

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

**МАЗУРАК ТАРАС АНДРІЙОВИЧ**



УДК 666.942.32:666.9.035

**НАНОМОДИФІКОВАНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИЦІЇ ТА  
ШВИДКОТВЕРДНУЧІ БЕТОНИ НА ЇХ ОСНОВІ**

Спеціальність 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2017

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  
**Шпирько Микола Васильович**,  
Придніпровська державна академія будівництва та  
архітектури МОН України,  
завідувач кафедри технології будівельних матеріалів,  
виробів та конструкцій;

кандидат технічних наук, доцент  
**Павлюк Віталій Володимирович**,  
Київський національний університет будівництва і  
архітектури МОН України,  
доцент кафедри технології будівельних конструкцій і  
виробів.

Захист відбудеться “03” жовтня 2017 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.17 Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Карпінського, 6, навчальний корпус ІІ, ауд. 212.

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

Автореферат розісланий “01” вересня 2017 р.

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



П.Ф. Холод

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Одним з найважливіших напрямків у будівельному матеріалознавстві є розробка високотехнологічних та швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури з покращеними експлуатаційними властивостями. Характерною ознакою таких бетонів є багатоконпонентність, що передбачає використання різноманітних за гранулометричним складом та генезисом мінеральних добавок. Тому на сучасному етапі технологія будівельного виробництва все більше розвивається в рамках нанотехнологічної платформи, яка передбачає вирішення наукових та інженерних задач управління процесами структуроутворення бетонів на мікро- і наноструктурних рівнях цементуючої матриці, що дозволяє забезпечити підвищення функціональних характеристик та одержати нові за складом та якісно відмінні за структурою та властивостями конструкційні матеріали. Стратегії наномодифікування портландцементних систем включають як введення первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів (вуглецеві наночастинки фулероїдного типу,  $\text{нано-SiO}_2$  та ін.), так і безпосередній синтез наномасштабних об'єктів у об'ємі матеріалу чи на границі розділу фаз. На даний час більш активно розвивається перша стратегія нанотехнологічного модифікування цементів та бетонів. Проте, існує ряд стримуючих факторів застосування вуглецевих нанотрубок на промисловому рівні, пов'язаних з складністю їх введення та забезпечення рівномірності розподілу в бетонній суміші.

Узагальнення результатів досліджень в області хімії та технології бетонів свідчить, що вирішення задачі одержання швидкотверднучих бетонів з необхідними технологічними і будівельно-технічними властивостями в значній мірі вирішуються за рахунок створення багаторівневої (макро-, мікро-, нано-) структури, що досягається розробленням портландцементних композицій, модифікованих суперпластифікаторами нової генерації та ультра- і нанодисперсними мінеральними добавками, оптимізацією міжзернового простору, направленим керуванням процесів раннього структуроутворення полідисперсних цементуючих матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконана в межах держбюджетних науково-дослідних робіт „Основи технології створення енергозберігаючих мультимодальних композиційних цементів та бетонів поліфункціонального призначення на їх основі” (номер держреєстрації 0115U000426) та „Основи технології створення наномодифікованих надшвидкотверднучих портландцементів та високоміцних дисперсно-армованих композитів з підвищеною ударною в'язкістю на їх основі” (номер держреєстрації 0117U004446) відповідно до тематичного плану Міністерства освіти і науки України. У зазначених роботах автор був виконавцем.

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

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

– теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання швидкотверднучих бетонів на основі наноспроектованих портландцементних композицій за технологіями “знизу-вверх” і “зверху-вниз” шляхом системного поєднання органо-мінеральних добавок, що містять суперпластифікатор полікарбоксилатного типу, нано- та ультрадисперсні мінеральні

компоненти, з врахуванням гранулометричного розподілення, енергетичного стану, механізму структуроутворювальної дії кожного компонента для забезпечення оптимізації структури будівельного композиту на макро-, мікро- та нанорівнях;

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

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

– отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та будівельно-технічних показників наномодифікованих портландцементних композицій та бетонів на їх основі, що кількісно характеризують синергетичну дію полікарбоксилатних суперпластифікаторів з наноспроекованими молекулярними ланцюгами та нанодисперсних мінеральних складових у механізмі суттєвого зростання їх ранньої та марочної міцності.

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

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

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

- результати досліджень використані при розробленні інноваційного проекту „Цементуючі системи, модифіковані нанодисперсними додатковими цементуючими матеріалами та хімічними добавками поліфункціональної дії, для конструкційних

матеріалів нового покоління”, який було представлено на VI Міжнародній спеціалізованій виставці „Високі технології – 2013” (Київ, 2013 р.);

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

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

Особистий внесок здобувача відображено в наукових роботах:

- проведено оцінку гранулометричного розподілення частинок за розмірами та геометричних параметрів ультрадисперсних компонентів, досліджено кінетику набору міцності та фізико-хімічні особливості гідратації наномодифікованих портландцементних композицій [1, 2, 8];

- визначено фізико-механічні властивості наномодифікованих особливошвидкотверднучих портландцементних композицій [3, 10];

- встановлено вплив технологічних факторів на властивості швидкотверднучих бетонів та запроєктовано їх ефективні склади [4, 9, 11, 12];

- визначено будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій [5-7];

- проведено дослідження реологічних властивостей бетонних сумішей та експлуатаційних характеристик бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій [13, 14].

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

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

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

## ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі** зроблено аналітичний огляд літературних джерел, присвячених проблемам отримання швидкотверднучих бетонів з покращеними експлуатаційними характеристиками, розглянуто питання, пов'язані з принципами модифікування цементуючих систем на мікро- та наноструктурному рівнях, а також визначено теоретичні передумови досліджень.

У технології будівельного виробництва прискорення набору міцності бетону базується, як правило, на традиційних методах, зокрема використанні жорстких бетонних сумішей з низьким водоцементним відношенням, проектуванні бетонних сумішей з підвищеною витратою портландцементу, застосуванні спеціальних цементів, добавок-прискорювачів тверднення, механоактивації цементу (Ю.М. Баженов, В.Г. Батраков, І.В. Барабаш, В.М. Вировой, В.І. Гоц, Л.Й. Дворкін, Т.В. Кузнецова, П.В. Кривенко, Я. Малолепши, А.А. Пługін, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницький, О.В. Ушерев-Маршак, М.В. Шпирько, Й. Штарк та ін.). Разом з тим, виробництво спеціальних цементів, зокрема лужних, безгіпсових, галогенвмісних, глиноземного, вимагає забезпечення жорстких вимог до сировинної бази, створення спеціальних технологічних ліній помолу і зберігання, що значно збільшує їх собівартість, а також обмежує широке впровадження при виготовленні швидкотвердучих бетонів. Підвищений вміст високоалітових портландцементів у складі бетонів може спричиняти підвищені деформації усадки. Традиційні добавки-прискорювачі можуть негативно впливати як на бетони, так і арматуру, що знижує їх експлуатаційні та будівельно-технічні властивості.

Інноваційним напрямком у технології швидкотверднучих портландцементних в'язучих з покращеними експлуатаційними властивостями є модифікування їх структури введенням в цементну композицію спеціально синтезованих нанорозмірних частинок (первинних наноматеріалів) або за рахунок синтезу наномасштабних систем у процесах раннього структуроутворення, що дозволяє управляти макровластивостями будівельного композиту (В.М. Дерев'янка, Н.В. Кондратьєва, К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, С.М. Толмачев, Л.О. Шейніч, В.І. Калашніков, В.П. Кузьміна, О.А. Кучеренко, К. Скрівенер, Л. Чарнецки та ін.).

Швидкотверднучі цементи за нанотехнологією "зверху-вниз" ("top-down" nanotechnology) одержуються за рахунок механо-хімічної активації в присутності полімерного модифікатора з утворенням суцільних структурованих нанооболонки (М.Я. Бікбай, К. Соболев) або використання ультрадисперсного портландцементу (Ultra Fine Cement), що отримується у високоенергетичних млинах (А.К. Chatterjee). Разом з тим, ці технології потребують застосування спеціального обладнання, що підвищує собівартість готового матеріалу. Реалізація нанотехнологічного підходу "знизу-вверх" ("bottom-up" nanotechnology) реалізується шляхом управління структуроутворенням при введенні первинних нанорозмірних спеціально синтезованих компонентів (первинних наноматеріалів) – оксидних (нано-SiO<sub>2</sub>) та вуглецевих модифікаторів (фулерени, одно- та багатостінні нанотрубки та ін.). При введенні нанотрубок спостерігається суттєва зміна властивостей цементної матриці, зокрема міцності при стиску та згині, зниження тріщиноутворення, особливо в поверхневих шарах цементних композитів. Разом з тим, при цьому ще не вирішена проблема однорідного розподілу вуглецевих наномодифікаторів у середовищі цементуючої матриці через їх підвищену схильність до агломерації, недостатньо високе зчеплення нанотрубок з цементним каменем; крім цього методи синтезу наноматеріалів потребують дороговартісного спеціального обладнання та висококваліфікованого персоналу, що суттєво впливає на зростання їх собівартості.

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

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

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

При проведенні експериментальних досліджень використано портландцементи загальнобудівельного призначення ПЦ І-500 Р ПАТ „Івано-Франівськцемент” та ПЦ ІІ/А-ІІІ-500 ПАТ „Волинь-цемент”. На їх основі розроблено наномодифіковані портландцементні композиції, що містять ультрадисперсні мінеральні добавки – золу-винесення Бурштинської ТЕС, метакаолин ТзОВ „Мета Д”, мікрокремнезем (Elkem Microsilica Grade 940-U), нанодисперсний оксид кремнію (аеросил А-380); висоководоредуючу/суперпластифікуючу добавку на основі ефіру полікарбосилату з наноспроекованими ланцюгами типу Master Glenium ACE 430 (PCE). В якості прискорювачів тверднення використано луговмісний активатор - натрію сульфат, а також інноваційний компонент Master X-SEED згідно концепції



Crystal Speed Hardening, що представляє суспензію колоїдних частинок гідросилікатів кальцію – С-S-H.

Для виготовлення швидкотверднучих бетонів багаторівневої будови використовували кварцовий пісок Жовківського родовища Львівської області ( $M_{кр}=1,77$ ), щебвідсів фракції 2-5 мм з модулем крупності  $M_{кр}=4,97$  та крупний заповнювач – гранітний щебінь Віровського родовища фракції 5-20 мм.

Дослідження фракційного складу і тонини розмелювання портландцементів та мінеральних добавок проводили ситовим аналізом та визначенням питомої поверхні на поверхнемірі ПМЦ-500, розподілення частинок за розмірами – за допомогою лазерних аналізаторів зернистості Mastersizer 3000 та Cilas 990 Liquid з програмним комплексом Size Expert Software. Фізико-механічні властивості та будівельно-технічні характеристики розроблених наномодифікованих портландцементних композицій та швидкотверднучих бетонів на їх основі визначали згідно діючих стандартів та загальноприйнятих методик. Оптимізацію складів наномодифікованих портландцементних композицій проводили за допомогою методів експериментально-статистичного моделювання з використанням дисоціативно-крокового методу оптимізації.

Вивчення фазового складу продуктів гідrataції наномодифікованих портландцементних систем проводили за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного та ін. Хімічні склади портландцементів та мінеральних добавок визначали рентгеноспектрометром ARL 9800 XR. Для дослідження морфології поверхні каменю на основі цементуючих систем використано растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И.

**У третьому розділі** наведено результати дослідження дисперсності ультра- і нанодисперсних мінеральних добавок, розроблення наномодифікованих портландцементних композицій та визначення їх фізико-механічних властивостей.

Для розроблення наномодифікованих портландцементних композицій з високою міцністю в ранньому віці проведено комплексну оцінку дисперсності мінеральних полідисперсних компонентів, що базується на визначенні гранулометричного складу частинок та величини їх міжфазної поверхні (табл. 1).

Значення ефективного діаметра  $D_{10}$  для портландцементу, золи-винесення, високоактивного метакаоліну та мікрокремнезему становить відповідно 5,75; 1,09; 1,44 та 0,07 мкм. Розрахунок коефіцієнту поверхневої активності  $K_{па}$  (відношення площі поверхні частинок до їх об'єму) свідчить про різке зростання його величини при переході до наномасштабного рівня. Так, для портландцементу ПЦ І-500 Р з частинками середнього розміру 19,42 мкм  $K_{па}$  становить  $0,31 \text{ мкм}^{-1}$ , а для мікрокремнезему з частинками середнього розміру 0,15 мкм даний коефіцієнт різко зростає до  $40,0 \text{ мкм}^{-1}$ . Для оцінки внеску окремих фракцій полідисперсних систем в загальну питому поверхню розраховано диференційний коефіцієнт поверхневої активності ( $K_d$ ), що визначається добутком коефіцієнта поверхневої активності на вміст кожної фракції матеріалу. Максимальне значення диференційного коефіцієнту поверхневої активності ( $K_d$ ) для золи-винесення, високоактивного метакаоліну та мікрокремнезему становить 10,1; 15,82 і  $531,8 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ , тоді як для ПЦ І-500 Р –  $3,81 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ , при цьому суттєвий внесок у міжфазну поверхню частинок саме

нанорозмірного масштабу розміром менше 1 мкм. Вміст таких фракцій у складі ультрадисперсних мінеральних добавок досягає, як правило, декількох відсотків, проте, як свідчать результати гранулометричного розподілення частинок залежно від поверхневої активності, разом з мікродозами наномодифікаторів їх внесок у розвиток надлишкової поверхневої енергії суттєво зростає і може бути вирішальним для досягнення промислово значущих технологічних та технічних макроефектів.

Таблиця 1

### Характеристика дисперсних компонентів

Матеріал	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /кг	$D_{10}$ , мкм	$D_{50}$ , мкм	$K_{\text{па}}$ , мкм <sup>-1</sup>	$K_{\text{д max}}$ , мкм <sup>-1</sup> · об. %	$D_{K_{\text{дmax}}}$ , мкм	$d^*$ , мкм	НГТ, %
ПЦ І-500 Р	340	5,75	19,42	0,31	3,81	0,58	1,06	30
Зола-винесення	450	1,09	8,71	0,69	10,1	0,55	0,80	26
Високоактивний метакаолін	1300	1,44	10,3	0,58	15,82	0,63	0,27	67
Мікрокремнезем	15000	0,07	0,15	40,00	531,8	0,08	0,02	94
Аеросил А-380	380000	0,006	0,008	740	18518	0,008	-	123

\*– при  $V/T=0,3$

Як видно з табл. 1, при зростанні дисперсності мікро- та ультрамікрогетерогенних систем діаметр  $D_{K_{\text{дmax}}}$ , що відповідає  $K_{\text{д max}}$ , зміщується в нанорозмірний діапазон. При цьому відстань між частинками в тісті ( $d$ ) зменшується, що призводить до зростання сил взаємодії в таких системах, утворення міцнішої просторової структури, спричиняє значне зростання в'язкості та кількості води замішування для одержання ізорухливих систем. Так, водопотреба добавок для забезпечення консистенції тіста, що відповідає нормальній густоті, зростає із збільшенням питомої поверхні і становить для метакаоліну – 67%, мікрокремнезему – 94% та аеросилу – 123%. Умовна в'язкість цементних гетерогенних систем ( $V/T=0,52$ ) з добавкою золи-винесення зростає у 1,8 рази, а з добавкою метакаоліну в 2,7 рази порівняно з бездобавочною суспензією. Одержання ізов'язких дисперсних систем досягається збільшенням водовмісту на 10% при введенні мікрокремнезему та на 25% при використанні аеросилу. При цьому розвинута поверхня розділу фаз ультрадисперсних добавок визначає седиментаційну стійкість гетерогенних систем. Об'ємні коефіцієнти водовідділення для золи-винесення, метакаоліну та мікрокремнезему становлять відповідно 63,0; 29,0; 0,4 об. %.

Встановлено, що при гідратації портландцементу відбувається диспергування продуктів гідратації з переходом частинок в ультрамікродисперсну область. Так, ефективні діаметри  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  та  $D_{90}$  для портландцементу ПЦ І-500 Р становлять 5,75; 19,42 та 56,29 мкм відповідно, тоді як для продуктів його гідратації 0,91; 3,27 та 9,3 мкм. При цьому вміст частинок, менших 10 мкм, для негідратованого та гідратованого ПЦ І-500 Р збільшується від 41,93 до 97,27%, а геометрична поверхня зростає в 4,1 рази.

Підвищена поверхнева енергія ультра- та наночастинок сприяє прискоренню хімічних реакцій на ранніх стадіях процесів гідратації портландцементу.

Дослідженнями пуцоланових властивостей мінеральних добавок за кількістю зв'язаного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  через 2 доби встановлено, що активність золи-винесення становить 5,9 мг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/1$  г добавки, тоді як для метакаоліну, мікрокремнезему та аеросилу відповідно – 19,5; 25,8 та 45,3 мг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/1$  г добавки. Разом з тим, портландцемент ПЦ І-500 Р з добавкою ультрадисперсних мінеральних компонентів за рахунок підвищеної водопотреби характеризується зниженням ранньої міцності на 5-18% та середнім наростанням міцності ( $R_{\text{ст}2}/R_{\text{ст}28}=43\text{--}47\%$ ).

За результатами оцінки геометричних показників ультрамікрогетерогенних дисперсних систем з врахуванням нанотехнологічних підходів організації структури проведено моделювання рецептурних рішень наномодифікованих портландцементних композицій, які характеризуються переривчастим гранулометричним складом за S-типом розподілення частинок за розмірами. Як видно з рис. 1, саме невелика доля частинок нанометричного масштабу визначає надлишкову поверхневу енергію портландцементних композицій. Внаслідок хемосорбції молекул ПАР на нанорозмірних елементах проявляються синергетичні ефекти, які сприяють підвищенню ефективності дії суперпластифікаторів та направленому формуванню структури кристалогідратів у ранній період тверднення. При цьому за рахунок оптимізації міжзернового простору забезпечується зниження нормальної густоти цементного тіста, що сприяє приросту міцності в'язучих.

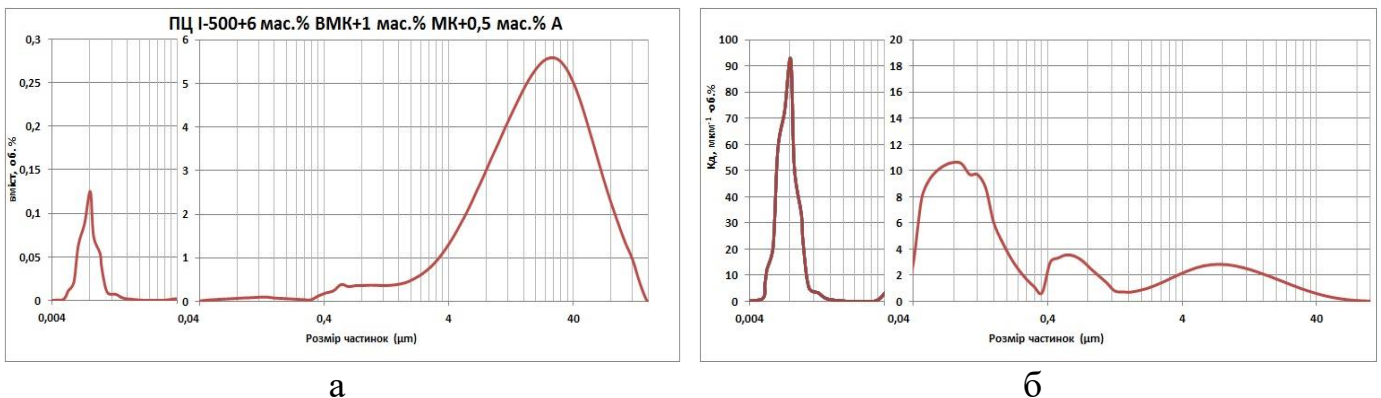


Рис. 1. Гранулометричний склад (а) та диференціальний коефіцієнт поверхневої активності (б) модельної наномодифікованої портландцементної композиції

Покращення реологічних властивостей наномодифікованих портландцементних композицій забезпечується шляхом введення суперпластифікаторів на основі ефіру полікарбоксилату з наноспроекованими ланцюгами, що викликає різке зменшення енергії зв'язку між структурними елементами за рахунок зміни молекулярної природи поверхні частинок із зниженням в'язкості в 2,7-5,5 рази. Зростання кількості частинок нанодисперсних фракцій у цементній композиції суттєво підвищує ефективність дії суперпластифікаторів, що сприяє зниженню їх вмісту для забезпечення однакової в'язкості. Коефіцієнт ефективності дії суперпластифікатора РСЕ, розрахований на прямолінійній ділянці зниження в'язкості, для суспензії на основі ПЦ І-500 Р становить 0,62 Па·с/мас.%, тоді як для дисперсної системи, модифікованої золою-винесення, мікрокремнеземом та метакаоліном 0,77; 0,86 та 1,17 Па·с/мас.% відповідно.

Для реалізації нанотехнологічного підходу „зверху-вниз” проведено механоактивацію портландцементу ПЦ І-500 Р з добавкою 6,0 мас.% метакаоліну, що забезпечує зростання питомої поверхні від 340 м<sup>2</sup>/кг до 480 м<sup>2</sup>/кг та збільшення в 2 рази кількості частинок, менших 1 мкм. Підвищення ефективності такого механоактивованого СЕМ ІІ/А-Q з ультрадисперсною алюмінійвмісною мінеральною добавкою досягається шляхом лужної активації, а також модифікуванням суперпластифікатором РСЕ, мікро- та нанодисперсним SiO<sub>2</sub>. За результатами досліджень відповідно до плану двофакторного тривірневого експерименту отримані рівняння регресії та побудовані ізопараметричні діаграми (рис. 2, а), які дозволяють визначити оптимальне співвідношення між компонентами наномодифікованої портландцементної композиції з лужною активацією СЕМ ІІ/А-Q – мікрокремнезем – аеросил – суперпластифікатор полікарбоксилатного типу РСЕ – натрію сульфат за критерієм ранньої міцності при витраті РСЕ (1,5 мас.%), аеросилу (0,5 мас.%). За результатами випробувань механо- та лужноактивованої портландцементної композиції СЕМ ІІ/А-Q\* при В/Ц=0,50 (ДСТУ EN 196-1:2007) встановлено, що із забезпеченням пластифікуючого ефекту (ΔРК=85%) рання міцність зростає в 1,6 рази порівняно з ПЦ І-500 Р, а стандартна міцність становить R<sub>ст28</sub>=55,5 МПа (рис. 2, б). За рахунок суттєвого водоредукуючого ефекту для СЕМ ІІ/А-Q\* міцність через 28 діб досягає 66,9 МПа. Наномодифікована портландцементна композиція СЕМ ІІ/А-Q\* характеризується високими темпами набору ранньої міцності (R<sub>ст1</sub>/R<sub>ст28</sub>=56,2 %; R<sub>ст2</sub>/R<sub>ст28</sub>=63,5 %), а за показниками стандартної міцності відноситься до особливошвидкотверднучих та високоміцних.

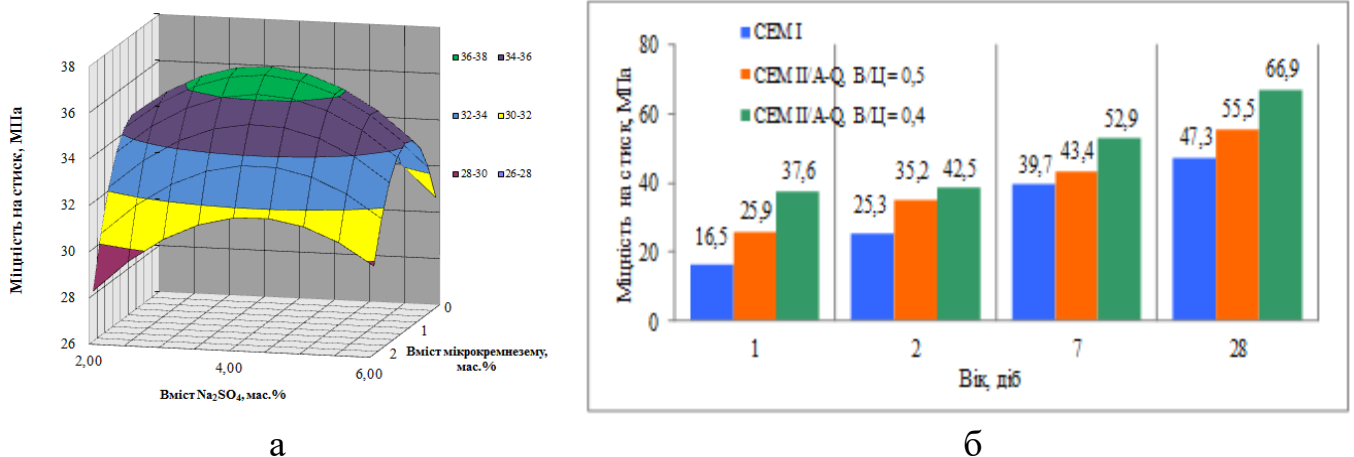


Рис. 2. Ізопараметричні поверхні міцності через 1 добу (а) та міцність на стиск (б) лужноактивованих портландцементних композицій СЕМ ІІ/А-Q\*

На дифрактограмі каменю наномодифікованої портландцементної композиції зростає інтенсивність ліній еtringіту, а ліній Са(ОН)<sub>2</sub> знижується, що вказує на прискорення процесів гідратації та структуроутворення. Так, міцність каменю на основі наномодифікованої портландцементної композиції через 1 добу збільшується в 2,5 рази порівняно із портландцементом ПЦ І-500 Р. Збільшення рН рідкої фази від 11,8 до 12,3 внаслідок зміщення іонної рівноваги реакції в присутності високоактивного метакаоліну та сульфату натрію з утворенням натрію гідроксиду

зумовлює лужну активацію портландцементу, що призводить до руйнування зовнішнього шару на поверхні зерен та сприяє активній взаємодії з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з утворенням додаткових нанодисперсних продуктів гідратації з більш високим ступенем поліконденсації кремнекисневих аніонів гідросилікатів кальцію, що є причиною зростання міцності затверділого цементного каменю. Ультрадисперсні мінеральні добавки сприяють утворенню  $\text{AF}_t$ - та  $\text{CSH}$ -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. Через 28 днів тверднення мікроструктура каменю на основі СЕМ П/А-Q\* характеризується щільністю та однорідністю.

Реалізація концепції наномодифікування згідно технології „знизу-вверх” за допомогою суспензії активних наночастинок гідросилікатів кальцію С-S-H з високою розвинутою питомою поверхнею ( $S_{\text{пит}}=180 \text{ м}^2/\text{г}$ , метод ВЕТ) дозволяє значно прискорити ріст кристалів гідросилікатів кальцію та процес гідратації алітової фази в ранні терміни (6–12 год). При цьому додаткові центри кристалізації С-S-H-фаз в міжзерновому просторі за рахунок зшивання окремих частинок значно прискорюють розвиток ранньої міцності. Дослідження портландцементних композицій, модифікованих суперпластифікатором полікарбоксилатного типу РСЕ з наноспроекованими ланцюгами та суспензією колоїдних частинок гідросилікатів кальцію С-S-H, проведено згідно ДСТУ EN 196–1:2007 та ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Як видно з рис. 3, а, при  $\text{В/Ц}=0,5$  досягається значний технологічний ефект ( $\Delta\text{РК}=64,1\%$ ), а за показниками ранньої ( $\text{R}_{\text{ст}2}=30,1 \text{ МПа}$ ) та стандартної ( $\text{R}_{\text{ст}28}=53,2 \text{ МПа}$ ) міцностей дана наномодифікована портландцементна композиція відноситься до високоміцних з високою міцністю у ранньому віці (клас за міцністю 52,5 R згідно ДСТУ Б EN 197–1:2008).

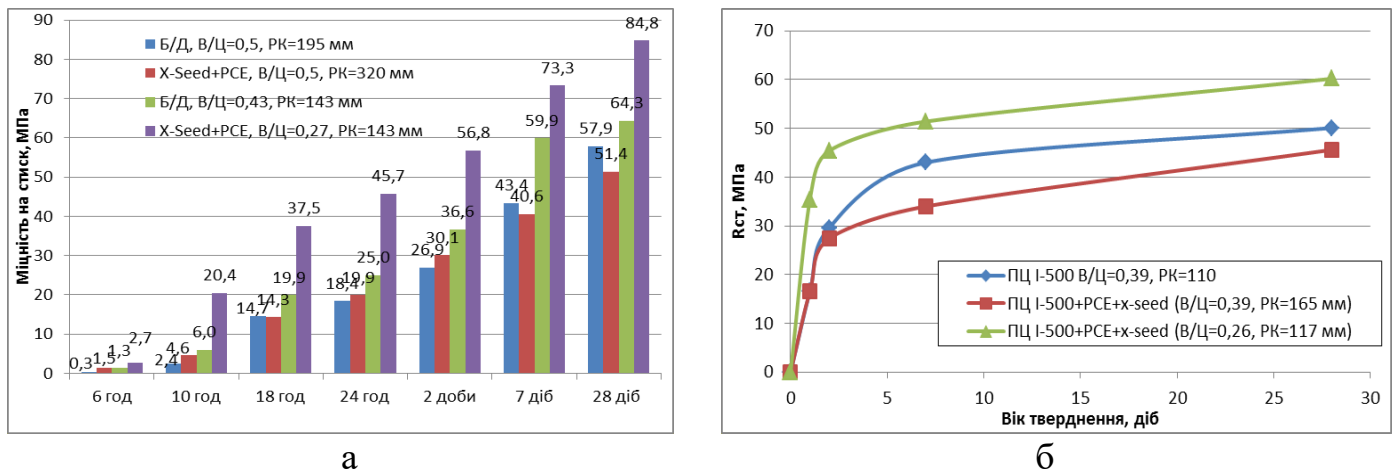


Рис. 3. Міцність на стиск наномодифікованих портландцементних композицій згідно з ДСТУ EN 196–1:2007 (а) та ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (б)

За рахунок водоредукуючого ефекту  $\Delta\text{В/Ц}=37,2\%$  для наномодифікованої портландцементної композиції міцність через 10 год перевищує міцність контрольного складу в 3,4 рази, а через 24 год складає 54% стандартної міцності, що

дозволяє класифікувати її як особливошвидкотверднучу. За показником стандартної міцності  $R_{ct28}=84,8$  МПа дана композиція відноситься до високоміцних. Результатами випробувань наномодифікованої портландцементної композиції згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що при забезпеченні водоредукуючого ефекту ( $\Delta B/C=33,3\%$ ) рання міцність зростає в 1,5 рази, а стандартна міцність становить  $R_{ct}^{28}=60,6$  МПа (рис. 3, б), тобто розроблена цементуюча композиція відповідає вимогам, що ставляться до високоміцних цементів ( $R_{ct}^{28}>60$  МПа).

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що ступінь гідратації наномодифікованої портландцементної композиції через 1 добу становить 45,1%, тоді як ПЦ І-500 Р – 38,1%. В ранній період структуроутворення наномодифікованої портландцементної композиції інтенсивне утворення низько-основного гідросилікату CSH(I) волокнистої структури сприяє зшиванню зерен в неклінкерній частині (рис. 4, а), а з віком тверднення призводить до кольматації пор із забезпеченням однорідної щільної мікроструктури (рис. 4, б).

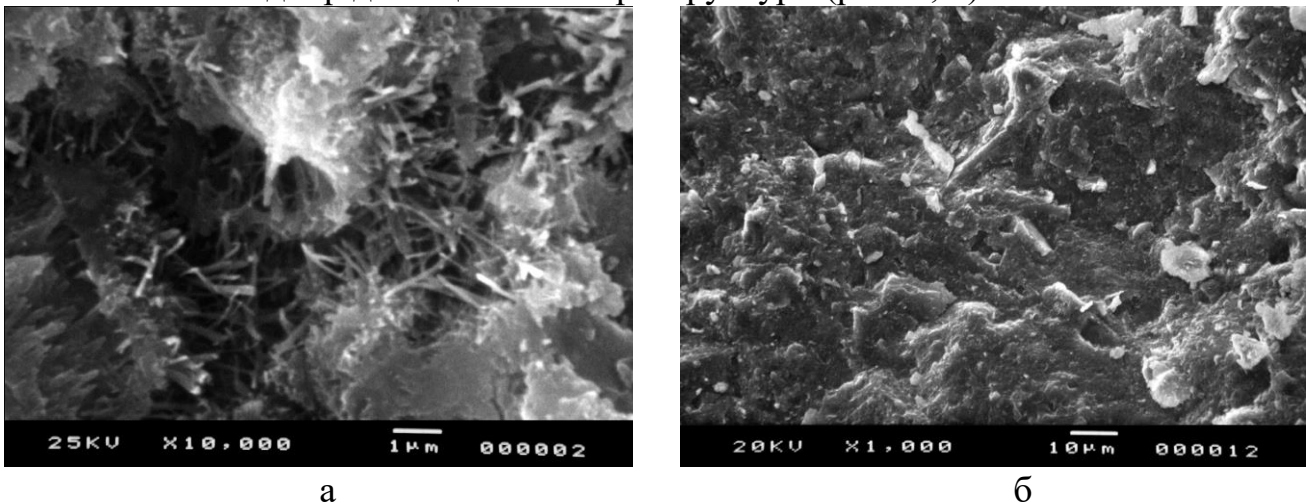


Рис. 4. Мікроструктура каменю на основі наномодифікованої портландцементної композиції, гідратованої: а – 1 добу; б – 28 діб

Комплекс проведених досліджень дозволив обґрунтувати доцільність комплексного модифікування ультра- та нанодисперсними мінеральними компонентами та полікарбоксилатними суперпластифікаторами нової генерації для направленої формування фазового складу та мікроструктури каменю портландцементних композицій з високою ранньою та стандартною міцностями.

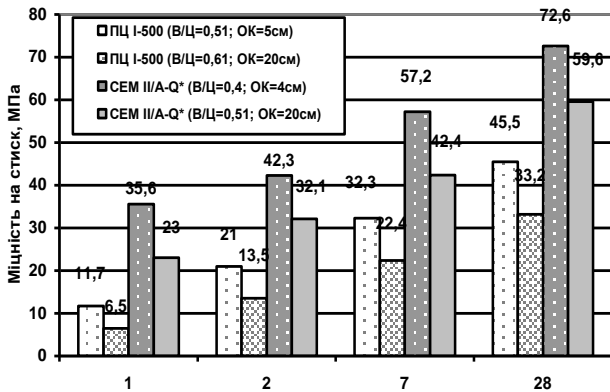
**Четвертий розділ** присвячено розробленню швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури на основі наномодифікованих портландцементних композицій, проектуванню їх складів та вивченню будівельно-технічних властивостей.

Швидкотверднучі бетони багаторівневої будови були виготовлені на основі наномодифікованих портландцементних композицій за технологіями „зверху-вниз” та „знизу-вверх”.

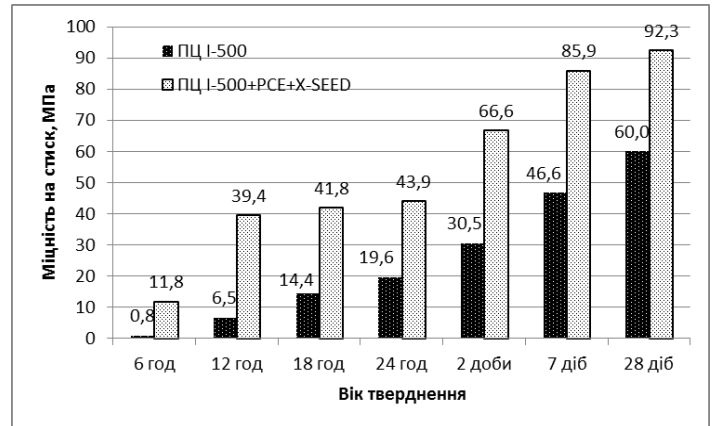
Згідно з результатами порівняльних випробувань запроєктованих бетонних сумішей номінального складу 1:2:3,4 (В/Ц=0,51) на основі ПЦ І-500 Р та наносистем «зверху-вниз» - механо- та лужноактивованих портландцементних композицій



СЕМ II/A-Q\* встановлено, що рухливість останніх зростає від марки P1 до P4. Високорухлива наномодифікована суміш відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-96-2000 щодо водо- та розчинівідділення. При цьому рання міцність бетону на основі СЕМ II/A-Q\* збільшується в 3,5 рази ( $R_{ct1}=23,0$  МПа) (рис. 5, а), а стандартна міцність – в 1,8 рази ( $R_{ct28}=59,6$  МПа) порівняно з бетоном на основі ПЦ I-500 P. За показником питомої міцності  $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54$  бетони на основі СЕМ II/A-Q\* характеризуються швидким наростанням міцності; за рахунок водоредукуючого ефекту  $\Delta B/C=22,5\%$  (марка за рухливістю P1) для такого бетону досягаються приріст ранньої міцності  $\Delta R_{ct2}=31,8\%$  та суттєвий технічний ефект ( $R_{ct28}=72,6$  МПа), показник  $f_{cm2}/f_{cm28}$  становить 0,58.



а



б

Рис. 5. Міцність бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій за технологіями “зверху-вниз” (а) та “знизу-вверх” (б)

Випробування бетону номінального складу 1:1,37:2,79 з високорухливих сумішей (клас P5) на основі наносистеми “знизу-вверх” - наномодифікованої особливошвидкотверднучої портландцементної композиції (витрата в'язучого  $430 \text{ кг/м}^3$ ), яка містить комплексну добавку на основі PCE та нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію, показали, що міцність на стиск через 6 і 12 год становить 11,8 і 39,4 МПа відповідно (рис. 5, б). Показники міцності швидкотверднучого наномодифікованого бетону через 28 діб ( $R_{ct28}=92,3$  МПа) відповідають вимогам щодо класу C 55/67 із забезпеченням високої швидкості набору міцності ( $f_{cm2}/f_{cm28}=0,72$ ).

Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій з лужною активацією та прискорювачем тверднення Master X-SEED наведено в табл. 2. Звідси видно, що водо- та розчинівідділення сумішей розроблених бетонів відповідає вимогам ДСТУ Б В 2.7-96-2000 щодо розшаровуваності високорухливих бетонних сумішей. За показниками ранньої та проектної міцності розроблені бетони на основі наномодифікованих портландцементних композицій відносяться до високоміцних з швидким наростанням міцності. Такі наномодифіковані бетони характеризуються середньою густиною  $2420\text{-}2430 \text{ кг/м}^3$ , водопоглинанням за масою 1,7-2,1 мас.%, підвищеними значеннями водонепроникності (W18–W20), морозостійкості (F300), атмосферостійкості та корозійної стійкості ( $KC_6=1,1\text{-}1,2$ ).

## Будівельно-технічні властивості швидкотверднучих бетонів

Показник	Одиниці вимірювання	Значення показника для швидкотверднучого бетону багаторівневої структури за технологіями	
		зверху-вниз	знизу-вверх
Показник конструктивності бетонної суміші (витрата портландцементу), Ц	кг/м <sup>3</sup>	350	430
Марка суміші за легкоукладальністю		P4	P5
Об'єм втягнутого повітря в бетонній суміші, V <sub>п</sub>	%	2,0	1,5
Водо- / розчинівідділення, Пв / Пр	%	0,5/0,5	0,5/1,8
Середня густина бетонної суміші, ρ <sub>сер</sub>	кг/м <sup>3</sup>	2420	2430
Пористість бетону, П	%	8,1	7,6
Міцність на стиск, f <sub>cm</sub> , 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 <sub>cm2</sub> /f <sub>cm28</sub>		0,56	0,72
Призмova міцність, f <sub>ck, prism</sub>	МПа	46,3	85,5
Модуль пружності, E <sub>cm</sub>	ГПа	41,2	53,6
Коефіцієнт Пуассона, ν		0,17	0,17
Усадка бетону, ε <sub>y</sub>	мм/м	0,28	0,32
Водопоглинання за масою, W <sub>m</sub>	%	1,7	2,1
Капілярне підсмоктування – індекс сорбції, SI	мм/год <sup>0,5</sup>	0,07	0,05
Марка за водонепроникністю		W 18	W 20
Марка за морозостійкістю		F 300	F 300
Корозійна стійкість, КС <sub>6</sub>		1,2	1,1
Атмосферостійкість		0,81	0,82
Коефіцієнт конструктивної якості, ККЯ	МПа	24,2	38,0
Питома витрата портландцементу на одиницю проектної міцності	кг/МПа	6,15	4,65

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



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

У п'ятому розділі представлено результати промислового випуску наномодифікованих портландцементних композицій та впровадження швидкотверднучих бетонів на їх основі.

У виробничих умовах ТзОВ „Ферозіт” випущено сухі будівельні суміші для закріплення матеріалів (група ЗК 1-5) на основі наномодифікованих швидкотверднучих портландцементних композицій з покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками, що дозволяє інтенсифікувати проведення ремонтних робіт. На ПП „Промтехімпекс” проведено промисловий випуск швидкотверднучих бетонів класу С25/30 на основі наномодифікованих портландцементних композиційних для бетонування вертикальних конструкцій (стіни, колони, шахти) безбалкового перекриття першого поверху складу для зберігання готової продукції ПАТ „Галка” (м. Львів). При цьому вирішено технологічні завдання забезпечення однорідності та відсутності розшаровуваності бетонної суміші, одержання високої ранньої та необхідної марочної міцності. Ефективність від впровадження розроблених швидкотверднучих бетонів на ПП „Промтехімпекс” з врахуванням зниження трудомісткості, зменшення затрат на вкладання, прискорення розпалублення і підвищення оборотності опалубки складає 292,5 грн на 1 м<sup>3</sup> бетону, що при об'ємі виготовлення 47,8 м<sup>3</sup> забезпечує економічний ефект 13,98 тис. грн.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено наукове завдання із розроблення наномодифікованих портландцементних композицій з високою ранньою міцністю та швидкотверднучих бетонів на їх основі. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступне:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання високотехнологічних і швидкотверднучих бетонів багаторівневої структури за рахунок технологій наноспроектованих цементів (nano-engineered cements) шляхом наномодифікування портландцементних композицій органічно-мінеральними добавками на основі полікарбоксилатних суперпластифікаторів, ультра- та нанодисперсних мінеральних компонентів з переривчастим гранулометричним складом, що створює наносистеми як „знизу-вверх”, так і „зверху-вниз”, в яких за рахунок частинок нанометричного масштабу з високою надлишковою поверхневою енергією проявляються синергетичні ефекти підвищення ефективності дії ПАР, направленою формування структури

кристалогідратів у ранній період тверднення, що в цілому спричиняє промислово значущі макроскопічні поліфункціональні ефекти.

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

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

4. Портландцементна композиція, одержана за технологією наномодифікування „знизу-вверх” за рахунок введення суспензії активних наночастинок спеціально синтезованих гідросилікатів кальцію та РСЕ, забезпечує значний технологічний ефект ( $\Delta РК=64,1\%$ ), а за показниками ранньої ( $R_{ct2}=30,1$  МПа) та стандартної ( $R_{ct28}=53,2$  МПа) міцностей відноситься до швидкотверднучих високоміцних (клас за міцністю 52,5 R згідно ДСТУ EN 196–1:2007). Додаткові центри кристалізації С-S-H-фаз в міжзерновому просторі за рахунок ефекту зшивання зерен значно прискорюють розвиток ранньої міцності цементного каменю. За рахунок водоредукуючого ефекту  $\Delta B/C=37,2\%$  міцність наномодифікованої портландцементної композиції через 10 год перевищує міцність контрольного складу в 3,4 рази, а через 24 год складає 54% стандартної міцності, що

дозволяє класифікувати її як особлившвидкотверднучу. За показником стандартної міцності  $R_{ct28}=84,8$  МПа дана композиція відноситься до високоміцних. Результатами випробувань наномодифікованої портландцементної композиції згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 встановлено, що при забезпеченні водоредукуючого ефекту ( $\Delta B/C=33,3\%$ ) рання міцність зростає в 1,5 рази, а стандартна міцність становить  $R_{ct}^{28}=60,6$  МПа.

5. Запроектвані швидкотверднучі бетони багаторівневої структури за технологією наносистем „зверху-вниз” Ц:П:Щ=1:2:3,37; Ц=350 кг/м<sup>3</sup>, В/Ц=0,51 характеризуються маркою за легковкладальністю бетонної суміші Р4, питомою міцністю  $f_{cm2}/f_{cm28}=0,54$  та класом за міцністю С 35/45. Встановлено, що рання міцність на стиск запроєктованих бетонів на основі наномодифікованих за технологією „знизу-вверх” портландцементних композицій номінального складу 1:1,37:2,79 (витрата в’язучого 430 кг/м<sup>3</sup>) з високорухливих сумішей (клас за легковкладальністю Р5) через 6 і 12 год становить 11,8 і 39,4 МПа відповідно, міцність через 28 діб – 92,3 МПа (клас за міцністю С 55/67), при цьому забезпечується висока швидкість набору міцності ( $f_{cm2}/f_{cm28}=0,72$ ).

6. Швидкотверднучі бетони на основі наномодифікованих портландцементних композицій характеризуються заданими будівельно-технічними властивостями: середньою густиною 2420-2430 кг/м<sup>3</sup>, водопоглинанням за масою 1,7-2,1 мас.%, підвищеними значеннями водонепроникності (W18-W20), морозостійкості (F300), атмосферостійкості та корозійної стійкості ( $KC_6=1,1-1,2$ ), а також стійкістю до висолоутворення. Модуль пружності та коефіцієнт Пуассона складають  $E_{cm}=41,2-53,6$  ГПа,  $\nu = 0,17$  відповідно. Деформації усадки швидкотверднучих високоміцних бетонів у повітряно-сухих умовах зберігання становлять 0,28–0,32 мм/м. Коефіцієнт тріщиностійкості дрібнозернистих швидкотверднучих бетонів на основі наномодифікованих портландцементних композицій становить 0,15-0,18, що дозволяє класифікувати такі цементуючі системи як некрихкі.

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

8. Проведено випуск та промислово апробацію сухих будівельних сумішей на основі наномодифікованих портландцементних композицій у виробничих умовах ТзОВ “Ферозіт” (м. Львів) при ремонтних роботах. Швидкотверднучі бетони на основі наномодифікованих портландцементів з комплексними модифікаторами, виготовлені у заводських умовах ПП „Промтехімпекс”, використано для монолітного бетонування першого поверху складу для зберігання готової продукції ПАТ ”Галка” (м. Львів). Ефективність від впровадження розроблених швидкотверднучих бетонів на ПП “Промтехімпекс” з врахуванням зниження трудомісткості, зменшення затрат на вкладання, прискорення розпалублення і

підвищення оборотності опалубки складає 292,5 грн на 1 м<sup>3</sup> бетону, що при об'ємі виготовлення 47,8 м<sup>3</sup> забезпечує економічний ефект 13,98 тис. грн.

### **ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПРАЦЯХ:**

1. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016, № 6/6 (84). – P. 50–57, Scopus.
2. Nanomodified Portland cement compositions with alkaline activation / U. Marushchak, M. Sanytsky, T. Mazurak, Yu. Olevych // *Budownictwo o zoptymalizowanym potenciale energetycznym: Praca zbiorowa*. – 2016, № 2(18) – S. 61–66. – ISSN 2299-8535, Index Copernicus, Baz Tech.
3. Особливошвидкотверднучі композиції для високофункціональних бетонів / М.А. Саницький, У.Д. Марущак, І.І. Кіракевич, Т.А. Мазурак // *Вісник НУ “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”*. – 2013. – № 755. – С. 385–390. (ISSN 0321-0499).
4. Marushchak U.D. Rapid hardening modified concretes / U.D. Marushchak, V.G. Rusyn, T.A. Mazurak // *Вісник НУ “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”*. – 2014. – № 781. – С. 121–124. (ISSN 0321-0499).
5. Мазурак Т.А. Швидкотверднучі бетони на основі модифікованих портландцементів / Т.А. Мазурак, У.Д. Марущак, І.С. Івасів // *Науковий вісник НЛТУ України*. – 2014. – Вип. 24.7 – С. 202–206. (ISSN 1994-7836).
6. Мазурак Т.А. Гідрофобні бетони з покращеними показниками міцності, водонепроникності та морозостійкості / Т.А. Мазурак // *Архітектура і сільськогосподарське будівництво: Вісник Львівського національного аграрного університету*. – №15. – 2014. – С. 94-100.
7. Швидкотверднучі бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними добавками / У.Д. Марущак, Б.Г. Русин, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич // *Будівельні матеріали і вироби*. – 2015. – № 3. – С. 36–39. (ISSN 2413-9890).
8. Саницький М. А. Наномодифіковані портландцементні композиції з високою міцністю у ранньому віці / М. А. Саницький, У.Д. Марущак, Т.А. Мазурак // *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка*. – *Наук.-техн. зб. Вип. 57*. – 2016. – С. 147–154. (ISSN 2413-7693).
9. Вплив добавок пластифікувально-прискорювальної дії на структуроутворення та міцність бетонів / [Мазурак Т.А. та ін.]; *Вісник НУ “Львівська політехніка” : Теорія і практика будівництва*. – 2015. – № 823.– С. 216–222. (ISSN 0321-0499).
10. Mazurak T. Modern concretes based on the Rapid-Hardening Portland cement compositions / T. Mazurak, I. Kirakevych // *Proceedings of the 5th International Academic Conference of Young Scientists "Geodesy, Architecture and Construction" (GAC-2013)*. – Lviv, 2013. – P. 88–89. (ISBN 978-617-607-516-5).
11. Русин Б.Г. Швидкотверднучі бетони із комплексними модифікаторами пластифікуюче-прискорюючої дії / Б.Г. Русин, Т.А. Мазурак, Ю.В. Олевич //

Матеріали Всеукраїнської конференції молодих учених і студентів „Проблеми сучасного будівництва”. – Полтава, 2014. – С. 99–100.

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

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

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

## АНОТАЦІЯ

**Мазурак Т.А. Наномодифіковані портландцементні композиції та швидкотверднучі 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, 2017.

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

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

## АННОТАЦИЯ

**Мазурак Т.А. Наномодифицированные портландцементные композиции и быстротвердеющие бетоны на их основе. – На правах рукописи.**

Диссертация 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, 2017.

Диссертация посвящена вопросам разработки теоретических основ получения быстротвердеющих бетонов многоуровневой структуры – путем модифицирования на микроуровне (уровень цементной матрицы) комплексными химическими добавками полифункционального действия и реакционно-активных дополнительных цементирующих материалов, а на наноуровне – наночастицами гидросиликатов кальция и кремнезема.

В первом разделе проведен аналитический обзор литературных источников, посвященных проблемам получения быстротвердеющих бетонов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Показано, что инновационным методом создания быстротвердеющих строительных композитов полифункционального назначения с регламентированными свойствами в различных условиях эксплуатации является их наномодифицирование, в основе которого заложены принципы направленного управления и контроля процессами формирования структуры материала, а также кинетики и механизма химических взаимодействий на ранних стадиях процесса твердения цементирующей матрицы.

Во втором разделе приведены характеристики исходных материалов, описаны основные методики исследований, использованные в работе.

В третьем разделе проведена комплексная оценка гранулометрического состава ультрадисперсных минеральных добавок по показателю дифференциального коэффициента поверхностной активности. Исследованы физико-механические свойства наномодифицированных портландцементных композиций, содержащих ультрадисперсные минеральные добавки, поликарбоксилатный суперпластификатор, щелочесодержащий ускоритель твердения, а также наноразмерные частицы гидросиликатов кальция. Установлено, что разработанные портландцементные композиции характеризуются интенсивным набором ранней прочности, а по показателю стандартной прочности относятся к высокопрочным. Показано, что ускорение процессов твердения наномодифицированных портландцементных композиций обусловлено оптимизацией упаковки частиц системы, наличием энергетически активных частиц в составе минеральных составляющих, стимулированием процессов нуклеации в межзерновом пространстве, ускорением реакций пуццоланизации ультрадисперсных добавок.

Четвертый раздел посвящен разработке быстротвердеющих бетонов многоуровневой структуры на основе наномодифицированных портландцементных композиций по технологиям „сверху-вниз” и „снизу-вверх”. Быстротвердеющие бетоны характеризуются ускоренным нарастанием прочности в нормальных условиях твердения ( $f_{cm2}/f_{cm28}=0,56-0,72$ ), массовым водопоглощением 1,9-2,1%,

повышенной водонепроницаемостью (W18–W20), морозостойкостью (F300), относятся к высокопрочным (класс C55/67). Модуль упругости наномодифицированных бетонов составляет 41,2–53,6 ГПа, коэффициент Пуассона – снижается до 0,17.

В пятом разделе приведены результаты промышленной апробации разработанных наномодифицированных портландцементных композиций и быстротвердеющих бетонов на их основе при бетонировании несущих монолитных конструкций, показана технико-экономическая эффективность их применения.

Широкое внедрение быстротвердеющих бетонов многоуровневой структуры обеспечивает повышение эффективности возведения монолитных конструкций, объектов дорожной инфраструктуры, проведение ремонтных работ.

**Ключевые слова:** наномодифицирование, нано- и ультрадисперсные минеральные добавки, портландцементные композиции с высокой ранней прочностью, быстротвердеющие бетоны многоуровневой структуры, строительно-технические свойства.

## SUMMARY

**Mazurak A.T. Nanomodified Portland cement compositions and Rapid hardening concretes on their bases. – On rights of a 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, 2017.

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

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