,5 мас.% вапняку; для такого композиційного портландцементу стандартна міцність $R_{c28}=36,4$ МПа.

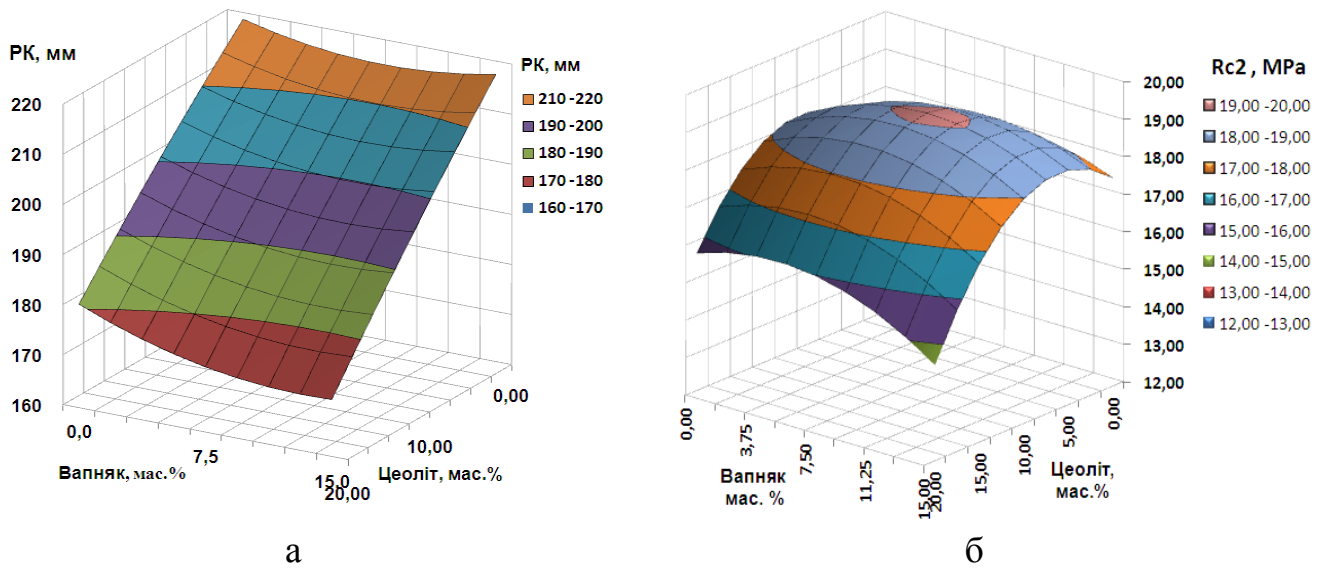


Рисунок 2 – Ізопараметричні діаграми зміни розпливу конуса (а) та міцності на стиск через 2 доби згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 (б) композиційних портландцементів СЕМ II/В-М

Характерно, що показники ранньої та стандартної міцностей композиційних портландцементів ПЦ II/Б-К(Ш-П-В), одержаних за технологіями сумісного чи роздільного помелу, можуть суттєво відрізнятись. Так, для композиційного портландцементу ($S_{\text{пит}}=340 \text{ м}^2/\text{кг}$), одержаного шляхом сумісного помелу основних складників у кульовому млині, при випробуванні згідно з ДСТУ Б В.2.7-187 границя міцності на стиск через 2 та 28 діб складає 22,4 та 45,2 МПа, що відповідає згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 типу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н; при цьому НГТ=29,5%, об'ємний коефіцієнт водовідділення складає 16%. Стандартна міцність даного цементу перевищує марочну міцність ПЦ II/Б-Ш-400Р-Н та не поступається міцності ПЦ II/А-Ш-400Р-Н.

Роздільний помел цементу дозволяє доводити кожен компонент до оптимальної питомої поверхні та гранулометрії для досягнення найбільш ефективних показників стандартної та ранньої міцностей. Питома поверхня за Блейном, при якій основні компоненти мають високу реакційну здатність – для клінкеру складає 360-380 $\text{м}^2/\text{кг}$, ГДШ – 400-450 $\text{м}^2/\text{кг}$, цеоліту – 900-1200 $\text{м}^2/\text{кг}$, вапняку – 700-900 $\text{м}^2/\text{кг}$. Так як для основних складників проявляється бімодальний розподіл частинок: за об'ємом – для цеоліту та вапняку, а за питомою поверхнею - для тонкомеленого клінкеру та ГДШ, тому при їх змішуванні одержується мультимодальний композиційний портландцемент ($S_{\text{пит}}=430 \text{ м}^2/\text{кг}$), який характеризується підвищеною ранньою ($R_{c2}=30,7 \text{ МПа}$) та стандартною ($R_{c28}=52,8 \text{ МПа}$) міцностями (табл. 2), що дозволяє віднести його до ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н. Методом диференційної калориметрії встановлено, що для ПЦ II/Б-К-500Р-Н теплота гідратації через 24 год (185,7 Дж/г) зменшується в 1,8 рази порівняно з ПЦ I-500Р-Н. При випробуванні згідно ДСТУ Б EN 196-1:2015 даний мультимодальний композиційний портландцемент з високою ранньою міцністю, низькою теплотою гідратації відповідає класу міцності 42,5 і позначається: ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ II/В-М (S-P-L) 42,5 R– LH.

Таблиця 2 – Основні показники мультимодального портландцементу композиційного з високою ранньою міцністю ДСТУ Б EN 197-1 - СЕМ П/В-М (S-P-L) 42,5 R-LH та ДСТУ Б В.2.7-46:2010 ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н

Основні показники		Вимоги стандарту		Значення	
		ДСТУ Б EN 197-1	ДСТУ Б В.2.7-46	СЕМ П/В-М	ПЦ П/Б-К
Вміст добавок, %		21–35	21–35	35	35
НГТ, %		–	–	30,8	30,8
Терміни тужавлення, хв	початок	≥ 75	≥ 60	180	180
	кінець	–	≤ 600	260	260
Рівномірність зміни об'єму, мм		$\leq 10,0$	–	0	0
Границя міцності на стиск, МПа	2 доби	$\geq 20,0$	$\geq 20,0$	29,8	30,7
	28 діб	$\geq 42,5 \leq 62,5$	$\geq 50,0$	44,9	52,8
	90 діб	–	–	58,7	64,2
	360 діб	–	–	65,2	70,1
Середня активність при пропарюванні, МПа		–	ДСТУ Б В.2.7-112 $\geq 27,0$	30,7	–
Вміст C_3A в клінкері, %		$\leq 8,0$	–	6,8–7,2	6,8–7,2

На дифрактограмі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ П/Б-К-500Р-Н (рис. 3, а), гідратованого 28 діб, фіксуються лінії кальциту ($d/n=0,303$; 0,249 нм) і кристалічних гідратних фаз: кальцію гідроксиду ($d/n=0,490$; 0,263 нм), еtringіту ($d/n=0,973$; 0,561 нм), а також гідрокарбоалюмінату ($d/n=0,76$; 0,380 нм). Тонка фракція ультрадисперсного цеоліту інтенсивно зв'язує кальцію гідроксид і через 28 діб гідратації спостерігається зменшення вмісту портландиту в 2 рази порівняно з каменем на основі ПЦ І. У ранній період структуроутворення мультимодального композиційного портландцементу інтенсивне утворення дрібнодисперсних кристалів еtringіту сприяє зшиванню зерен у неклінкерній частині, а з віком тверднення відбувається ущільнення мікроструктури (рис. 3, б), яке забезпечується AF_m - і AF_t -фазами в масі гелеподібної фази С-S-H. Тонкодисперсна фракція вапняку в процесі гідратації клінкерної складової стабілізує продукти гідратації трикальцієвого алюмінату з утворенням гексагональних гідрокарбоалюмінатів $C_4A \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$, а крупніша фракція частинок $CaCO_3$ в результаті ефекту “дрібних порошоків” виступає як мікронаповнювач, що сприяє підвищенню міцності цементного каменю. За даними термогравіметричного аналізу, розрахункове значення кількості $Ca(OH)_2$ у цементному камені на основі ПЦ П/Б-К-500Р-Н складає 8,2 мас.%, що в 2 рази менше порівняно з каменем на основі ПЦ І-500.

Пониження до 65% клінкер-фактору в композиційних портландцементях з високою ранньою міцністю типу ПЦ П/Б-К у процесі їх виробництва в значній мірі сприяє зниженню енергоємності на 35% та емісії CO_2 – в 1,46 разів порівняно з 1 т портландцементу ПЦ І, що визначає екологічний та економічний ефекти.

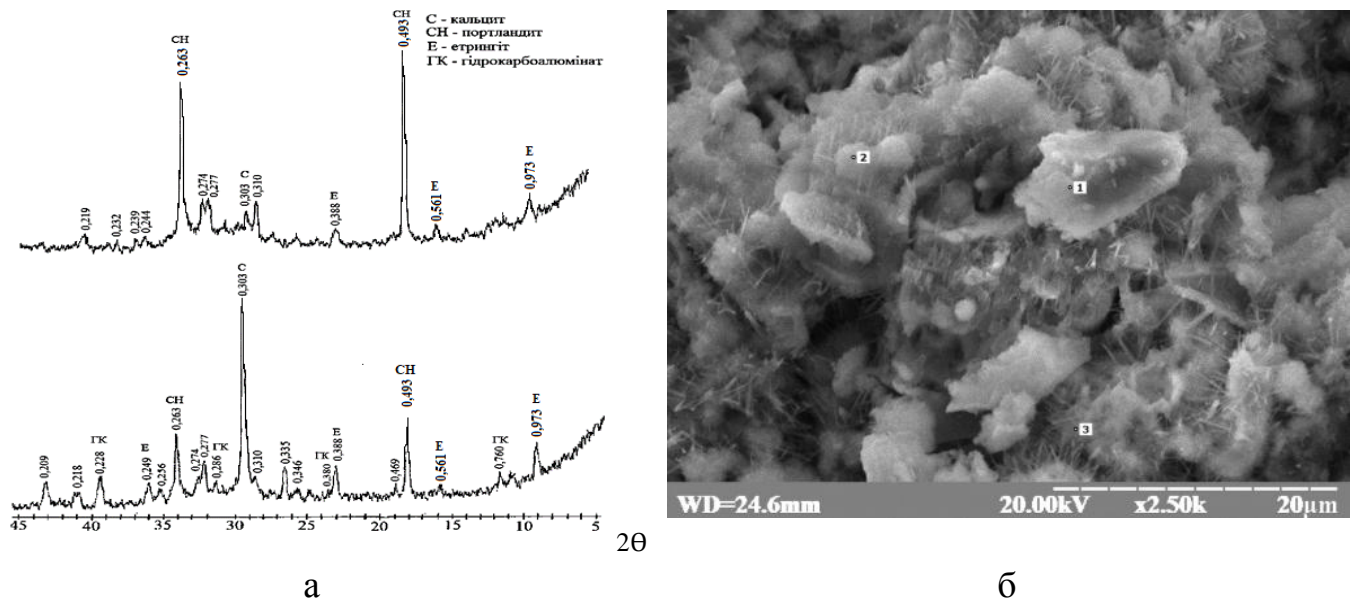


Рисунок 3 – Фазовий склад (а) та мікроструктура (б) каменю на основі ПЦ П/Б-К-500Р-Н через 28 діб тверднення

Четвертий розділ присвячено дослідженню технологічних властивостей бетонних сумішей та вивченню показників якості модифікованих бетонів на основі мультимодальних композиційних портландцементів.

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

Для підвищення ефективності четвертинних композиційних портландцементів у технології будівельного виробництва використано суперпластифікатор полікарбоксилатного типу РСЕ. Експериментальні дослідження впливу модифікатора на властивості бетонних сумішей (марка за рухливістю Р3) та важких бетонів виконані відповідно до плану двофакторного трирівневого експерименту, в якості змінних факторів якого вибрано витрату ПЦ П/Б-К-500Р-Н ($X_1=300; 350; 400$ кг/м³) і кількість РСЕ ($X_2=0,5; 1,0; 1,5$ мас.%). За результатами досліджень одержані рівняння регресії міцності на стиск через 2 (Yf_{cm2}) та 28 (Yf_{cm28}) діб тверднення бетону. На основі графічної інтерпретації отриманих математичних моделей (рис. 4) встановлено, що оптимальна область введення добавки РСЕ знаходиться в межах 0,75...1,25 мас.%. При витратах цементу 300...400 кг/м³ одержано ефективні склади модифікованих бетонів за критеріями міцності для класів С20/25...С32/40. Міцність бетону через 2 доби складає в залежності від витрати цементу – 17...20 МПа. За оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,32...0,35$ дані бетони характеризуються середнім наростанням міцності.

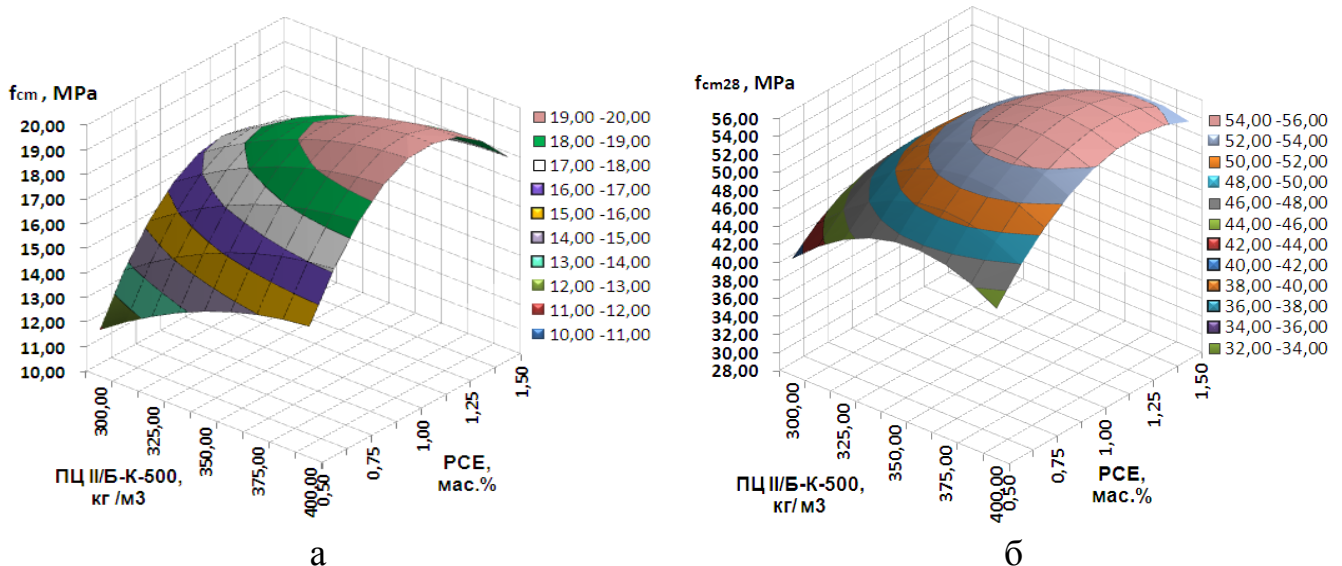


Рисунок 4 - Ізопараметричні діарами зміни міцності на стиск модифікованих бетонів через 2 (а) та 28 (б) діб тверднення

Дослідженнями показників технологічності, конструктивності та призначення модифікованого бетону на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ($\rho = 400 \text{ кг/м}^3$) встановлено, що для бетонної суміші марки за осадкою конуса S4 (OK=170 мм) середня густина складає 2420 кг/м^3 , об'єм втягнутого повітря – 2,5%; показники водовідділення (0,6%) та розчиновідділення (1,0 %) відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000 щодо розшаровуваності. Для модифікованого бетону класу С32/40 призмova міцність $f_{c, prism} = 48,5 \text{ МПа}$, модуль пружності $E_{cm} = 30,5 \text{ ГПа}$, коефіцієнт Пуасона $\nu = 0,17$; міцність через 365 діб тверднення зростає до 83,2 МПа; водонепроникність складає W18, морозостійкість - F300. Доменний гранульований шлак та цеоліт у складі мультимодального композиційного портландцементу забезпечує підвищення корозійної стійкості модифікованого бетону в умовах агресивного сульфатного середовища (K_c через 30; 90 і 180 діб складає відповідно 1,20; 1,17 і 1,14).

Для виготовлення модифікованих бетонів поліфункціонального призначення з подовженим терміном легковкладальності товарних бетонних сумішей на основі композиційних портландцементів проведено дослідження комплексної хімічної добавки на основі ЛСТ та PCE. На основі даних експериментально-статистичного моделювання встановлено, що оптимальний вміст ЛСТ складає 0,6 мас.%, а PCE - 0,75 мас.%. При цьому забезпечуються підвищені показники ранньої та марочної міцностей бетонів. Мінеральні високодисперсні добавки природного цеоліту та вапняку у складі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К-500Р-Н дозволяють одержати однорідні бетонні суміші з низьким показником розшаровування та підвищеної водоутримувальної здатності. Оптимізована кількість добавок ЛСТ та суперпластифікатора MasterGlenium ACE 430 забезпечує одержання литих бетонних сумішей (клас розливу SF3) та модифікованих бетонів класу за міцністю С 35/45, що визначає можливість використання композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н в технології самоущільнювальних бетонів.

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

У п'ятому розділі представлено результати промислового випуску композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та впровадження модифікованих бетонів на їх основі.

У виробничих умовах ПрАТ «Івано-Франківськцемент» організовано промисловий випуск композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В). При випуску четвертинного композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н ДСТУ Б В.2.7-46:2010 досягається питомий економічний ефект 68,1 грн/т, фактичний економічний ефект від впровадження промислових партій в кількості 700 тис. тонн складає 47670 тис. грн.

Згідно ТУ У 23.5-02071010-173:2017 на ПрАТ «Івано-Франківськцемент» проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н в кількості 600 тонн за технологією роздільного помелу. Порівняно з портландцементом ПЦ П/А-Ш-500Р-Н економічна ефективність складає 257,75 грн/т, фактичний економічний ефект - 154,65 тис. грн. Проведеними дослідженнями при випуску товарного бетону на ДП „Спецалізобетон” ПрАТ „Івано-Франківськцемент” показано, що при використанні модифікованих високорухливих бетонних сумішей на основі ПЦ П/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва і вкладання складає 75...100 грн на 1 м^3 бетону.

ВИСНОВКИ

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

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

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

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

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

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

6. Вивчено вплив полікарбоксилатного модифікатора РСЕ на властивості бетонних сумішей і важких бетонів на основі мультимодального композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-ІІ-В)-500Р-Н та встановлена оптимальна область введення добавки РСЕ (0,75...1,25 мас.%) при витратах цементу 300...400 $\text{кг}/\text{м}^3$.

Розроблено склади ефективних модифікованих бетонів класів С20/25...С32/40 і за оцінкою питомої міцності $f_{cm2}/f_{cm28}=0,32...0,35$ показано, що дані бетони характеризуються середнім наростанням міцності. Досліджено основні показники технологічності, конструктивності та призначення модифікованого бетону ($\rho=400 \text{ кг/м}^3$) і показано, що для бетонної суміші марки за осадкою конуса S4 (ОК=170 мм) середня густина складає 2420 кг/м^3 , об'єм втягнутого повітря – 2,5%; показники водовідділення (0,6%) та розчинівідділення (1,0 %) відповідають вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000 щодо розшаровуваності. Для модифікованого бетону класу С32/40 призмova міцність $f_{c, prism}=48,5 \text{ МПа}$, модуль пружності $E_{cm}=30,5 \text{ ГПа}$, коефіцієнт Пуасона $\nu=0,17$; водонепроникність складає W18, морозостійкість - F300, корозійна стійкість в умовах сульфатного середовища ($K_c=1,17$).

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

8. На ПрАТ "Івано-Франківськцемент" здійснено випуск промислових партій четвертинних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В). Виготовлено 700 тис. тонн композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-400Р-Н, при цьому питомий та фактичний економічний ефекти складають 68,1 грн/т та 47670 тис. грн. За технологією роздільного помелу проведено випуск дослідної партії мультимодального композиційного портландцементу з високою ранньою міцністю ПЦ II/Б-К(Ш-П-В)-500Р-Н в кількості 600 т; економічна ефективність складає 257,75 грн/т, фактичний економічний ефект - 154,65 тис. грн. При випуску товарного бетону на ДП „Спецзалізобетон” ПрАТ „Івано-Франківськцемент” ефективність від впровадження розробки з врахуванням вартості виробництва і вкладання складає 75...100 грн на 1 м^3 бетону.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПРАЦЯХ:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Кропивницька Т.П. Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного / Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, І.М. Гев'юк // Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Теорія і практика будівництва. – 2013. – № 755. – С. 214-220. - ISSN 0321-0499. Особистий внесок автора: *дослідження впливу дисперсності вапняку на реологічні та фізико-механічні властивості композиційних портландцементів.*

2. Sanytsky M. Multimodal composite Portland-cements, modified with ultrafine mineral additives / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, B. Rusyn, I. Geviuk // Вісник

Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. – 2014. – № 781. – С. 158–162. – ISSN 0321-0499. Особистий внесок автора: *визначення хімічного та гранулометричного складу ЦЗМ.*

3. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості / Т.М. Круць, І.М. Гев'юк М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька // Будівельні матеріали та вироб. – 2015. – № 3-4. – С. 16-19. – ISSN 2413-9890. Особистий внесок автора: *дослідження фізико-механічних властивостей композиційних портландцементів.*

4. Бетони поліфункціонального призначення на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів / М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька, І.М. Гев'юк, М.В. Котів // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва. – 2016. – № 844. – С.188-193. – ISSN 0321-0499. Особистий внесок автора: *дослідження технологічних і міцнісних характеристик модифікованого бетону методом математичного планування експерименту.*

5. Кропивницька Т.П. Пластифіковані композиційні цементы з карбонатними наповнювачами / Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький, І.М. Гев'юк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Збірник наукових праць. – Рівне, 2013. – Вип. 25. – С. 97-102. – ISSN 2218-1873. Особистий внесок автора: *дослідження впливу пластифікаторів на фізико-механічні властивості композиційних цементів з карбонатними наповнювачами.*

6. Гев'юк І.М. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку / І.М. Гев'юк, Т.П. Кропивницька, М.А. Саницький // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. – Рівне, 2015. – Вип. 31. – С. 88-93. – ISSN 2218-1873. Особистий внесок автора: *визначення гранулометричного складу та пуцоланової активності тонкомеленого цеоліту.*

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

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

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

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

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

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

11. Effects of gypsum and alkali metals salts interaction on the properties of cementitious materials / M. Sanytsky, H.-B. Fischer, T. Kropyvnytska, I. Geviuk // Weimar Gipstagung, 2014.: Tagungsbericht. - Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2014. – P. 203-210. ISBN 978-3-00-045359-5.

12. Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, T. Kruts, I. Geviuk // 19. Internationale Baustofftagung. F.A. Finger-Institut fur Baustoffkunde, 2015. Bauhaus-Universitat Weimar. Bundesrepublik Deutschland. – Tagungsbericht – Band 2. – P. 423-430. – ISBN 978-3-00-050225-5.

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

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

15. Design of green multi-component cements for improved sustainability / M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, T. Kruts, O. Horpynko, I. Geviuk / 6th International Conference «Non-Traditional Cement and Concrete», Brno, Czech Republic, June 19–22, 2017. – P.42-44. ISBN 978-80-214-5507-8.

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

АНОТАЦІЯ

Гев'юк І.М. Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та модифіковані бетони на їх основі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України. – Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена розробленню теоретичних основ технології композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю типу СЕМ ІІ/В-М (клінкер-фактор – 65%) за рахунок оптимізації речовинного та гранулометричного складів клінкеру та високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів різного генезису з врахуванням особливостей розподілу розмірів частинок та їх поверхневої енергії, що забезпечує технічні, екологічні та економічні переваги даного типу композиційних портландцементів. Отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних і фізико-технічних показників четвертинних мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою міцністю та модифікованих бетонів на їх основі, що кількісно характеризують комплексну синергетичну дію високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів з бімодальною реакційно-хімічною поверхневою активністю та полікарбоксилатних

суперпластифікаторів, досліджено будівельно-технічні властивості, здійснено промислове впровадження та розраховано техніко-економічну ефективність їх використання.

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

АННОТАЦІЯ

Гевьюк І.Н. Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою прочністю і модифіковані бетони на їх основі. – На правах рукописи.

Дисертація на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. Национальный университет “Львівська політехніка” Министерства образования и науки Украины. - Львов, 2018.

Дисертація посвящена розробці теоретических основ технології композиційних портландцементів з високою ранньою прочністю типу СЕМ ІІ/В-М (клинкер-фактор - 65%) за счет оптимізації речовинного і гранулометричного складу клинкера і високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів різного генезису з урахуванням особливостей розподілу розмірів частинок і їх поверхневої енергії, що забезпечує технічні, екологічні і економічні переваги даного типу композиційних портландцементів. Отримано комплекс експериментально-статистических моделей технологіческих і фізико-техніческих показателів четвертинних мультимодальних композиційних портландцементів з високою ранньою прочністю і модифікованих бетонів на їх основі, кількесвенно характеризуючих комплексне синергетическое взаємодієвіє високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів з бимодальною реакційно-хіміческою поверхневою активністю і полікарбоксілатних суперпластифікаторів, досліджені будівельно-техніческіє характеристики, здійснено промисленне впровадження і розрахована техніко-економіческіє ефективність їх використання.

Ключевые слова: четвертинный мультимодальный композиционный портландцемент с высокой ранней прочностью, цементозамещающие материалы, поверхностная активность, модифицированный бетон, строительно-технические свойства.

SUMMARY

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

Thesis for candidate degree of engineering science in speciality 05.23.05 – building materials and products. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

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

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

The results of development and research of multimodal composite Portland cement with high early strength are presented. Complex estimation of dispersion of mineral components, based on determination of specific surface, granulometric composition of particles and magnitude of their interfacial surface is carried out. The complex of experimental and statistical models of technological and physical and technical parameters of quaternary multimodal composite Portland cements with high early strength, quantitative characterizing the complex synergetic effect of highly dispersed cementitious substrates with bimodal reactive-chemical surface activity in the mechanism of growth of their early and standard strength are obtained. It is shown that the combination of the main constituents of different genesis provides optimization of properties (workability, standard and early strength, durability, cost, environmental impact) of a quaternary multimodal composite Portland cement with high early strength of CEM II/B-M 42.5R type.

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

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

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