

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ІВАЩИШИН ГАННА СТЕПАНІВНА**

УДК 666.942.32:666.9.035

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**НИЗЬКОЕМІСІЙНІ ЗМІШАНІ ЦЕМЕНТИ ТА МОДИФІКОВАНІ БЕТОНИ І  
БУДІВЕЛЬНІ РОЗЧИНИ НА ЇХ ОСНОВІ**

192 Будівництво та цивільна інженерія

19 Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 / Г. С. Іващшин /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Саницький Мирослав Андрійович,

доктор технічних наук, професор

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Івацшишин Г. С.* Низькоемісійні змішані цементи та модифіковані бетони і будівельні розчини на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192. Будівництво та цивільна інженерія (19 – Архітектура та будівництво). – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню завдання одержання екоефективних бетонів і будівельних розчинів за рахунок розроблення низькоемісійних цементів, які отримуються шляхом змішування звичайного портландцементу (СЕМ І 42,5R) з активними мінеральними добавками різних типів, що відносяться до цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ). Перевагами таких цементних систем є високий рівень енергозбереження та низькі викиди CO<sub>2</sub> при виробництві цементів у поєднанні з високою довговічністю бетонів на їх основі. Показано, що комбіновані пуцоланові добавки (КПД) завдяки оптимізації речовинного і гранулометричного складів можуть бути окремим складником при виробництві ефективних бетонів та будівельних розчинів. Їх можна безпосередньо змішувати з СЕМ І в бетоно-розчинозмішувачі або вони можуть бути частиною змішаного цементу заводського виготовлення. Відзначено, що під час пуцоланової реакції між високоактивними суперцеолітом і мікрокремнеземом, а також низькокальцієвою золою-винесення з гідроксидом кальцію стимулюються процеси утворення гідратних фаз у міжзерновому просторі та ущільнення мікроструктури цементуючої матриці, що в поєднанні з добавками пластифікуюче-повітровтягувальної дії забезпечує техніко-технологічний ефект і еколого-економічну ефективність.

Актуальність розроблення низькоемісійних змішаних цементів та модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі відповідає світовій концепції сталого розвитку (Sustainable Development), вектором руху якої є

раціональне використання та економія матеріальних і енергетичних ресурсів. Розроблення таких в'язучих дає змогу створити прогресивні моделі раціонального використання природної сировини, палива, електричної енергії, утилізувати відходи виробництва, зменшити викиди парникових газів. Такий підхід дозволяє вирішити низку важливих екологічних, економічних і соціальних проблем.

Зроблено аналітичний огляд літературних джерел і показано, що реалізація концепції низьковуглецевого розвитку в секторі цементу та бетону, загалом, досягається завдяки удосконаленню виробничого процесу і зниженню клінкер-фактору цементу. Зі сторони технології виробництва портландцементного клінкеру економія енергоресурсів досягається за рахунок переходу з мокрого способу виробництва на сухий, який уже реалізовано на 90 %. Тому наступним кроком у цьому напрямку є розроблення низькоемісійних цементів за рахунок більш широкого використання цементозаміщуючих матеріалів і застосування сучасного обладнання. Відзначено, що основні складники цементу характеризуються різними коефіцієнтами розмелоздатності, тому при виробництві багатокomпонентних цементів рекомендується здійснювати роздільний помел, оскільки так досягається ефективний розподіл частинок за розміром для кожного компоненту.

Проаналізовано напрямки використання цементозаміщуючих матеріалів для зниження клінкер-інтенсивності бетонів. В країнах Європейського союзу найчастіше додають ЦЗМ під час виробництва цементу при сумісному чи роздільному помелі. Таким чином регламентується рівень заміщення портландцементного клінкеру і компонентний склад нормативними документами (EN 197-1, EN 413). В той же час, все більше набуває популярності досвід США, де виготовляють лише 5 типів цементів з нормованим співвідношенням складників (ASTM C150, ASTM C595), а ЦЗМ додають безпосередньо під час виготовлення бетонної чи розчинової суміші. При цьому розвивається виробництво органо-мінеральних добавок (ОМД) на основі місцевих цементозаміщуючих матеріалів, які дозволяють знизити витрати СЕМ I і забезпечити проектні властивості готових композитів. Зокрема, до таких ОМД

належить PozzoSlag (США), який одержують на основі золи-винесення і ГДШ, а також «ZeoSlag» (Словаччина) – на основі природнього цеоліту і ГДШ. Разом з тим, в цементній промисловості уже відчувається дефіцит гранульованих доменних шлаків, тому актуальним є пошук нових комбінацій цементозаміщуючих матеріалів для зниження питомої витрати портландцементного клінкеру в бетонах і будівельних розчинах.

Аналіз даних у області хімії та технології цементів та бетонів, а також відомих закономірностей формування структури штучного каменю із заданими властивостями дозволяє висунути робочу гіпотезу про доцільність розроблення низькоемісійних змішаних цементів, що отримуються шляхом роздільного помелу та раціонального проектування гранулометричного і речовинного складів комбінованих добавок пуцоланічної дії, які при їх поєднанні з добавками пластифікуюче-повітровтягувальної дії створюють можливість одержання клінкер-ефективних модифікованих бетонів і будівельних розчинів з заданою проектною маркою за міцністю при стиску, проектними показниками якості, покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема корозійною стійкістю, а також зниженням показника CO<sub>2</sub>-інтенсивності на одиницю продукту.

Наведено результати дослідження впливу цементозаміщуючих матеріалів на структуроутворення та фізико-механічні властивості низькоемісійних змішаних цементів. Аналіз гранулометричного складу вихідних матеріалів дозволяє встановити, що вміст реакційноздатних частинок розміром менше 10 мкм для ГДШ і золи-винесення (36,19 і 22,13 %) значно менший порівняно з СЕМ І 42,5 R (43,41 %), суперцеолітом (48,86 %) і мікрокремнеземом (100,00 %). Це обумовлює недостатньо високі коефіцієнти поверхневої активності ГДШ і золи-винесення, що визначає сповільнення кінетики наростання міцності цементів з вмістом таких ЦЗМ.

Експериментальними дослідженнями показано, що підвищення дисперсності гранульованого доменного шлаку дозволяє збільшити вміст реакційноздатних частинок, що підтверджується зростанням його індексу активності через 28 діб

тверднення на 35 %. Проте відзначено, що підвищення дисперсності ЦЗМ суттєво впливає на їх фізичні властивості, а саме призводить до зниження водовідділення і підвищення водопотреби.

Проведеними дослідженнями згідно EN 450-1:2009 встановлено, що показники пуцоланової активності (PSAI) для високодисперсних добавок мікрокремнезему і суперцеоліту через 90 діб тверднення дорівнюють 1,28 і 1,09. За показниками міцності при згині ( $R_{зг} \geq 0,5$  МПа) і стиску ( $R_{ст} \geq 2,5$  МПа) вапняно-пуцоланового тіста (В:П=1:3) через 28 діб тверднення згідно методики «norma wloska» мікрокремнезем ( $R_{зг} = 4,6$  МПа,  $R_{ст}=9,5$  МПа) та суперцеоліт ( $R_{зг} = 3,2$  МПа,  $R_{ст}=7,9$  МПа) відносяться до високоактивних пуцолан. В той же час, через низьку кількість реакційноздатної фракції 0-10 мкм золи-винесення (PSAI=0,80) згідно «norma wloska» вона не належить до високоактивних пуцолан ( $R_{зг} = 0,6$  МПа,  $R_{ст}=1,8$  МПа). Зроблено висновок, що присутність в складі золи-винесення значної кількості крупних, сферичної форми частинок дозволяє їй виконувати роль мікронаповнювача пластифікуючої дії («ефект ролик-підшипника»).

Аналіз поверхонь функції відгуку водопотреби, водовідділення і пуцоланової активності дозволяє визначити оптимальні склади комбінованих пуцоланових добавок КПД-02 (ЗВ – СЦ) і КПД-03 (ЗВ – СЦ – МК) з НГТ= 31,5 і НГТ=33,0 та  $K_{06}=13,5$  % і  $K_{06}=6,4$  %, при цьому показники пуцоланової активності становлять  $PSAI_{28}=94$  %,  $PSAI_{90}=126$  % і  $PSAI_{28}=99$  %,  $PSAI_{90}=134$  % відповідно.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання низькоемісійних змішаних цементів типу СЕМ IV/В за рахунок оптимізації речовинного та гранулометричного складів неклінкерних складників різної дисперсності комбінованої пуцоланової добавки з урахуванням особливостей розподілу розмірів частинок та їх поверхневої енергії. Результати ДТА і РФА підтверджують, що активний  $SiO_2$  суперцеоліту більш реакційноздатний порівняно з  $SiO_2$  інших пуцоланових добавок, тому реакція з  $Ca(OH)_2$  активно протікає у ранній і пізній періоди тверднення. Це призводить до утворення додаткової кількості С-S-H-

гелю і сприяє збільшенню відносного обсягу гідратних новоутворень в міжзерновому просторі.

Таким чином, оптимізовані склади комбінованих пуцоланових добавок і змішаних цементів типу СЕМ IV/B на їх основі стають раціональним вирішенням проблеми покращення енергоефективності цементного виробництва. Стратегія такого розвитку передбачає, що комбінування ЦЗМ пуцоланічної дії різної дисперсності на основі суперцеоліту, мікрокремнезему та золи-винесення сприяє зниженню емісії CO<sub>2</sub> та збереженню матеріальних ресурсів. Такий підхід також передбачає оптимізацію фізико-механічних властивостей. При виробництві низькоемісійних змішаних цементів забезпечується суттєва економія паливно-енергетичних ресурсів із зниженням викидів CO<sub>2</sub>. В той же час, їх рання міцність є нижчою порівняно з портландцементом типу СЕМ I, тому для повної оцінки ефективності розроблених цементів проведено дослідження впливу модифікаторів на кінетику наростання міцності бетонів на їх основі.

Розроблено склади модифікованих бетонів і будівельних розчинів на основі низькоемісійних змішаних цементів та досліджено їх будівельно-технічні властивості. Встановлено, що технологічний ефект, отриманий від додавання суперпластифікатора до складу дрібнозернистого бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу, становить  $\Delta R_K=94\%$  без зниження міцності при стиску. За рахунок водоредукуючого ефекту ( $\Delta B/C=20\%$ ) технічний ефект ( $\Delta R_{ct}$ ) через 2; 7 і 28 діб відповідно становить 31; 19 і 24 %. Екологічний ефект змішаного цементу СЕМ IV/B складає 47 % за рахунок зниження емісії CO<sub>2</sub>, оскільки викиди вуглекислого газу скорочуються з 865 кг/т цементу (СЕМ I, клінкер-фактор 0,95) до 456 кг/т цементу (клінкер-фактор 0,50).

Встановлено, що застосування комбінованої пуцоланової добавки КПД-03 в складі дрібнозернистого бетону замість 50 % портландцементу СЕМ I в комплексі з 1,50 мас.% РСЕ дозволяє одержати вищі показники міцності на 16,5 % через 28 діб тверднення порівняно з бетонами на основі СЕМ I 42,5 R, що не містять цементозаміщуючих матеріалів.

Реалізація принципів створення модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів дозволяє отримати комплекс якісно нових показників (легкоукладальність, понижене тепловиділення, підвищена корозійна стійкість, атмосферостійкість та ін.), що забезпечують технологічний, технічний, економічний та екологічний ефекти. Модифіковані клінкер-ефективні бетони на основі СЕМ IV/B 32,5 R характеризуються підвищеною водонепроникністю (W10) та морозостійкістю (F150), що визначає збільшення довговічності конструкцій, зниження їх вартості на всіх етапах життєвого циклу. При цьому питома витрата клінкеру на одиницю міцності та CO<sub>2</sub>-інтенсивність клінкер-ефективних бетонів складає 2,9 кг/(м<sup>3</sup>·МПа) та 2,5 кг CO<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·МПа) відповідно.

Підтверджено ефективність одержання самоущільнювальних бетонів (Ц:П:Щ=1:1,27:1,69, В/Ц=0,30) на основі низькоемісійного цементу СЕМ IV/B 32,5 R з витратою 525 кг/м<sup>3</sup> бетону (клінкер-інтенсивність 262,5 кг/м<sup>3</sup> бетону). За рахунок оптимізованого гранулометричного складу низькоемісійного змішаного цементу і раціонально підібраних модифікаторів, забезпечується стабільність показників технологічності і відсутність явища сегрегації. Відзначено високі показники міцності самоущільнювальних бетонів через 2; 7 і 28 діб тверднення – міцність при стиску становила 19,5; 44,6 і 76,4 МПа відповідно, що відповідає класу міцності С45/55. При цьому питома витрата клінкеру на одиницю міцності – 3,4 кг/(м<sup>3</sup>·МПа); відповідно CO<sub>2</sub>-інтенсивність самоущільнювального бетону складає 2,9 кг CO<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·МПа).

Методом математичного планування експерименту проведено проектування складів будівельних розчинів на основі низькоемісійного змішаного цементу для мурування МС 22,5Х. Встановлено, що при оптимальному вмісті цементу (390 кг на 1 м<sup>3</sup> піску) та комплексної хімічної добавки пластифікуюче-повітровтягуювальної дії Master Air 81 (0,11 мас. %) забезпечується висока рухомість розчину та одержується необхідна марка за міцністю М100. Висока функціональність будівельних розчинів на основі низькоемісійного змішаного цементу визначається також терміном придатності розчинової суміші в необхідних межах при забезпеченні повної

відповідності експлуатаційних показників нормативним вимогам для будівельних мурувальних розчинів. Крім цього, такі будівельні розчини характеризуються пониженим висолоутворенням.

Представлено промисловий випуск комбінованої пуцоланової добавки КПД-03 на ТзОВ «Ферозіт» і низькоемісійного змішаного цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004 на ПрАТ «Івано-Франківськцемент», а також впровадження модифікованих бетонів підприємством ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ» і будівельних розчинів підприємством ТзОВ «ВЕСТБЕТОНБУД» на основі розроблених в'язучих.

**Ключові слова:** низькоемісійний змішаний цемент, цементозаміщуючі матеріали, суперцеоліт, комбінована пуцоланова добавка, пуцоланова активність, індекс активності за міцністю, клінкер-ефективний бетон, питома витрата цементу на одиницю міцності, CO<sub>2</sub>-інтенсивність.

### **Список публікацій здобувача:**

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Котів М. В., Чекайло М. В. Ефективність використання низькоенергоємних цементів для будівельних розчинів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва.* 2017. № 877. С. 121–125. ISSN 2520-2332.
2. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Русин Б. Г. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості // *Будівельні матеріали та виробу.* 2017. № 5-6 (96). С. 18–21. ISSN 2413-9890.
3. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Семенів Р. М. Низькоемісійні багатокомпонентні цементу в технології будівельних розчинів // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури.* 2017. Вип. 68. – С. 70–75. ISSN 2415-377X.



4. Іващишин Г. С. Фізико-механічні властивості низькоемісійних багатокомпонентних цементів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. Серія: Теорія і практика будівництва. 2018. № 888. С. 59–64. ISSN 2520-2332.

*Стаття у науковому періодичному виданні, що включене до міжнародних наукометричних баз:*

5. Ivashchyshyn H., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Rusyn B. Study of low-emission multi-component cements with a high content of supplementary cementitious materials // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 4, № 6 (100). P. 39–47. ISSN 1729-3774 (DOI:10.15587/1729-4061.2019.175472). Scopus.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

6. Ivashchyshyn H., Kropyvnytska T., Kotiv R. Production engineering and properties of low-energy masonry cement // *7th International academic conference «GAC-2016»*. 24-26 November 2016. Lviv, 2016. P.141–142.

7. Кропивницька Т. П., Котів Р. М., Іващишин Г. С. Малоенерговмісні багатокомпонентні цементи для будівельних розчинів // *Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві* : матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф. 17-18 листопада 2016 р. Одеса, 2016. С. 87–88.

8. Kropyvnytska T., Semeniv R., Ivashchyshyn H. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 116 : 6th International scientific conference "Reliability and durability of railway transport engineering structures and buildings" (Transbud-2017), Kharkiv, Ukraine, April 19–21, 2017. ISSN 2261-236X (DOI: 10.1051/matecconf/201711601007). Scopus.

9. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Русин Б. Г., Котів Р. М. Сучасні низькоемісійні композиційні цементи // *Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві* : матеріали VII Міжнар. наук.-практ. конф. 17-18 травня 2018 р. Одеса, 2018. С. 172–174.

10. Ivashchyshyn H., Semeniv R. Multicomponent cements for masonry mortars in the low carbon economy // *World sustainable energy days* : international conference, 28 February – 2 March 2018. Wels, Austria, 2018. P. 1–7.
11. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Kotiv R., Ivashchyshyn H. Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone // *20th Internationale Baustofftagung. Bundesrepublik Deutschland*. 12-14 September 2018. Weimar, German, 2018. Band 2. P. 451–459.
12. Kropyvnytska T., Kotiv R., Ivashchyshyn H. Nano-modified composite cements for mortars // *Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*. 30 October – 2 November 2018. Beijing, China, 2018. P. 403–416.
13. Ivashchyshyn H., Kropyvnytska T., Kirakevych I. Low-carbon blended cement with high content of supplementary cementitious materials // VIII Міжнародний молодіжний науковий форум "*Litteris et Artibus*" & 13-та Міжнародна конференція "*Молоді вчені до викликів сучасної технології*" : матеріали. 22-24 листопада 2018. Львів, 2018. С. 105–106.
14. Ivashchyshyn H., Horpynchenko O. Economic and environmental benefits of low-energy blended cements // *World sustainable energy days* : international conference, 27 February – 1 March 2019. Wels, Austria, 2019. P. 1–6.
15. Ivashchyshyn H., Rusyn B. Economic and environmental aspects of using low-carbon multicomponent cements // *Sustainability, economics and safety* : proceedings of the international seminar. 11-12 April 2019. Szczecin, Poland, 2019. P. 45.
16. Шістка М., Івацішин Г., Кропивницька Т. П. Вплив цементозаміщуючих матеріалів на міцнісні властивості низькоемісійних цементів // *Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві* : тези II Всеукр. наук.-практ. конф. здобувачів вищої освіти і молодих вчених. 11-12 квітня 2019 р. Одеса, 2017. С. 37–38.
17. Kropyvnytska T., Rucinska T., Ivashchyshyn H., Kotiv R. Development of eco-efficient composite cements with high early strength // *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020. Vol. 47 : Proceedings of CEE 2019. Advances in resource-saving technologies and

materials in civil and environmental engineering. P. 211–218. ISSN 2366-2557 (DOI: 10.1007/978-3-030-27011-7\_27). Scopus.

18. Іващишин Г. С., Русин Б. Г., Кіракевич І. І., Кілочко Н. Я. Вплив цементозаміщуючих матеріалів на міцність низькоемісійних цементів // *Теорія і методи будівельного матеріалознавства: матеріали V Міжнар. наук.-практ. конф. 4-5 жовтня 2019 р. Харків, 2019. С. 4–6.*

19. Саницький М. А., Іващишин Г. С., Русин Б. Г. Оптимізація складу багатокомпонентних цементів з високим вмістом цементозаміщуючих мінеральних добавок // *Моделювання та оптимізація будівельних композитів : матеріали міжнародного семінару. 21-22 листопада 2019 р. Одеса 2019. С. 159–161.*

*Патент:*

20. Зв'язуюче: пат. 116303 Україна. № а201610807; заявл. 27.10.2016; опубл. 26.02.2018, Бюл. №4. 3 с. (Патент на винахід).

## ABSTRACT

*Ivashchyshyn H. S. Low-carbon blended cements and modified concrete and building mortars on their basis. On rights of the manuscript.*

PhD thesis (Doctor of Philosophy) in Engineering sciences by specialty 192. “Construction and civil engineering ” (19 – Architecture and Construction). – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. – Lviv, 2019.

The dissertation is devoted to solving the problem of obtaining eco-efficient concretes and mortars due to the development of low-carbon cements, which are obtained by blending Ordinary Portland cement (CEM I) with active mineral additives of various types related to supplementary cementitious materials (SCMs). The advantages of such cement systems are the high level of energy saving and the low CO<sub>2</sub> emissions of cement production combined

with the high durability of concrete on their basic. It has been shown that the combined pozzolanic additives thanks to optimizing the material and particle size distribution can be a dedicated component in the production of efficient concretes or mortars. They can be directly blended with CEM I in the concrete mixer or be part of factory blended cement. It is noted that during the pozzolanic reaction between high-activity superzeolite and micro silica, low-calcium fly ash with calcium hydroxide stimulate the processes of formation the hydration phases in the intergranular space and the compaction of the microstructure of the cement matrix. It and combination with additives of plasticizing and air-entering action provides the technical&technological effect and eco-economic efficiency.

The topicality of developing low-carbon blended cements and modified concretes and mortars based on them is consistent with the worldwide concept of Sustainable Development, the vector of movement of which is the rational use and economy of material and energy resources. The development of such binders allows to create progressive models of rational use of natural raw materials, fuel, electricity, utilize production wastes and reduce greenhouse gas emissions. This approach addresses a number of important environmental, economic and social issues.

An analytical review of the literature is made, and it is shown that the realization of the concept of low carbon development in the cement and concrete sector is mainly achieved by improving the production process and reducing the clinker factor of cement. Energy savings in Portland cement clinker production technology are realiz by 90 % through the transition from wet to dry production. So, the next step is to develop low-carbon cements through increased use of supplementary cementitious materials and application of modern equipment. It is noted that the main components of cement are characterized by different coefficients of grindability, so it is recommended to carry out separate grinding in the production of multicomponent cements. This achieves an effective particle distribution for each component of multicomponent cements.

The directions of supplementary cementitious materials using for reducing clinker intensity are analyzed. In the countries of the European Union, SCMs is most often added

during cement production with compatible or separate grinding. In this way is control the level of substitution of the Portland cement clinker and the component composition of cement by regulatory documents (EN 197-1, EN 413). However, the experience of the USA, where only 5 types of cement with a regulatory ratio of components (ASTM C150, ASTM C595) are made, and SCMs are added directly during the manufacture of concrete or mortar is gaining popularity. At the same time, the production of organo-mineral additives (OMA) on the basis of local supplementary cementitious materials is being developed, which allows to reduce the costs of CEM I and to ensure the design properties of finished composites. In particular, these OMAs include PozzoSlag (USA), which is obtained on the basis of fly ash and ground granulated blast furnace slag (GGBFS), as well as «ZeoSlag» (Slovakia) – based on natural zeolite and GGBFS. However, the cement industry is already experiencing a shortage of slag, so it is important to look for new combinations of supplementary cementitious materials to reduce the specific consumption of Portland cement clinker in concrete and mortar.

Analysis of data in the field of chemistry and technology of cements and concretes, as well as the known patterns of formation of artificial stone structure with the given properties allows to hypothesize the feasibility of developing low-carbon blended cements, obtained by separate grinding and rational design of granulometric and substance compositions of combined pozzolanic additives (CPA). The combination CPA with additives of plasticizing and air-entering action provides create the possibility of obtaining clinker-efficient modified concretes and mortars with the a given design class of compressive strength, design quality properties, improved performance properties.

Results of research of supplementary cementitious materials' influence on structure formation and physical and mechanical properties of low-carbon blended cements are presented. The particle size distributions analysis of the output materials revealed that the content of reactive particles smaller than 10  $\mu\text{m}$  for the GGBFS and fly ash (36.19 and 22.13 %) were significantly lower compared to CEM I 42,5 R (43.41 %), superzeolite (48.86 %) and micro silica (100.00 %). This causes insufficiently high coefficients of surface activity,

which determines the deceleration of the kinetics of the increase in the strength of the cement with the content of low active SCMs.

Experimental studies have shown that increasing the dispersion of ground granulated blast furnace slag allows to increase the content of reactive particles, which is confirmed by an increase the strength activity index (SAI) of GGBFS by 35 % after 28 days of curing. However, it is note that increasing the dispersion of SCMs significantly affects their physical properties, namely, leads to a decrease bleeding and increase water demand.

Studies according to EN 450: 2009 shows that the pozzolanic activity (PSAI) for highly dispersed micro silica and superzeolite additives is equal to 1.28 and 1.09 after 90 days of curing. According to the «norma wloska» method the flexural and compressive strength ( $R_{fs} \geq 0.5$  MPa,  $R_{cs} \geq 2.5$  MPa) of lime-pozzolanic paste (L: P = 1: 3) were determined for micro silica ( $R_{fs} = 4.6$  MPa,  $R_{cs} = 9.5$  MPa) and superzeolite ( $R_{fs} = 3.2$  MPa,  $R_{cs} = 7.9$  MPa) after 28 days of curing. It allows them to be attributed to highly active pozzolans. At the same time, for fly ash PSAI is 0.80 due to the low amount of reactive fraction of 0-10  $\mu\text{m}$ , and according to «norma wloska» the FA does not belong to highly active pozzolan ( $R_{fs} = 0.6$  MPa,  $R_{cs} = 1.8$  MPa). It is conclud that the presence large number of coarse, spherical particlesin in the composition of fly ash allows it to perform the role of microfiller with plasticizing action («ball bearing effect»).

The analysis of the functions surfaces of water demand, bleeding and pozzolanic activity allows to determine the optimal compositions of the combined pozzolanic additives CPA-02 (FA – SZ) and CPA-03 (FA – SZ – MS) with  $WD=31,5$  % and  $WD=33,0$  %;  $K_{Vol}=13,5$  % and  $K_{Vol}=6,4$  %. At the same time indicators of pozzolanic activity are  $PSAI_{28} = 94$  %,  $PSAI_{90} = 126$  % and  $PSAI_{28} = 99$  %,  $PSAI_{90} = 134$  % respectively.

It is theoretically substantiated and experimentally confirmed the possibility of obtaining low-carbon blended cements type CEM IV / B by optimizing the material and particle size distribution of non-clinker components with different dispersion of the combined pozzolanic additive, taking into account the peculiarities of the particle size distribution and their surface energies. The results of DTA and RFA confirm that the active

$\text{SiO}_2$  of superzeolite is more reactive than  $\text{SiO}_2$  of other pozzolanic additives, so the reaction with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is active in the early and late time of hardening. This leads to the formation of an additional amount of C-S-H-gel and contributes to the increase of relative volume of hydrated products in the intergranular space.

Thus, optimized formulations of combined pozzolanic additives and blended cements CEM IV/B on their basis become a rational solution to the problem of improving the energy efficiency of cement production. The strategy of such development implies that the combination of SCMs pozzolanic action of different dispersion based on superzeolite, micro silica and fly ash, reduces  $\text{CO}_2$  emissions and conserves material resources. This approach also involves optimization of physical and mechanical properties. In the production of low-carbon blended cements significant savings of fuel and energy resources while reducing  $\text{CO}_2$  emissions are ensured. At the same time, their early strength is lower than CEM I, therefore, to fully evaluate the effectiveness of the developed cements, the study of the effect of modifiers on the kinetics of the strength increasing of concrete based on them.

The compositions of modified concretes and mortars have been developed on the basis of low-carbon blended cements and their construction and technical properties have been investigated. It was found that the addition of superplasticizer to the composition of fine-grained concrete based on low-carbon blended cement provides the technological effect  $\Delta W = 94 \%$  without reducing the compressive strength. The technical effect ( $\Delta R_{cs}$ ) after 2, 7 and 28 days, respectively, is 31, 19 and 24 % due to the water-reducing effect ( $\Delta W/C = 20 \%$ ). The ecological effect of blended cement CEM IV / B is 47 % due to the reduction of  $\text{CO}_2$  emission from 865 kg per tonne of cement (CEM I, clinker factor – 0.95) to 456 kg per tonne of cement (clinker factor – 0.50).

It is established that the use of the combined pozzolanic additive CPA-03 in the composition of fine-grained concrete instead of 50 % Portland cement CEM I with adding PCE in the amount of 1.50 % allows to obtain higher strength values by 16.5 % after 28 days of hardening compared to the concrete based on CEM I 42,5 R without supplementary cementitious materials.

The implementation of the principles of creation modified concretes based on low-carbon blended cements allows to obtain a complex of qualitatively new indicators (workability, reduced heat of hydration, increased corrosion resistance, weathering resistance, etc.), providing technological, technical, economic and environmental effects. Clinker-efficient concretes based on CEM IV/B 32,5 R are characterized by reduced water permeability (W10) and increased frost resistance (F150), which determines the rise of durability of structures, their decrease the cost at all stages of the life cycle. A significant reduction in the specific consumption of clinker per unit strength – 2.9 kg/(m<sup>3</sup>·MPa) and the CO<sub>2</sub> intensity of clinker-efficient concrete is 2.5 kg CO<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup>·MPa).

The efficiency of obtaining self-compacting concretes (C: FA: CA = 1: 1,27: 1,69, W/C = 0.30) on the basis of low-carbon CEM IV/B 32.5 R cement with a consumption of 525 kg per m<sup>3</sup> of concrete (clinker intensity 262.5 kg / m<sup>3</sup> of concrete) and was confirmed. Due to the optimized particle size distribution of low-carbon blended cement and rationally selected modifiers, the stability of the manufacturability indicators and the absence of the segregation phenomenon are ensured. High strength indicators were noted – after 2; 7 and 28 days of hardening the compressive strength were 19.5; 44.6 and 76.4 MPa, respectively, which corresponds to the strength class C45/55. Specific consumption of clinker per unit strength – 3.4 kg/(m<sup>3</sup>·MPa); the CO<sub>2</sub> intensity of the self-compacting concrete is 2.9 kg of CO<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup>·MPa).

The design of building mortars compositions based on low-carbon blended cement for mortars MC 22,5X by the method of mathematical planning of the experiment is carried out. It is established that the optimum content of cement is 390 kg per 1 m<sup>3</sup> of sand and the flow rate of the complex chemical additive plasticizing and air-entering action – 0.11 %, in which the high workability of the system is ensured and the required class of strength M100 is obtained. The high functionality of building mortars on the basis of low-carbon blended cement is also determined by the shelf life of the mortar within the required limits while



ensuring full compliance with the performance requirements for building masonry mortars. In addition, such mortars are characterized by reduce the efflorescence formation.

The industrial release of the combined pozzolanic additive CPA-03 at “Ferozit” LLC and low-carbon blended cement for mortars MC 22,5X DSTU B B.2.7-124-2004 at PJSC “Ivano-Frankivsk Cement” and the production of modified concretes by the enterprise “TPK “BUDSPORT” LLC and building mortars by “VESTBETONBUD” LLC based on the developed binders are presented.

**Keywords:** low-carbon blended cement, supplementary cementitious materials, superzeolite, combined pozzolanic additive, pozzolanic activity, strength activity index, clinker-efficient concrete, specific cement consumption per unit strength, CO<sub>2</sub> intensity.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	21
ВСТУП .....	22
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	30
1.1. Екоєфективні рішення у технології виробництва цементів .....	30
1.2. Технічні та екологічні переваги виробництва змішаних цементів.	36
1.3. Вплив модифікаторів на властивості бетонів і будівельних розчинів .....	44
1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза .....	49
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	52
2.1. Характеристика вихідних матеріалів .....	52
2.2. Фізико-механічні випробування .....	64
2.3. Фізико-хімічні методи досліджень .....	68
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЦЕМЕНТОЗАМІЩУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФІЗИКО- МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ ЗМІШАНИХ ЦЕМЕНТІВ .....	71
3.1. Вплив дисперсності на властивості цементозаміщуючих матеріалів різної природи активності .....	71
3.2. Фізико-механічні властивості змішаних цементів .....	78
3.3. Оптимізація складу цементозаміщуючих матеріалів для одержання комбінованих пуцоланових добавок методом математичного планування експерименту .....	81

3.4. Фізико-хімічні особливості гідратації низькоемісійних змішаних цементів .....	92
3.5. Будівельно-технічні властивості низькоемісійних змішаних цементів .....	99
Висновки до розділу .....	110
<b>РОЗДІЛ 4. МОДИФІКОВАНІ БЕТОНИ І БУДІВЕЛЬНІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ .....</b>	<b>113</b>
4.1. Дослідження впливу модифікаторів на фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів .....	113
4.2. Проектування складів екоефективних модифікованих бетонів на основі змішаних цементів .....	120
4.3. Самоущільнювальні бетони на основі низькоемісійних змішаних цементів .....	123
4.4. Показники якості модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів .....	129
4.5. Будівельні розчини на основі низькоемісійних цементів та дослідження їх технологічних і фізико-механічних властивостей .....	133
Висновки до розділу .....	138
<b>РОЗДІЛ 5. ПРОМИСЛОВИЙ ВИПУСК НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ ЗМІШАНИХ ЦЕМЕНТІВ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ І БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ НА ЇХ ОСНОВІ .....</b>	<b>141</b>
5.1. Промисловий випуск комбінованої пуцоланової добавки і дослідно-промислова апробація модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів .....	141

5.2. Промисловий випуск цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (цемент для мурування МС 22,5Х) і дослідно-промислова апробація будівельних розчинів на його основі .....	145
5.3. Техніко-економічне обґрунтування ефективності використання низькоемісійних змішаних цементів і модифікованих бетонів на їх основі .....	151
Висновки до розділу .....	157
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	164
ДОДАТКИ .....	180

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

CEM I 42,5 R	–	портландцемент з високою ранньою міцністю ДСТУ Б EN 197-1:2015
CEM II/A-S 32,5 R	–	портландцемент з шлаком з високою ранньою міцністю ДСТУ Б EN 197-1:2015
ЦБР 300	–	цемент для будівельних розчинів ДСТУ Б В.2.7-124-2004
МС 22,5Х	–	цемент для мурування ДСТУ Б EN 413-1:2015
СЦ	–	суперцеоліт
ЗВ	–	зола-винесення
МК	–	мікрокремнезем
РСЕ	–	полікарбосилатні етери
ЛСТ	–	лінгосульфонат технічний
ПВ	–	добавка повітровтягувальної дії
ГДШ	–	гранульований доменний шлак
ЦЗМ	–	цементозаміщуючі матеріали
НЗЦ	–	низькоемісійний змішаний цемент
$S_{пит}$	–	питома поверхня
$K_{isa}$	–	диференційний коефіцієнт розподілу частинок за питомою поверхнею
SAI	–	індекс активності за міцністю
PSAI	–	індекс пуцоланової активності за міцністю
В/Ц	–	водо-цементне відношення
НГТ	–	нормальна густина тіста
$K_{об}$	–	коефіцієнт водовідділення
$K_{ст,90}$	–	коефіцієнт корозійної стійкості за міцністю при стиску через 90 діб тверднення в агресивному середовищі
КПД-02	–	комбінована пуцоланова добавка на основі золи-винесення і суперцеоліту
КПД-03	–	комбінована пуцоланова добавка на основі золи-винесення, суперцеоліту і мікрокремнезему
КПД-М2	–	модифікована комбінована пуцоланова добавка на основі золи-винесення і суперцеоліту
РФА	–	рентгенофазовий аналіз
ДТА	–	диференційно-термічний аналіз
РЕМ	–	растрова електронна мікроскопія
ОК	–	осадка конуса бетонної суміші
$R_{ст}$	–	границя міцності при стиску
ДБЗ	–	дрібнозернистий бетон
СУБ	–	самоущільнювальний бетон

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Реалізація концепції низьковуглецевого розвитку є важливою частиною стратегічних цілей світової економіки. Інтегровані рішення цементної промисловості для забезпечення політики сталого розвитку спрямовані на зменшення емісії CO<sub>2</sub> шляхом зниження вмісту високоенергоємного портландцементного клінкеру в складі цементів. Одним з найбільш дієвих методів зниження вуглецевого сліду сектору цементу та бетону є розширене використання цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ), які можуть бути складником змішаного цементу чи додаватися в бетонозмішувач як окремий компонент бетонної або розчинової суміші.

Технологія одержання низькоемісійних змішаних цементів (НЗЦ) передбачає сумісний або роздільний помел звичайного портландцементу СЕМ І 42,5 R та різних видів ЦЗМ. Поглиблене трактування ролі цементозаміщуючих матеріалів, а також врахування їх синергетичної взаємодії сприяє найефективнішій реалізації потенційних в'язучих властивостей низькоемісійних змішаних цементів. Перевагами таких цементних систем є високий рівень енергозбереження та низькі викиди CO<sub>2</sub> при виробництві цементів у поєднанні з вищою довговічністю бетонів і будівельних розчинів на їх основі. Разом з тим, при введенні значної кількості ЦЗМ спостерігається зниження кінетики наростання міцності виробів на основі змішаних цементів, що призводить до обмеження області застосування таких в'язучих. З метою подолання цих недоліків та підвищення активності основних компонентів необхідно розробити сучасний підхід для створення ефективних низькоемісійних змішаних цементів. Він включатиме вплив характеристик цементозаміщуючих матеріалів різних видів і їх співвідношення на фізико-механічні властивості низькоемісійних змішаних цементів, а також особливості їх структуроутворення.

Комплекс робіт щодо впровадження ідеї створення низькоемісійних змішаних цементів та модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі передбачає оптимізацію їх мікро- та мезоструктури за рахунок високої щільності упакування високодисперсних частинок комбінованих пуцоланових добавок шляхом інтенсифікації пуцоланових реакцій та ущільнення структури бетону через покращення перехідної зони між матрицею цементного каменю та заповнювачем. При твердненні таких цементів зменшується кількість кальцію гідроксиду, так як у процесі гідратації він максимально зв'язується суперпуцоланою в міцні гідратні утворення, що запобігає утворенню висолів.

Отже, розроблення низькоемісійних змішаних цементів з використанням комбінованої пуцоланової добавки та застосування бетонів і будівельних розчинів на їх основі є актуальним, що відповідає світовій концепції збалансованого розвитку та життєвого циклу з раціональним використанням та економією матеріальних і енергетичних ресурсів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконана в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Технології створення низькоемісійних багатокомпонентних цементів та модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі» (номер держреєстрації 0117U007178) 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 модифікованих цементів для мурувальних і штукатурних робіт та будівельних розчинів на їх основі» відповідно до договору № 0528 (номер держреєстрації 0115U004209); «Розроблення та дослідження нових типів цементів ПрАТ «Івано-Франківськцемент» та бетонів на їх основі» відповідно до договору № 0611 (номер держреєстрації 0119U102242). У зазначених роботах автор була виконавцем і відповідальним виконавцем.

**Мета роботи і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розроблення низькоемісійних змішаних цементів за рахунок комплексного поєднання звичайного портландцементу типу СЕМ І та комбінованих пуцоланових добавок як цементозаміщуючих матеріалів природного і техногенного походження, з хімічними добавками пластифікуюче-повітровтягувальної дії у напрямку формування заданих будівельно-технічних властивостей модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі при мінімізації енерговитрат на виробництво в'язучих.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз досліджень впливу цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ) на техніко-економічні показники низькоемісійних змішаних цементів та екоефективних модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі;

- дослідити гранулометричний розподіл за розміром основних складників змішаних цементів і вплив їх дисперсності на властивості цементозаміщуючих матеріалів різної природи активності;

- визначити вплив ЦЗМ на фізико-механічні властивості низькоемісійних бінарних цементів і методом математичного планування експерименту провести оптимізацію складу комбінованої пуцоланової добавки для одержання низькоемісійних змішаних цементів з заданими фізико-механічними показниками;

- встановити закономірності структуроутворення низькоемісійних змішаних цементів типу СЕМ IV/B з клінкер-фактором 0,50 та дослідити їх будівельно-технічні властивості;

- виконати експериментальні дослідження впливу комплексних модифікаторів на технологічні показники і кінетику набору міцності бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів;

- запроєктувати клінкер-ефективні склади модифікованих бетонів і дослідити показники якості самоущільнювальних бетонів на основі СЕМ IV/B;

- дослідити будівельно-технічні властивості будівельних розчинів на основі низькоемісійних змішаних цементів;



- здійснити промисловий випуск низькоемісійних змішаних цементів і комбінованої пуцоланової добавки та впровадження модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі, надати техніко-економічне обґрунтування їх ефективності.

*Об'єктом досліджень* є процеси регулювання властивостей модифікованих бетонів і будівельних розчинів на основі низькоемісійних змішаних цементів за рахунок синергічного поєднання та оптимізації гранулометричного складу цементозаміщуючих матеріалів різної дисперсності та генезису в напрямку створення клінкер-ефективних конструкційних матеріалів нового покоління.

*Предметом досліджень* є низькоемісійні змішані цементы та модифіковані бетони будівельні розчини, що дозволяють якісно проводити інженерно-технічні роботи і зводити монолітні конструкції згідно сучасних тенденцій у будівництві.

**Методи досліджень.** Для виконання експериментальних результатів застосовано комплекс сучасних методів фізико-хімічного аналізу: лазерну гранулометрію, рентгенівську дифрактометрію, растрову електронну мікроскопію та ін. Визначення фізичних, фізико-механічних та будівельно-технічних властивостей низькоемісійних змішаних цементів та модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі проведено згідно діючим нормативним документам і загальноприйнятим методикам. Оптимізацію складу цементозаміщуючих матеріалів проведено із застосуванням симплекс-решітчастого плану Шеффе «суміш-властивість» з використанням концентраційного трикутника Гіббса. В якості цільових функцій використовували показники водовідділення, водопотреби та пуцоланової активності цементозаміщуючих матеріалів.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість одержання низькоемісійних змішаних цементів шляхом поєднання портландцементу типу СЕМ І та оптимізованої за речовинним і гранулометричним складом

комбінованої пуцоланової добавки на основі високоактивних ультрадисперсних частинок (суперцеоліту, мікрокремнезему) і низькокальцієвої золи-винесення;

- вперше встановлена можливість використання комбінованої пуцоланової добавки для одержання низькоемісійних змішаних цементів та проектування складів модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі, оскільки за рахунок роздільного помелу основних складників цементу та їх подальшого змішування забезпечується ефективний розподіл розмірів частинок, а використання органічних модифікаторів, зокрема суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу, призводить до формування міцних і стійких продуктів гідратації цементного каменю;

- показано, що внаслідок довготривалої пуцоланової реакції між високоактивними суперцеолітом і мікрокремнеземом, а також низькокальцієвою золою-винесення з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  стимулюються процеси утворення гідратних фаз у міжзерновому просторі та відбувається ущільнення мікроструктури цементуючої матриці, оскільки реакція кальцію гідроксиду з  $\text{SiO}_2$  активно протікає у пізній період тверднення;

- отримано комплекс експериментально-статистичних моделей технологічних та фізико-технічних показників низькоемісійних цементів та модифікованих бетонів і будівельних розчинів на їх основі, що кількісно характеризують дію полідисперсних цементозаміщуючих матеріалів з пуцолановими властивостями та полікарбоксилатних суперпластифікаторів нової генерації і повітровтягувальних добавок у напрямку забезпечення заданих властивостей;

- подальший розвиток отримало розроблення наукових засад проектування бетонів і будівельних розчинів з оптимізованими властивостями на основі низькоемісійних змішаних цементів за критеріями легковкладальності, стандартної та ранньої міцностей, довговічності з врахуванням економічних та екологічних аспектів.

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

- розроблено склади низькоемісійних змішаних цементів типу СЕМ IV/B з вмістом комбінованої пуцоланової добавки та експериментально підтверджено технічні та економічні переваги даних в'язучих порівняно із бінарними цементами;

- за результатами досліджень розроблено проект технічних умов (ТУ У 23.5-02071010-177:2020) «Модифіковані низькоемісійні змішані цементами». Низькоемісійні змішані цементами типу СЕМ IV одержуються за технологією змішування комбінованих пуцоланових добавок, зокрема КПД-03 (випуск дослідної партії 50 т), з портландцементом СЕМ I 42,5 R;

- розроблені склади модифікованих бетонів на основі низькоемісійного змішаного цементу з покращеними експлуатаційними характеристиками, а саме з підвищеною сульфатостійкістю ( $K_{ст,90}=1,17$ ), водонепроникністю W10, морозостійкістю F150;

- теоретичні положення дисертаційної роботи та результати експериментальних досліджень і промислового впровадження використовуються в навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка» при викладанні дисциплін «Наукові дослідження в будівництві», «Технології утилізації відходів у будівництві» 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 при науковому консультуванні 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, 7] – дослідження фізико-механічних властивостей мурувального розчину на основі низькоенергоємного цементу; [2, 9, 10] – визначення ефективності розроблення багатокомпонентних цементів, що відповідають концепції сталого розвитку; [3, 12] –

дослідження впливу повітровтягувальної добавки і витрати низькоемісійного цементу для мурування на кінетику наростання міцності будівельного розчину; [4, 14] – дослідження фізико-механічних властивостей низькоемісійних багатокomпонентних цементів; [5, 19] – дослідження впливу суміші ЦЗМ в системі ГДШ-ЗВ-СЦ на їх водопотребу і водовідділення методом математичного планування експерименту; [6] – визначення класу міцності цементу для мурування згідно EN 196-1; [8] – визначення методів підвищення довговічності цегляної кладки за рахунок використання низькоемісійного цементу для мурування; [11, 17] – дослідження впливу пластифікаторів на фізико-механічні властивості низькоемісійних змішаних цементів з клінкер-фактором 0,50; [13, 15] – визначення екологічного ефекту та економічної ефективності виробництва низькоемісійних змішаних цементів; [16, 18] – дослідження впливу цементозаміщуючих матеріалів на показники міцності низькоемісійних цементів; [20] – патентний пошук, розроблення складів низькоемісійних цементів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи та її результати доповідались і обговорювались на конференціях: 7th International academic conference “Geodesy, architecture & construction 2016” (Львів, Україна, 2016), VI Міжнародна науково-практична конференція «Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві» (Одеса, Україна, 2016), 6th International Scientific Conference “Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings” (Харків, Україна, 2017), 20th International Conference on Building Materials “IBAUSIL” (Веймар, Німеччина, 2018), Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues (Пекін, Китай, 2018), 8th International Joint Youth Science Forum «Litteris et Artibus» (Львів, Україна, 2018), World Sustainable Energy Days (Лінц, Австрія, 2018, 2019), International seminar on sustainability, economics and safety (Щецін, Польща, 2019), II Всеукраїнська науково-практична конференція здобувачів вищої освіти і молодих вчених (Одеса, Україна, 2019), International Conference Current Issues of Civil and Environmental Engineering Lviv – Košice –

Rzeszów (Львів, Україна, 2019), V Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і методи будівельного матеріалознавства» (Харків, Україна, 2019), міжнародний семінар «Моделювання та оптимізація будівельних композитів» (Одеса, Україна, 2019).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 20 наукових праць, з них 4 статті у наукових фахових виданнях України, 1 – у виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus), 14 публікацій у матеріалах вітчизняних і міжнародних конференцій (2 з яких входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus) і 1 патент на винахід.

**Структура та обсяг дисертації.** Основна частина дисертаційної роботи викладена на 141 сторінках друкованого тексту та складається із вступу, п'яти розділів, висновків. Повний обсяг дисертації становить 207 сторінок та включає 48 таблиць, 65 рисунки, список використаних джерел із 161 найменувань на 16 сторінках і додатки.

## РОЗДІЛ 1

### СТАН ПИТАННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 1.1. Екоєфективні рішення у технології виробництва цементів

Питання зміни клімату в останні роки є актуальним внаслідок виникнення загрози зникнення частини екосистеми. Катастрофи, що є наслідком забруднення навколишнього середовища, стають проблемами цілого світу, тому з метою зниження темпів глобального потепління розроблено ряд документів для контролю за зростанням температури Землі. Відповідно до вимог Паризької угоди згідно Рамкової конвенції ООН про зміну клімату (UNFCCC) щодо регулювання заходів зі зменшення викидів діоксиду вуглецю з 2020 до 2050 року необхідно реалізувати світову стратегію низьковуглецевого розвитку щодо стримування підвищення температури на планеті до рівня, суттєво меншого ніж на 2 °C [132]. На шляху до імплементації Паризької угоди стосовно заходів пом'якшення клімату в світі Україна повинна реалізувати ряд концептуальних основ та стратегій, зокрема пришвидшити виконання засад низьковуглецевого розвитку. Для впровадження Паризької Угоди необхідно розробити систему моніторингу, звітності та верифікації парникових викидів, що є ключовим інструментом для реалізації концепції низьковуглецевого розвитку в Україні і світі [37, 59].

Зниження рівня CO<sub>2</sub> вимагає реалізації засад сталого розвитку в усіх галузях народного господарства, особливо в будівельній, яка є однією з найважливіших та впливає на ефективність функціонування всієї системи господарювання країни [158]. Вагомий внесок сектору будівництва для економіки будь-якої країни пояснюється тим, що капітальне будівництво створює велику кількість робочих місць та використовує продукцію багатьох галузей [48]. Економічний ефект від розвитку

будівельної галузі полягає у мультиплікативному ефекті коштів, вкладених у будівництво, тому що з його прогресом розвивається: виробництво будівельних матеріалів і відповідного обладнання, машинобудівна галузь, металургія та металообробка, нафтохімія, енергетика тощо. Також будівництво більше за інші галузі економіки сприяє розвитку підприємств малого та середнього бізнесу [155].

В роботі М. Шнайдера [80] зазначено, що основним конструкційним матеріалом в будівельному секторі на сьогодні залишається бетон і, згідно прогнозу, попит на бетон до 2050 зросте на 12-13 %. Оскільки, технології виробництва будівельних матеріалів розвиваються в напрямку збільшення ефективного використання ресурсів, то пріоритетним є завдання знизити енергоємність цього матеріалу [133]. Однак, сучасні бетони містять в своєму складі 350-500 кг цементу/м<sup>3</sup> бетону, на виробництво якого припадає 5-8 % всіх викидів CO<sub>2</sub> у світі, тому завдякням технологів є підвищення ефективності цементу і зниження його вмісту в бетоні і будівельних розчинах [127].

Згідно звіту CEMBUREAU [83] цементна промисловість досягла значного прогресу щодо ефективності виробництва та технологічних процесів, проте рівень забруднення навколишнього середовища в процесі виробництва цементу постійно зростає. На даний час викиди CO<sub>2</sub> складають 2,34 Гт/рік, що пов'язане із пришвидшенням темпів будівництва у світі. Огляд останніх тенденцій у світовому виробництві показує, що виробництво цементу зросло до 4,65 млрд. т за рік, при тому 52,0 % припадає на Китайську народну республіку [157]. Особливо швидко розвиваються Індія (6,2 %), оскільки в даній країні є високий попит на покращення інфраструктури та будівництво житла. Країнами Європейського союзу виробляється 5,3 % світового цементу, а на Україну припадає – 0,2 % (9 млн. т/рік). В той же час, викиди CO<sub>2</sub> під час виробництва 1 т портландцементного клінкеру залишаються на рівні 0,865 т. Зниження попиту на цемент не очікується, оскільки за споживанням на планеті цемент займає друге місце після води. Тому інтегровані рішення цементної промисловості для забезпечення стратегії низьковуглецевого розвитку спрямовані на

скорочення споживання енергетичних ресурсів, удосконалення технологій, підвищення його ефективності та проведення раціональної екологічної політики [101].

Основними джерелами викидів CO<sub>2</sub> при виробництві цементу є прямі викиди від процесу декарбонізації (50 %), спалювання палива (40 %) та непрямі викиди, пов'язані зі споживанням електроенергії (10 %). Викиди вуглецю в цементній промисловості можуть бути зменшені за рахунок удосконалення виробничого процесу, модернізації цементного заводу з метою зниження використання електричної та теплової енергії, підвищення цінності відходів у виробничих процесах або використання їх в якості альтернативних видів палива, що виключає проблему створення сміттєзвалищ та спалювання відходів [143].

Вловлювання викидів CO<sub>2</sub> згідно з дорожньою картою [157] займає ключове місце серед методів зниження рівня вуглекислого газу, але ця технологія є найбільш капіталоемною. У 2017 в Цюріху поруч із заводом з перероблення відходів фірма Climeworks відкрила першу в світі комерційну станцію, яка переробляє вуглекислекислий газ і продаває його підприємству для вирощування овочів. За рік Climeworks утилізував 900 тонн CO<sub>2</sub>, але вартість такого очищення повітря на сьогодні становить 600 USD/т CO<sub>2</sub> – для широкомасштабного впровадження технології потрібне зниження вартості до 150 USD/т CO<sub>2</sub> [94]. Проте, якщо методи прямого вловлювання вуглекислого газу стануть дешевшими і доступнішими, потреба в переході на ресурсозберігаючі технології і відновлювані джерела енергії знизиться і виникне проблема в сировинній базі. Тому вловлювання CO<sub>2</sub> розглядають лише як останній ключовий елемент зниження темпів глобального потепління, який вирішуватиме проблему забруднення повітря після проведення модернізації виробничих процесів і максимального збереження природних матеріалів.

Перехід з технології мокрого способу (6000-6500 МДж/тонну клінкеру) виробництва цементу на сухий (3382-3605 МДж/тонну клінкеру) реалізований на 90 %, тому одним з напрямів перспективного розвитку цементної промисловості є



вирішення проблем енергозбереження при виробництві цементів з вмістом портландцементного клінкеру менше 65 % [105]. Рівень заміщення клінкеру та комбінація різних типів основних складників згідно з ДСТУ EN 197-1:2015 і ДСТУ Б В.2.7-46:2010 визначає тип цементу [25, 28]. До низькоемісійних цементів можна віднести СЕМ III/A,B,C з вмістом гранульованого доменного шлаку 36 – 95 мас.%, СЕМ IV/B з вмістом пуцоланових добавок 36 – 55 мас. %, композиційні цементи СЕМ V/A,B, що вимагають поєднання цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ) з гідравлічними та пуцолановими властивостями у кількості 36 – 80 мас. %.

Низькоемісійними в'язучими є цементи для будівельних розчинів (ЦБР) згідно ДСТУ Б В.2.7-124-2004 і цементи для мурування (МС) згідно ДСТУ Б EN 413-1:2015, вміст клінкеру в яких може бути знижений до 20 і 40 % відповідно, а склад мінеральних добавок не регламентується [26, 27]. Такі цементи є одним із пріоритетних напрямків у технології виготовлення будівельних розчинів і рядових низькомарочних бетонів, їх використання є найбільш простим і доступним шляхом економії палива та сировинних ресурсів в цементній промисловості [42, 60, 78]. Основним виробником цементів для мурування в Європі є концерн Grupie LafargeHolcim – цемент Lero® (Польща) і Multibat PLUS (Чехія).

Поглиблене трактування ролі цементозаміщуючих матеріалів, а також врахування їх синергетичної взаємодії сприяє найефективнішій реалізації потенційних в'язучих властивостей низькоемісійних змішаних цементів [84]. Проте в дослідженнях R. Snellings [149] та T. Markiv, Kh. Sobol, M. Franus, W. Franus [130] показано, що рівень заміщення мінеральними добавками обмежений внаслідок сповільненого набору їх ранньої міцності через низьку реакційну здатність таких складників порівняно з клінкерними фазами. З метою подолання цих недоліків та підвищення активності основних компонентів розроблені різні підходи для створення нових видів низькоемісійних цементів, зокрема в роботах В. Д. Глуховського, Р. Ф. Рунової, С. Е. Максунова [15] та П. В. Кривенка, О. М. Петропавловського, О. Ю. Ковальчука [117] значне прискорення тверднення цементних систем

досягається за допомогою лужної активації. В той же час, нестабільність хімічного складу промислових відходів, які є основними компонентами лужних цементів, потребує постійного контролю якості сировини і можливості швидкої зміни технології виробництва цементу на їх основі.

Забезпечення класу міцності 32,5 і 42,5 змішаних цементів з високою ранньою міцністю значною мірою досягається за рахунок підвищення дисперсності основних складників цементу, тому при виробництві таких цементів важливу роль відіграє помел [109, 118]. За рахунок роздільного розмелювання портландцементного клінкеру та мінеральних добавок кожен компонент цементу доводиться до пректної тонини з мінімальним вмістом надтонких і крупних фракцій [98, 102]. J. Pawluk і P. Zajd підтверджують, що сумісним помелом цього досягти складно, адже основні складники цементу мають різні показники розмелоздатності [137]. Як показано в роботі De Weerdт К [99], енергоємність помелу залежить від типу матеріалу і тонини подрібнення, при тому затрати на помел і викиди  $\text{CO}_2$  у кілька раз нижчі порівняно із випадом портландцементного клінкеру. Вдосконалення технології помелу може бути реалізоване за рахунок млинів валкового типу, роллер-пресів, сепараторів нового покоління.

Вертикальні валкові млини порівняно з кульовими мають менші показники споживання енергії, габарити, рівень шуму і характеризуються високим рівнем автоматизації при знижених інвестиційних витратах. За рахунок повітряного потоку під час роботи валкових млинів сировина підсушується, тому не потрібно сушити матеріал в сушильних барабанах. Валкові млини працюють з пропускною здатністю понад 300 т/год сировинної суміші (млин Loesche, двовалковий млин Polysius®, млин Pfeiffer® MPS) в замкнутому циклі з повітряним сепаратором, легко програмується на необхідну тонкість помелу і використовуються в якості помольно-сушильних комплексів з пневмотранспортом готового продукту [135]. Недоліками валкових млинів старої генерації є зупинка обладнання через потрапляння металевих включень, а також режим роботи лише з сухими матеріалами, оскільки відбувалося налипання

сировини на валки. Валкові млини нової генерації вирішили ці проблеми – стілооснова, який є рухомим, не доторкається до валків, а потік гарячого повітря сушить сировину.

Авторами De Weerdт K., Omurden G., Schnejder M. зазначено, що скорочення енергозатрат на помел в кульових млинах до 20 % можливе за рахунок попереднього розмелювання сировини з використанням роллер-пресів [99, 135, 143]. Енергоємність роботи роллер-пресів становить 2,5...3,5 кВт·год/т, в той час як кульового млина – 35...45 кВт·год/т. Також ефективність помелу підвищується за рахунок включення сепараторів у замкнутий цикл помелу. Для третього покоління динамічних сепараторів характерні обертовий решітчастий барабан і зовнішній сепаратор – таким чином крупна фракція не може пройти крізь пластини обертового решітчастого барабану і відводяться в конус сепаратора. На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» встановлено високоефективні сепаратори TGS 143-Z «Christian Pfeifer», що дозволило перейти від відкритого до закритого циклу помелу і скоротити енергозатрати на помел з 33,0 до 28,0 кВт/т цементу, при цьому продуктивність млина зросла на 18 %. Модернізація процесу помелу та розроблення низькоемісійних змішаних цементів дає змогу створити прогресивні моделі раціонального використання природної сировини, палива, електричної енергії, утилізувати відходи виробництва, зменшити викиди парникових газів [116, 148]. Такий підхід дозволяє вирішити низку важливих екологічних, економічних і соціальних проблем.

Аналіз політики ЄС із зменшення викидів CO<sub>2</sub> у цементній промисловості і прогноз розвитку будівельного сектору в Україні зумовлює необхідність розроблення низькоемісійних змішаних цементів загально-будівельного призначення, оскільки зростання попиту на цемент з високим показником клінкер-фактору супроводжується збільшенням викидів вуглекислого газу в атмосферу. Цементи, що містять у своєму складі цементозаміщуючі матеріали характеризуються нижчою вартістю, оскільки відсутні витрати на їх випал. Разом з тим, тип ЦЗМ і їх кількість впливають на фізико-механічні властивості цементів і бетонів на їх основі, тому проектування змішаних

цементів вимагає додаткових знань в області взаємодії неклінкерних складників в'язучого.

## **1.2. Технічні та екологічні переваги виробництва змішаних цементів**

За останні роки виникла потреба в композитах низької собівартості з високими якісними показниками і довговічністю, що перевищують існуючі аналоги. Це зазвичай досягається за рахунок змішування портландцементу СЕМ І 42,5R і активних мінеральних добавок, що відносяться до цементозаміщуючих матеріалів (ЦЗМ) на стадії приготування цементів [144]. Аналіз досліджень вітчизняних і зарубіжних вчених в області розроблення цементів з підвищеним вмістом цементозаміщуючих матеріалів, а також відомих закономірностей структуроутворення багатокомпонентних в'язучих систем показує, що виготовлення змішаних цементів нової генерації з покращеними будівельно-технічними властивостями можливе шляхом оптимізації гарнулометричного складу та раціонального добору ЦЗМ в поєднанні з комплексними модифікаторами [11, 50, 81].

В роботі В. Lothenbach, К. Scrivener, D. Hooton [126] зазначено, що цементозаміщуючі матеріали – це активні мінеральні добавки природного та техногенного походження, які дозволяють скоротити вміст високоенергоємного портландцементного клінкеру в складі цементу, бетону чи будівельного розчину при забезпеченні необхідних будівельно-технічних показників кінцевого продукту. Дослідженнями R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen [151] встановлено, що використання широкої гама цементозаміщуючих компонентів природного та техногенного походження для одержання змішаних цементів дозволяє забезпечити направлену дію на процеси структуроутворення та формування гідратних фаз у неклінкерній частині з утворенням дрібнокристалічної структури, що сприяє синтезу міцності цементної

матриці за рахунок її ущільнення. Підвищений вміст ЦЗМ, сприяє зниженню теплоти гідратації цементу, тому ймовірність проблем, пов'язаних з деформаціями усадки готових виробів, знижується [67, 154].

Н. Ф. W. Taylor [156] відзначає, що хімічний склад цементозаміщуючих матеріалів характеризується (за винятком тонкодисперсного вапняку) нижчим вмістом кальцію, порівняно з портландцементним клінкером. Таким чином, існують відмінності в гідратах, утворених під час гідратації, які впливають на міцність і довговічність. Відомо, що C-S-H в системах, які містять кремнієвмісні ЦЗМ, значно відрізняється від C-S-H в портландцементних. При відсутності карбонату або сульфату  $C_3A \cdot nH_2O$  буде більш стійким, ніж фази  $AF_m$ .

Використання цементозаміщуючих матеріалів у складі цементів регламентується ДСТУ Б В.2.7-46:2010 і гармонізованим ДСТУ Б EN 197-1:2015. Основними складниками сімейства звичайних цементів крім портландцементного клінкеру є добавки гідравлічної (гранульований доменний шлак) та пуцоланічної дії природного та техногенного походження (цеоліти, метакаолін, зола-винесення), силікатний пил (мікрокремнезем), випалений сланець і вапняк. Згідно Технологічної дорожньої карти [157] гранульовані доменні шлаки (ГДШ) і зола-винесення (ЗВ) є найпоширенішими цементозаміщуючими матеріалами техногенного походження (487 і 225 Мт/рік) і їх використання сьогодні у цементній галузі становить 13,0 і 6,0 % відповідно. Природні пуцолани в якості цементозаміщуючих матеріалів також широко застосовуються (75 Мт/рік), а їх резерв залишається високим. На сьогодні частка вапняку як наповнювача у виробництві цементу становить 8 %, при цьому прогноз на 2050 рік передбачає збільшення його ролі до 18 %. Мікрокремнезем є побічним продуктом виробництва кремнійвмісних сплавів, складається з ультрадисперсних частинок сферичної форми, його вміст в цементі обмежений до 10 %.

Результати досліджень А. Shamshad, Sh. Mohammad, А. Sirajuddin свідчать, що цементні з додаванням меленого гранульованого доменного шлаку характеризуються низькою теплотою гідратації, високою стійкістю до дії агресивного хімічного

середовища, високою водонепроникністю бетону та меншими деформаціями усадки порівняно з портландцементами типу СЕМ I [129, 145]. В той же час, при використанні цементів з високим вмістом ГДШ спостерігається сповільнення кінетики набору міцності, суттєве водовідділення, лущення бетону через поперемінне заморожування і відтаювання [23, 39].

Дослідженнями М. Oleskow [134] показано, що покращення технічних властивостей таких цементів досягається за рахунок збільшення вмісту дрібної фракції розміром до 10 мкм, так як саме дрібнодисперсні частинки ГДШ в складі шлаковмісного цементу пришвидшують його гідратацію у ранньому віці, що призводить до збільшення кінетики наростання міцності порівняно із аналогічними складами цементу з вмістом ГДШ грубої фракції 10-40 мкм.

Підвищення дисперсності ГДШ також дозволяє вирішити проблему його низької реакційної здатності. Згідно досліджень Pawluk J. і Zajd P. коефіцієнт гідралічної активності, який характеризує 28-денну активність ГДШ і визначається як відношення  $(\text{CaO} + 1,4 \text{MgO} + 0,56 \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ , знаходиться в межах 1,65 – 1,85 [137]. Разом з тим, якщо такий показник ГДШ нижчий 1,65, то виникає необхідність додаткового розмелення або зменшення кількості в складі цементу. В той же час, розмелоздатність ГДШ, як правило, нижча від портландцементного клінкеру, тому при сумісному помелі частинки ГДШ концентруються у грубшій фракції. Таким чином, одержання ефективних гранульованих доменних шлаків супроводжується зростанням енерговитрат на їх помел – в кульових млинах при помелі ГДШ до питомої поверхні 6000  $\text{cm}^2/\text{г}$  (вміст фракції 0-10 мкм складає 30-50 мас.%) енергоємність може досягнути 140 кВт·год/т [111]. Тому вартість тонкого помелу ГДШ, яка пов'язана з його низькою розмелоздатністю, є вищою порівняно з портландцементним клінкером. В той час висока розмелоздатність вапняку і природних пуцолан (наприклад, цеоліти), зумовлює нижчі витрати енергії у 2,5-3,0 рази порівняно з ГДШ.

В роботах В. І. Гоца [16] та Л. Й. Дворкіна, В. В. Марчука [24, 45] показано, що зола-винесення широко використовується у цементній галузі в якості активної

мінеральної добавки та дозволяє збільшити рухливість цементного тіста за рахунок сферичної форми частинок (“ефект роликотидшипника”) [18]. Проте такі золівмісні цементи зазвичай характеризуються низькими показниками ранньої міцності [71]. Згідно даних В. Р. Сердюка, О. С. Сідлака [61] для отримання в’язучих систем з високим вмістом золи-винесення вирішальним фактором є введення до їхнього складу лужного компонента, а також комплексних добавок. Пластифікатор забезпечує зниження водопотреби, стиснені умови для формування бездефектної структури, підвищення концентрації розчину лужного компонента та запобігання хибному тужавленню, тоді як гідрофобізатор гарантує довготермінове зберігання в’язучої композиції без втрати її властивостей у часі [65]. Авторами [36, 115] відзначено, що при виробництві лужних золівмісних цементів слід дотримуватися балансу між вмістом портландцементного клінкеру та лужного компонента, що вимагає стабільності параметрів вихідних складників.

Результати досліджень Б. Г. Русина [55] свідчать, що за рахунок високої дисперсності ( $S_{\text{пит}} \geq 10000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) та поверхневої енергії золи-винесення зростає її пуцоланова активність, що підтверджено збільшенням кількості зв’язаного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  протягом 30 днів. Автором показано, що додавання ультрадисперсної золи-винесення у кількості більше 40 % призводить до зниження пластифікуючого ефекту золи-винесення. При цьому рання міцність цементів з вмістом 50 мас. % ультрадисперсної ЗВ становить 13,8 МПа, а через 28 діб тверднення 31,1 МПа.

Нестабільний склад і якість золи-винесення є стримуючим фактором використання її для виробництва цементів. В роботі [52] підтверджено, що поєднання золи-винесення і пуцолани дозволяє усунути деякі її недоліки – пришвидшити пуцоланову реакцію при гідратації цементу і ущільнити структуру цементної матриці, оскільки вказані ЦЗМ характеризуються протилежними властивостями [79, 136, 150].

Високодисперсним цементозаміщуючим матеріалом є мікрокремнезем (МК), що характеризується пуцолановими властивостями і одночасно виконує роль мікронаповнювача [159]. МК заповнює порожнечі між частинками портландцементу, а

його ультрадисперсні частинки відіграють роль центрів кристалізації. В роботах С. С. Капрієлова, В. Г. Батракова, А. В. Шейнфельда [32, 33] показано, що пуцоланова активність мікрокремнезему значно вища, порівняно з мінеральними добавками, наприклад, золою-винесення. Зв'язування  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з аморфним кремнеземом починається в ранньому віці при осадженні на частинках МК. При цьому утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію з основністю менше 1,5. Зміна балансу між C-S-H (I) і C-S-H (II) в складі цементного каменю з мікрокремнеземом залежить від дозувань останнього і кількості  $\text{SiO}_2$  – зі збільшенням кількості діоксиду кремнію вміст C-S-H (I) підвищується, а C-S-H (II) – знижується. Проте підвищена водопотреба і нормативні документи [25] обмежують вміст високоактивного мікрокремнезему в складі цементу.

В роботі [34] авторами показано ефективність наповнення цементної системи кремнієвмісними ультра- та грубодисперсними частинками золи-винесення і мікрокремнезему у поєднанні із суперпластифікатором нафталін-формальдегідного типу як органо-мінеральним модифікатором з метою отримання високоміцних бетонів. С. С. Капрієловим і А.В. Шейнфельдом доведено, що за рахунок взаємопов'язаних колоїдно-хімічних та фізичних процесів, які базуються на поступовому надходженні помірної кількості суперпластифікатора у рідку фазу цементної системи з вмістом мінеральних добавок, створюється можливість управляти реологічними властивостями бетонних сумішей і направлено модифікувати структуру цементного каменю. Кожна частинка модифікатора є агрегатом, що складається з ультрадисперсних частинок мікрокремнезема або його суміші з грубодисперсними частинками золи-винесення. Цементозаміщуючі матеріали рівномірно покриті тонким шаром органічного компоненту - суперпластифікатора, який «склеює» частинки мінеральних складників між собою, що призводить до формування міцних і стійких гранул у повітряному середовищі. Разом з тим, заміщення цементу модифікованою органо-мінеральною добавкою, що містить мікрокремнезем і золу-винесення у співвідношенні 50/50 і С-3 в сухому виді



– 10 %, обмежене через економічну недоцільність. Вартість і проблеми із транспортуванням мікрокремнезему вимагають зниження його вмісту в складі комплексних добавок до мінімального рівня, тому виникає необхідність пошуку альтернативних високоактивних добавок.

Ефективність підвищеної дисперсності штучних і природних пуцолан вулканічного походження підтверджується розробленням суперпуцолан, що вступають в реакцію з продуктами гідратації цементу завдяки високому аморфному стану та раціонально підібраному гранулометричному складу [95, 114]. Це призводить до утворення додаткових продуктів гідратації цементу та зв'язування гідроксиду кальцію [47]. Така взаємодія суперпуцолани і портландцементного клінкеру зумовлює зменшення пористості, що сприяє підвищенню міцності та корозійної стійкості бетону і визначає його довговічність [93].

М. А. Саницьким, Т. П. Кропивницькою, І. М. Гев'юк [13, 14] показано, що пуцоланова активність природних цеолітів стрімко зростає за рахунок підвищення тонини помелу, а водовідділення – знижується. Тому цементі з вмістом високодисперсних цеолітів (суперпуцолан) характеризуються високою водоутримуючою здатністю. Особливості фазоутворення при гідратації і твердінні клінкерних мінералів у присутності природного цеоліту пов'язані з інтенсивним зв'язуванням  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який утворюється, в основному, при гідратації аліту за рахунок значної кількості реактивних  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [63]. Така пуцоланова реакція призводить до збільшення загальної кількості C-S-H (I) і гідроалюмінатів кальцію, що ущільнює мікроструктуру цементного каменю [152]. Враховуючи, що цеоліти характеризуються мікропоровою структурою, підвищення їх дисперсності супроводжується значним зростанням водопотреби, що є причиною зниження ранньої міцності цементу. Для забезпечення рухливості бетонних і розчинових сумішей з додатками природних цеолітів, як і у випадку мікрокремнезему, важливу роль відіграють суперпластифікатори [57].

Згідно досліджень Саницького М. А., Соболев Х. С., Позняк О. Р [58] на ефективність добавок-модифікаторів безпосередньо впливає комплекс показників, що включає тип цементу, його мінералогічний склад; вид, вміст та точність дозування добавки; компатибельність з іншими хімічними та мінеральними добавками; значення В/Ц; характеристика заповнювача; тривалість перемішування; технологія введення добавок. Авторами встановлено, що хімічна природа суперпластифікаторів є вирішальною при визначенні їх водоредукуючого ефекту. Показано, що пластифікатори на основі лігносульфонатів технічних (ЛСТ) забезпечують водоредукуючий ефект лише 5-15 %. Суперпластифікатори нафталінсульфонатного типу і поліакрилати дозволяють знизити вміст води на 15-25 % і 20-30 % відповідно. Найбільш ефективними сьогодні є суперпластифікатори нового покоління на основі полікарбоксилатних естерів, водоредукуючий ефект яких становить 25-40 %.

В якості мікронаповнювача в склад цементуючої системи вводять вапняк, що складається, в основному, з карбонату кальцію (близько 95 %  $\text{CaCO}_3$ ). Автори S. Liu та P. Yan [125] відзначають, що вапняк не має пуцоланових властивостей, але призводить до ущільнення мікроструктури та міжфазної перехідної зони в системах, де використовується. В роботах О. С. Борзяк, С. М. Чепурна [10] та K. De Weerd, K. Kjellsen, E. Sellevold [100] спостерігалось, що використання карбонатного мікронаповнювача зумовлює утворення моногідракарбоалюмінатів і гексагональних гідроалюмінатів кальцію. Цей ефект дозволяє стабілізувати еtringіт шляхом збільшення об'єму гідратів і зменшення пористості. Авторами [91] відзначено, що присутність алюмінатів у додаткових компонентах сприяє підвищенню міцності і зниженню пористості при більш високому вмісті вапняку. Автори [138, 128] відзначають, що найбільша ефективність вапняку досягається за рахунок його дисперсності. Внаслідок збільшення дисперсності забезпечується широкий діапазон розподілу зерен за фракціями, що дозволяє збагатити систему дрібнішими частинками і тим самим зменшити об'єм пустот між зернами клінкеру [43, 56]. Під час тверднення

такої цементуючої системи карбонат кальцію активізує реакції гідратації з утворенням гідрокарбоалюмінатів кальцію та еtringіту [70].

Більшість досліджень, присвячених властивостям композиційних систем, зосереджені на особливостях механічних властивостей чи довговічності певного типу цементозаміщуючих матеріалів [17, 54]. Знання про фундаментальні зв'язки між загальним складом і утвореними продуктами гідратації, а також їх вплив на довговічність є недостатніми. Основні процеси, що відбуваються при гідратації портландцементів добре відомі, в той час як змішування суміші цементозаміщуючих матеріалів з портландцементом призводить до складної системи, в якій гідратація клінкеру та гідравлічна та/або пуцоланова реакція ЦЗМ відбуваються одночасно [12].

Перехід до композиційних цементів з підвищеним вмістом активних мінеральних добавок гідравлічної та пуцоланічної дії передбачає значне зниження енергоємності за рахунок зменшення вмісту портландцементного клінкеру [30, 106, 124]. М. А. Саницький, Х. С. Соболев та ін. зазначають [57, 62], що при переході до багатокомпонентних композиційних цементів необхідно враховувати гранично допустиме зниження ранньої міцності. Залежно від складу і природи активних мінеральних добавок, їх синергетичного поєднання в неклінкерній частині в'язучого, спостерігається різний вплив на будівельно-технічні властивості цементів.

Технологія одержання змішаних цементів передбачає роздільний або сумісний помел основних складників, а також змішування портландцементу СЕМ І (клінкер-фактор – 0,95...1,00) та різних видів ЦЗМ [142, 146]. До технічних переваг таких цементів належать підвищена довговічність за рахунок ущільнення мікроструктури цементуючої матриці при застосуванні високодисперсних ЦЗМ та можливість керування реологічними властивостями в'язучих за рахунок зміни кількості і типу ЦЗМ [92]. Екологічна ефективність змішаних цементів включає зниження енергозатрат на випал портландцементного клінкеру, збереження природних ресурсів і контроль викидів  $\text{CO}_2$  [97]. Економічний ефект досягається за рахунок скорочення витрат на теплову енергію для випалу клінкеру і у деяких випадках на

електроенергію, оскільки розмелоздатність певних типів ЦЗМ є вищою порівняно з портландцементним клінкером або їх дисперсність достатня для того, щоб використовувати без додаткового помелу (мікрокремнезем, зола-винесення).

З огляду на технології промислової економіки та екології найбільш доцільним є виробництво змішаних цементів, що містять у своєму складі декілька типів цементозаміщуючих матеріалів, що доповнюють властивості один одного [113]. Зменшення клінкерної складової цементу призводить до зміни фізико-механічних характеристик в'язучого та бетонів і будівельних розчинів на його основі, тому виникає необхідність пошуку нових технологічних рішень для розроблення низькоемісійних цементів і забезпечення їх ефективності при застосуванні у сучасному будівництві.

### **1.3. Вплив модифікаторів на властивості бетонів і будівельних розчинів**

Розвиток сучасних будівельних технологій у технічно розвинених країнах направлений на розробку ефективних матеріалів, використання яких є економічно доцільним, дозволяє скоротити енергетичні затрати та витрату сировинних ресурсів. Аналіз тенденцій світового розвитку будівельної галузі свідчить про зростання рівня споживання цементів, що викликане потребами розвитку економіки, індустріального виробництва, житлового, дорожнього, комерційного та громадського будівництва і вимагає збільшення об'ємів виробництва в'язучого [6].

Цемент, в основному, використовується в якості в'язучої речовини в бетоні, що є основним матеріалом для всіх типів будівель (громадських і житлових будівель, доріг, мостів, гребель і т.д.). Зниження вмісту клінкеру в складі цементу призводить до зниження собівартості виробництва бетону, який використовується в будівництві. Беручи до уваги енергетичну ефективність будівлі, важливо відзначити істотну роль бетону [51]. Його теплова інерція означає, що розумно розроблені сучасні бетонні

будівлі можуть споживати на 75 % менше енергії протягом усього життєвого циклу. Таким чином, спосіб і відповідність використання бетону має вагомий вплив на глобальні викиди [82, 86].

Цементна промисловість є лідером в області дослідження, розроблення, виробництва і технології бетону. Згідно прогнозів CEMBUREAU, завдяки інноваційному використанню бетонних виробів внесок промисловості в низьковуглецеву економіку до 2050 р. вийде за рамки скорочення викидів, пов'язаних з виробництвом цементу [83]. В якості ключового компонента бетону, цемент і надалі відіграватиме важливу роль в економії ресурсів і вирішенні проблем, що виникають у зв'язку з ростом населення і урбанізацією.

Сьогодні низькоемісійні бетони одержуються двома шляхами – за рахунок використання низькоемісійних цементів, що характеризуються пониженим вмістом енергоємного портландцементного клінкеру, і цементозаміщуючих матеріалів, які безпосередньо додаються у бетону під час його приготування [21, 22, 69, 77]. Перший напрям популярний в країнах Європи, для яких характерна широка гама цементів, другий напрям – поширений в США. Зниження питомої витрати портландцементного клінкеру на одиницю сучасних бетонів досягається за рахунок цементозаміщуючих матеріалів, що містяться в складі бегатоконпонентних цементів або додаються безпосередньо у бетонну суміш, і хімічних модифікаторів.

Бетони на основі композиційних цементів з вмістом клінкеру менше 50 % характеризуються низькою міцністю у ранньому віці, а також високою водопотребою при наявності в складі цеолітових туфів [96, 64, 108]. Введення природної пуцолани та карбонатних добавок разом з доменним гранульованим шлаком до складу композиційного портландцементу дає змогу підвищити його активність завдяки оптимізації гранулометричного складу [104, 112, 119, 123].

Зниження питомої витрати високоенергоємного портландцементного клінкеру на одиницю міцності бетонів чи будівельних розчинів на основі цементів з клінкер-фактором  $\geq 0,65$  досягається за рахунок введення до складу композиту комплексних

мінеральних добавок [120, 121]. У Словаччині шляхом підвищення тонини помелу гранульованого шлаку з додаванням натурального цеоліту отримують добавку «ZeoSlog» для бетонів і розчинів, яку також рекомендують застосовувати під час виробництва змішаних цементів [88, 90]. Ефективність використання «ZeoSlog» підтверджено експериментальними дослідженнями М. Kovac і А. Sicakova [114], в яких показано ефективність поєднання гранульованих доменних шлаків і природнього цеоліту. Встановлено, що прогнозування показників якості змішаних цементів можливе за рахунок встановлених залежностей між індексом активності за міцністю та коефіцієнтами основності і гідравлічності, котрі визначаються за хімічним складом добавки [147].

У США використовують відходи металургійної і енергетичної промисловості у складі добавки PozzoSlog, яка дозволяє скоротити вміст цементу в бетоні до 60 % при підвищенні його міцності і довговічності. Також, мінеральні добавки можуть вводитись замість частини дрібного заповнювача, особливо це актуально при проектуванні складів самоущільнювальних бетонів [68, 107, 140]. Проте такі комплексні мінеральні добавки характеризуються високою питомою поверхнею, тому зростає водопотреба бетонної і розчинової суміші для забезпечення проектної легковкладальності [130, 139]. З іншого боку, одним із основних напрямків вирішення проблем збірного та монолітного залізобетону на сучасному рівні є фізико-хімічне модифікування властивостей бетонної суміші та затверділого бетону за допомогою синергічного поєднання комплексних поліфункціональних хімічних добавок [5, 35, 49].

У другій половині ХХ ст., особливо в останній чверті, відбувається масове освоєння високоефективних добавок, які еволюціонізували технологію бетонів [1, 7, 29]. Сьогодні в розвинених країнах світу до 90 % всього обсягу бетону виготовляється із застосуванням хімічних добавок. Завдяки високому ступеню функціональності суперпластифікаторів полікарбоксилатного або акрилового типу їм відводиться роль своєрідного «центру» формування складів багатокomпонентних комплексних

добавок. При підборі складів комплексних добавок важливо враховувати хімічні та колоїдно-хімічні явища адитивності (додавання), синергізму (посилення) або антагонізму (протидії) при взаємодії добавок різної природи [72, 74, 76]. Умови, при яких спостерігаються ці явища, складно визначити, а тим більше кількісно оцінити, як і сумісність добавок з цементами [75]. Природно, що, наприклад, для інтенсифікації процесів твердіння використовують добавки-активатори шлакової складової [40, 88].

Згідно досліджень Р. С. Aïtcin і D. P. Benz [85, 89] визначальними в технології виробництва модифікованих бетонів є водоредуруючі добавки, які дозволяють зменшувати водо-цементне відношення, що безпосередньо пов'язане з відстанню між частинками цементу в цементній пасті. Із зменшенням В/Ц продукти гідратації цементу швидше заповнюють місця між частинками в'язучого, тобто пришвидшується кінетика наростання міцності [160, 161]. В результаті знижується розміри пор бетону, які утворюються під час тверднення, і зменшуються усадочні деформації.

Понижений клінкер-фактор змішаних цементів визначає низьке тепловиділення бетонів, що забезпечує їх ефективне застосування в масивних конструкціях [87]. Підвищений вміст високоактивних ЦЗМ у складі низькоемісійних цементів створює можливість одержання корозійностійкого бетону [96]. Такий бетон може використовуватись для гідротехнічних і меліоративних об'єктів, що піддаються впливам різних агресивних середовищ, а також будівельних конструкцій з особливими вимогами (напірні бетонні труби та ін.).

Дослідження [38] показують, що високий вміст шлаку (понад 65 %) через 28 днів гідратації забезпечує найнижчу загальну швидкість руйнування та найкращу загальну довговічність бетону під дією магнієвого розчину (магnezіальної корозії). Бетон, який стійкий до руйнування при дії негативних факторів навколишнього середовища, через вплив навколишнього середовища та без необхідності (особливого) надмірного утримання, називається надійним (довговічним) бетоном. Такі фактори, як заморожування та відтавання, змінний рівень води можуть спричинити зниження

показників якості бетону протягом відносно короткого періоду часу. Надлишкова вода, що присутня в бетоні і піддається замерзанню, призводить до тріщиноутворення [2]. При замерзанні води в порах бетону створюється додатковий осмотичний та гідравлічний тиск, що зумовлює утворення мікротріщини. Стійкість до заморожування та відтавання залежить від багатьох факторів: проникності, ступеня насичення, водоцементного відношення та швидкості замерзання [46].

С. Й. Солодким [66] сформулювано найзагальніші критерії опору бетону за рахунок переходу від концепції руйнування бетону за міцністю до – руйнування за довговічністю. Таким чином, рекомендації з підбору складу бетону за характеристиками тріщиностійкості, які враховують види впливів під час експлуатації конструкції, дають змогу за рахунок спрямованого формування структури бетону отримувати готові продукти із заданими властивостями.

Морозостійкість бетону забезпечується за рахунок заповнювачів високої якості, низького водоцементного відношення, необхідної кількості цементуючого матеріалу та відповідних умов догляду за бетоном [153]. Змінний рівень води сприяє руйнуванню бетону. Це, впершу чергу, відбувається в морських водах, що мають високу солоність. З часом сіль проникає в бетон через капіляри і порожнини, що є причиною утворення тріщин [4].

У роботі [141] показано, що приріст міцності модифікованих бетонів на основі ПЦ II/A-II-400 і ПЦ II/B-K-400 в пізній період тверднення відбувається за рахунок пуцоланічної взаємодії в неклінкерній частині цементної матриці бетону на основі композиційних цеолітвмісних портландцементів. Завдяки використанню відповідних мінеральних добавок, збільшується рання, стандартна та пізня міцності, вартість бетону знижується. Крім того, з екологічної точки зору, використання цементозаміщуючих матеріалів є важливим, оскільки виробництво цементу генерує велику кількість забруднень. Проведені дослідження [8, 18, 53] спрямовані на розширення знань про належне використання ЦЗМ у бетоні і визначення спільного з хімічними модифікаторами впливу на властивості бетону.



В роботі Л. А. Урханова та В. Е. Розина [73] відзначено, що загальна пористість бетону при введенні мікрокремнезему замість цементу не змінюється, так як кількість хімічно зв'язаної води при пуцолановій реакції не збільшується. Важливим проявом пуцоланової реакції є покращення якості контактної зони цементного каменю з наповнювачами. У звичайних бетонах пуцоланова реакція зумовлена зв'язуванням  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що кристалізується на поверхнях наповнювачів, в той час, як у бетоні з МК відбувається трансформація гідроксиду кальцію в гідросилікати, що істотно підвищує зчеплення цементного каменю з наповнювачами, а також знижується пористість контактної зони.

Таким чином, на основі вивчення літературних джерел встановлені основні напрямки зниження вуглецевого сліду цементної промисловості та вплив цементозаміщуючих матеріалів на будівельно-технічні властивості змішаних цементів та бетонів і будівельних розчинів на їх основі. Разом з тим, в роботах недостатньо уваги приділено впливу цементозаміщуючих матеріалів пуцоланової дії на фізико-механічні властивості змішаних цементів, а також особливості їх структуроутворення. Виявлення закономірностей процесів модифікування в системі „СЕМ I – комбінована пуцоланова добавка – добавки пластифікуюче-повітровтягувальної дії” має важливе теоретичне та практичне значення і служить основою для розроблення нових модифікованих бетонів і будівельних розчинів на основі низькоемісійних змішаних цементів.

#### **1.4. Теоретичні передумови досліджень та наукова гіпотеза**

Зниження вмісту портландцементного клінкеру за рахунок цементозаміщуючих матеріалів відповідає принципам стратегії сталого розвитку в будівництві та є практичним рішенням для зниження вартості, енергоємності, емісії  $\text{CO}_2$  в процесі

виробництва цементів та бетонів і будівельних розчинів на їх основі. В дослідженнях вітчизняних і закордонних вчених Л. Й. Дворкіна, В. І. Гоца, П. В. Кривенка, К. К. Пушкарьової, Р. Ф. Рунової, М. А. Саницького, Х. С. Соболя, В. Lothenbach, Н-М. Ludvig, M. Muller, A. Garbacik, Z. Giergiczny, I. Janotka показано, що за рахунок раціонального підбору цементозаміщуючих матеріалів для одержання низькоклінкерних цементів досягається не лише екологічний ефект, але й підвищення таких показників якості як корозійна стійкість, сульфатостійкість, водонепроникність. З іншого боку, підвищений вміст цементозаміщуючих матеріалів зумовлює зростання водопотреби цементів, що призводить до втрати ранньої міцності. Для вирішення цієї проблеми використовують комплексні хімічні добавки, ефективність застосування яких підтверджена у роботах Ю. М. Баженова, І. В. Барабаша, В. М. Вирового, А. А. Пługіна, С. Й. Солодкого, В. П. Сопова, С. М. Толмачева, О. В. Ушерова-Маршака, Л. О. Шейніча, Р. С. Aitcin, W. Kurdowski, J. Małolepszy, D. P. Bentz.

Створення модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів передбачає оптимізацію компонентного складу за рахунок пуцоланових реакцій тонкодисперсних компонентів у системі цементозаміщуючих матеріалів і покращення перехідної зони між матрицею цементного каменю та заповнювачем. Збільшення вмісту тонкодисперсних енергетично активних фракцій у складі цементозаміщуючих компонентів забезпечує зростання активної площі розділу фаз, що збільшує реологічну дію полікарбоксилатного модифікатора на суміш. Ефективність такої ідеї полягає у максимальному розкритті синергічної ролі тонкодисперсних мінеральних компонентів у складах низькоемісійних змішаних цементів, що забезпечать направлену дію на процеси регулювання властивостей модифікованих бетонів та будівельних розчинів.

Аналіз даних у області хімії та технології цементів і бетонів, а також відомих закономірностей формування структури штучного каменю з заданими властивостями дозволяє висунути робочу гіпотезу про доцільність розроблення низькоемісійних змішаних цементів, що отримуються шляхом роздільного помелу основних

складників в'язучого і раціонального проектування їх гранулометричного і речовинного складів (рис. 1.1). Використання таких цементів з комплексними хімічними добавками пластифікуюче-повітровтягувальної дії створює можливість одержання модифікованих бетонів і будівельних розчинів з заданою проектною маркою за міцністю при стиску та відповідними показниками якості, в тому числі з покращеною корозійною стійкістю.

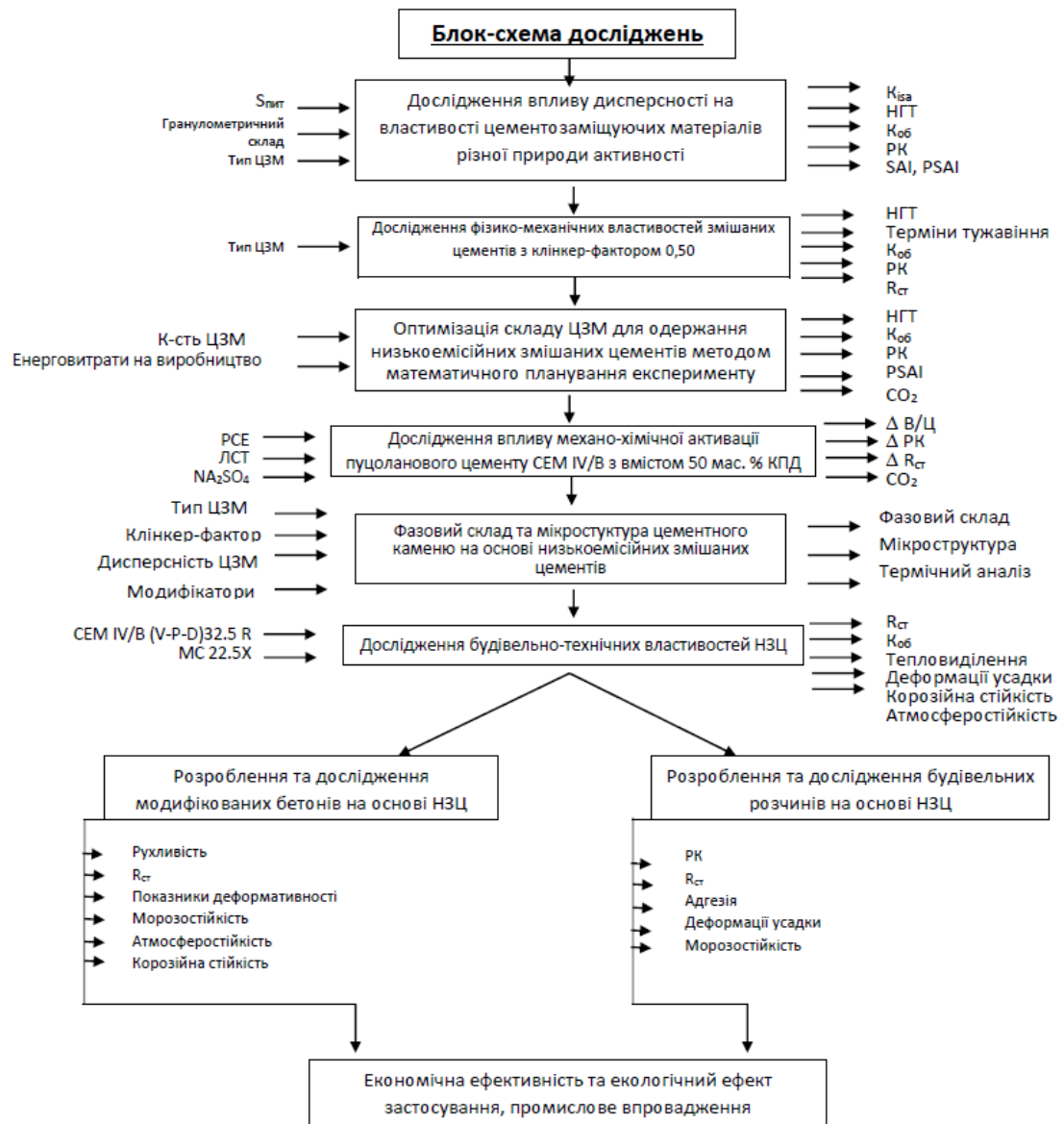


Рисунок 1.1 – Блок-схема досліджень

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Для розроблення складів низькоемісійних змішаних цементів було використано портландцементний клінкер ПрАТ «Івано-Франківськцемент», хімічний склад якого представлений в табл. 2.1. Згідно даних мінералогічного складу, вміст аліту становить 68,78 мас. %, беліту – 8,00 мас. %, трикальцієвого алюмінату і чотирикальцієвого алюмофериту 7,00 і 13,00 мас. % відповідно, кількість вільного СаО становить 2,00 мас. %.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас. %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
20,71	5,13	4,28	66,13	0,80	0,84	1,14	0,05

Також в роботі було використано портландцементи ПрАТ «Івано-Франківськцемент» - СЕМ I 42,5 R (ПЦ I-500 P), СЕМ II/A-S 32,5 R (ПЦ II/A-III 400P-H), СЕМ IV/A 42,5 R (ПЦЦ IV/A 500P-H), що відповідають ДСТУ Б EN 197-1:2015 (ДСТУ Б В.2.7-46:2010), і їх характеристики подано в табл. 2.2.

Для проектування складів низькоемісійних змішаних цементів в якості цементозаміщуючих матеріалів були використані мелений гранульований доменний шлак (ГДШ), мікрокремнезем (МК), суперцеоліт (СЦ), зола-винесення (ЗВ) і вапняк як мікронаповнювач (В), що зображані на рис. 2.1.

Таблиця 2.2 – Фізико-механічні властивості портландцементів

Тип цементу	$S_{\text{пит}}$ , см <sup>2</sup> /Г	$K_{\text{об}}$ , %	Терміни		R <sub>ст</sub> , МПа, через, діб			
			тужавіння, хв		ДСТУ Б EN 196-1:2007		ДСТУ Б В. 2.7-187:2009	
			поч.	кін.	2	28	2	28
СЕМ I 42,5 R (ПЦ I 500Р-Н)	3400...3900	16,5	140	210	29,8	49,5	31,3	52,3
СЕМ II/A-S 32,5R (ПЦ II/A-III-400Р-Н)	3750...4050	18,5	170	220	16,3	35,9	23,2	42,1
СЕМ IV/A 42,5 R (ПЦЦ IV/A-500Р)	3870...4100	14,4	140	190	25,3	48,4	30,4	51,1

Мелений гранульований  
доменний шлак

Мікрокремнезем



Суперцеоліт



Зола-винесення ТЕС



Вапняк

Рисунок 2.1 – Основні складники змішаних цементів

При дослідженні хімічного складу цементозаміщуючих матеріалів визначено, що максимальний вміст CaO (54,4 мас. %) присутній у вапняку, а мінімальний – у цеоліті (1,63 мас. %). Повний хімічний склад ЦЗМ наведений в табл. 2.3 і задовільняє вимоги ДСТУ Б В.2.7-128-2006.

Таблиця 2.3 – Вміст оксидів у складі цементозаміщуючих матеріалів

Цементозаміщуючі матеріали	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Гранульований доменний шлак	39,76	6,55	0,82	48,9	3,97	-	-	-
Суперцеоліт	70,50	12,65	3,05	1,63	0,18	0,53	3,28	0,16
Вапняк	0,29	0,40	0,11	54,40	0,40	0,00	0,07	0,08
Зола-винесення	53,18	24,08	12,17	2,23	2,01	-	-	-
Мікрокремнезем	93,36	0,58	4,30	0,75	1,01	-	-	-

Характеристика цементозаміщуючих матеріалів, а саме дисперсність за питомою поверхнею за Блейном і залишком на ситі 008, показник лужності середовища, а також енергозатрати на помел для гранульованого доменного шлаку, суперцеоліту і вапняку для отримання вказаної дисперсності одано в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристики цементозаміщуючих матеріалів

Матеріали	S <sub>пит</sub> , см <sup>2</sup> /г	A <sub>008</sub> , %	pH	Енергозатрати на помел, кВт год/т
Гранульований доменний шлак	3750	2	11,5	50
Суперцеоліт	12000	0	12,0	20
Зола-винесення	4300	2	10,3	-
Мікрокремнезем	150000	0	12,0	-
Вапняк	10500	0	8,4	22

**Гранульований доменний шлак.** За показниками активності меленого доменного гранульованого шлаку, визначеними через 7 і 28 діб тверднення, встановлено 3 клас (активність через 7 діб тверднення менше 70 %), результати подано в табл. 2.5. При зміні параметрів матеріалу, дослідження активності ГДШ проводили згідно методики ДСТУ Б В.2.7-302:2014.

Таблиця 2.5 – Визначення показника активності ГДШ

В'язуче	В/Ц	РК, мм	R <sub>ст</sub> , у віці, діб, МПа		Клас ГДШ
			7	28	
ПЦ I-500P (100 %)	0,39	115	33,5	51,8	3
ПЦ I-500P (50%) +ГДШ (50%)	0,39	125	21,1	49,7	

**Суперцеоліт.** Суперцеоліт одержують розмеленням, після попереднього висушування, природніх цеолітів Сокирницького родовища до питомої поверхні більше 12000 см<sup>2</sup>/г. Оскільки, природні цеоліти характеризуються високою розмелоздатністю, то затрати на помел до такої ефективної питомої поверхні становлять близько 20 кВт·год/т. Структура природних кристалічних алюмосилікатів утворена тетраедрами SiO<sub>2</sub> і AlO<sub>2</sub>, що об'єднані спільними вершинами в тривимірний каркас, пронизаний порожнинами і каналами (вхідними вікнами) розміром від 0,2 до 1,5 нм, які займають до 50 % обсягу кристалу (рис. 2.2, а). Згідно з даними термічного аналізу (рис. 2.2, б) встановлено, що для суперцеоліту на кривій ДТА фіксується ендотермічний ефект при температурі 138 °С, який відповідає виділенню капілярно-зв'язаної води з мезопор і капілярів клиноптилоліту, а також фізично-адсорбованої води. Дегідратація в клиноптилоліті відбувається в температурному інтервалі 600-800 °С, загальні втрати при прожарюванні складають 12 %, вміст CaCO<sub>3</sub> складає 11,3 %. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, мінеральними фазами суперцеолітує клиноптилоліт (d/n=0,424; 0,334; 0,245; 0,228 нм), гідрослюда (d/n=0,98;

0,492; 0,297; 0,288; 0,257 нм), польові шпати типу плагіоклазів ( $d/n=0,402; 0,320; 0,290; 0,257$  нм), кальцію карбонат ( $d/n=0,303; 0,208; 0,191$  нм).

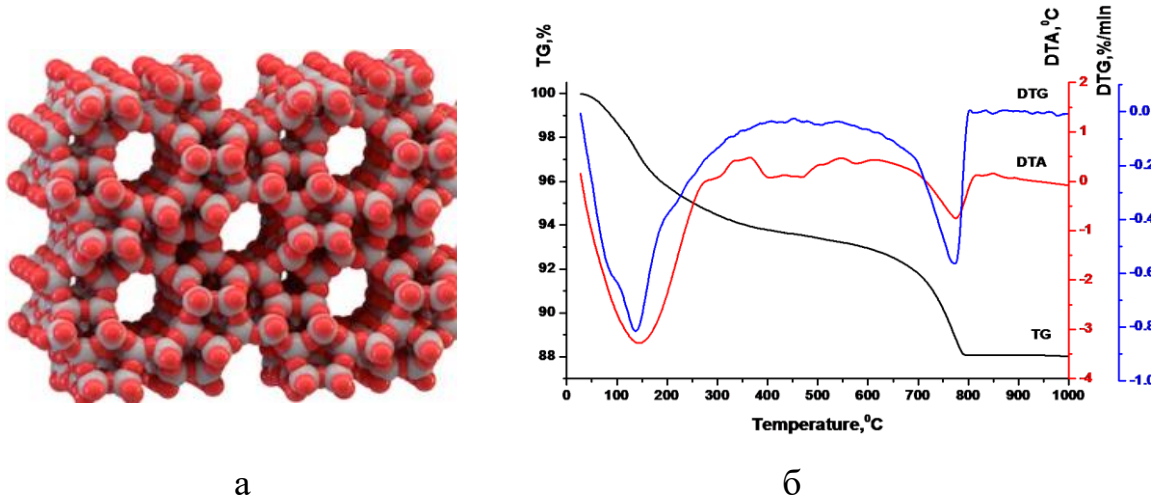


Рисунок 2.2 – Суперцеоліт: а – молекулярна структура; б – дериватограма.

**Зола-винесення.** Зола-винесення є тонкодисперсним цементозаміщуючим матеріалом штучного походження, що характеризується пуцолановими властивостями. Вона складається в основному з сферичних склоподібних частинок, отриманий при спалюванні кам'яного вугілля. У дослідженнях використано золу-винесення Бурштинської ТЕС, тип С, мікроструктура якої наведено на рис. 2.3, а.

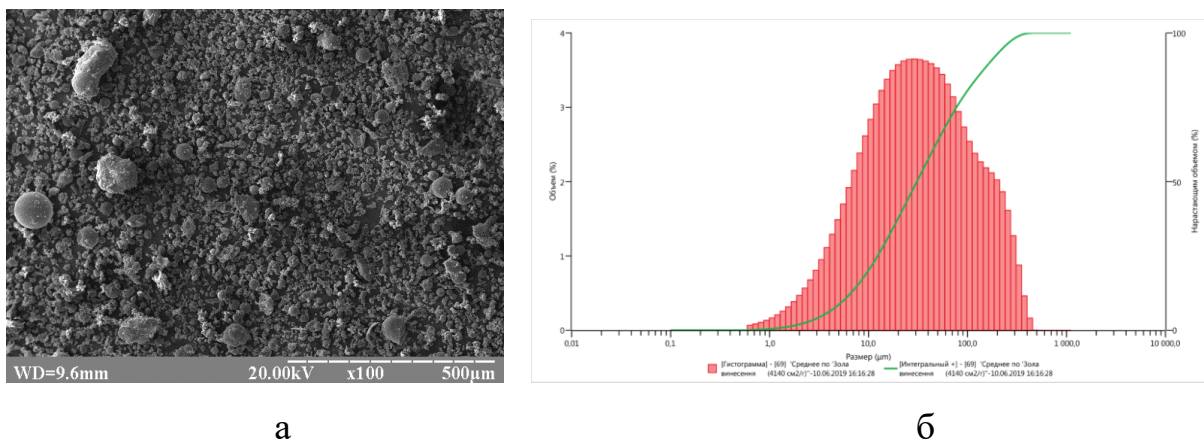


Рисунок 2.3 – Мікроструктура (а) та гранулометричний розподіл (б) за розміром золи-винесення Бурштинської ТЕС



Втрати при прожарюванні становлять 4 %. Інтегральна та диференційна криві розподілення частинок за розмірами золи-винесення представлена на рис. 2.3, б. Згідно з даними гранулометричного аналізу для золи-винесення ( $S_{\text{шт}}=4140 \text{ см}^2/\text{г}$ ) вміст фракції  $\text{Ø}1$ ;  $\text{Ø}5$ ;  $\text{Ø}10$ ;  $\text{Ø}20$ ,  $\text{Ø}45$  мкм становить відповідно 0.55; 9.07; 22.13; 39.39; 64.68 %, а розмір зерен  $D_v(10)$ ,  $D_v(50)$ ,  $D_v(90)$  відповідає 5.59, 30.8, 167.0 мкм. Середні об'ємні діаметри  $D [3; 2]$  і  $D [4; 3]$  для золи-винесення відповідно 13.1 і 60.7 мкм. Максимум на диференційній криві розподілення частинок за розмірами становить 27.4 мкм. Наявність в золі-винесення крупних включень (рис. 2.4), які попадають в її склад через збій роботи фільтрів, є причиною зростання водовідділення, зниження пластифікуючого ефекту добавки і міцності цементу (рис. 2.5).

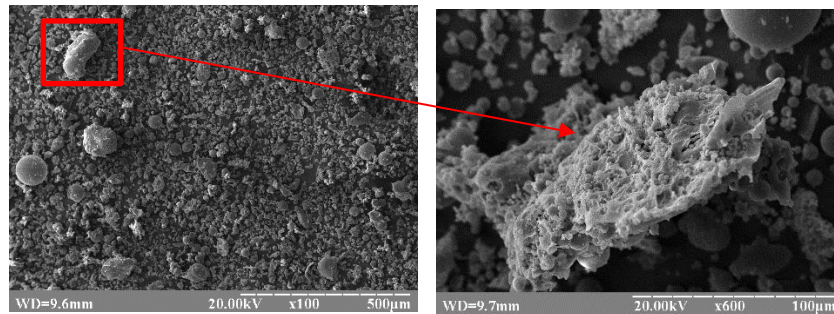


Рисунок 2.4 – Мікроструктура крупних включень золи-винесення

Слід відзначити, що зола-винесення є пилевидним високодисперсним відходом теплових електростанцій. Разом з тим, для золи-винесення Бурштинської ТЕС характерні крупні включення зерен недопаленого вугілля (залишок на ситі 0,125 мм – 15 мас. %), які суттєво збільшують водопотребу та знижують ефективність її використання. Тому в подальших дослідженнях використовувалась зола-винесення сепарована з питомою поверхнею  $4300 \text{ см}^2/\text{г}$ .

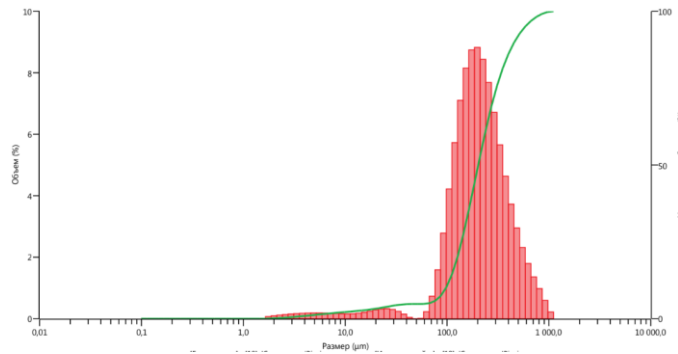
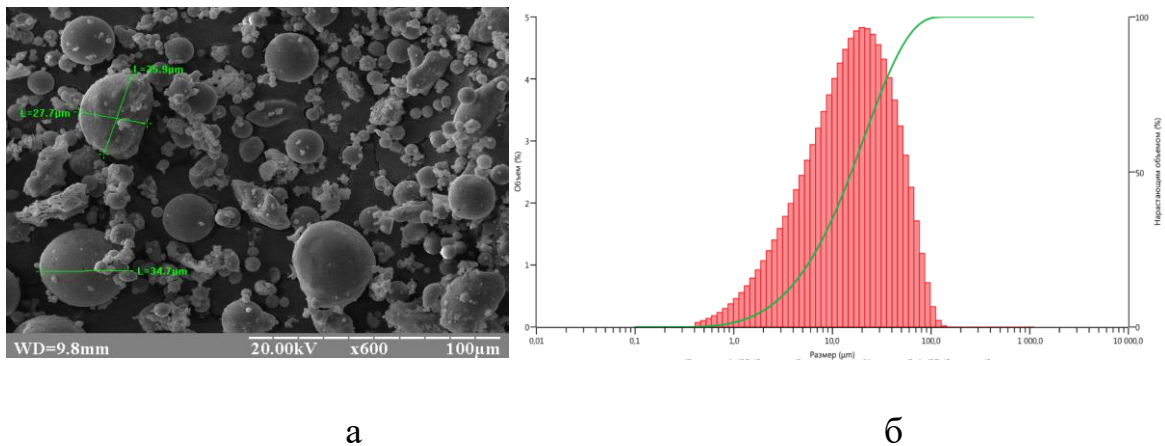


Рисунок 2.5 – Інтегральна та диференційна криві розподілення частинок недопаленого вугілля в складі золи-винесення

Для контролю якості, в тому числі гранулометричного складу, золи-винесення потрібно проводити сепарацію, яка дозволяє відділити частинки золи-винесення від можливого забруднення з метою забезпечення стабільних показиків (рис. 2.6).



а

б

Рисунок 2.6 – Мікроструктура (а) та гарнулометричний розподіл частинок (б) золи-винесення після сепарації

**Важняк.** Інтегральна та диференційна криві розподілення частинок за розмірами вапняку представлена на рис. 2.7. Згідно з даними гранулометричного аналізу для вапняку ( $S_{\text{пит}}=10500 \text{ см}^2/\text{г}$ ) вміст фракції  $\text{Ø}5$ ;  $10$ ;  $\text{Ø}20$ ,  $\text{Ø}60$  мкм становить відповідно 22.17; 32.23; 41.30; 60.10%, а розмір зерен  $D_v(10)$ ,  $D_v(50)$ ,  $D_v(90)$  відповідає 1.81, 38.5, 180.0 мкм. Середній об'ємний діаметр  $D [4; 3]$  для ЦЗМ знаходиться в діапазоні 28,6 ...

71,9 мкм. Максимум на диференційній криві розподілення частинок вапняку за розмірами становить відповідно 1,84 і 3,96 % для розмірів 4.12 і 100.23 мкм.

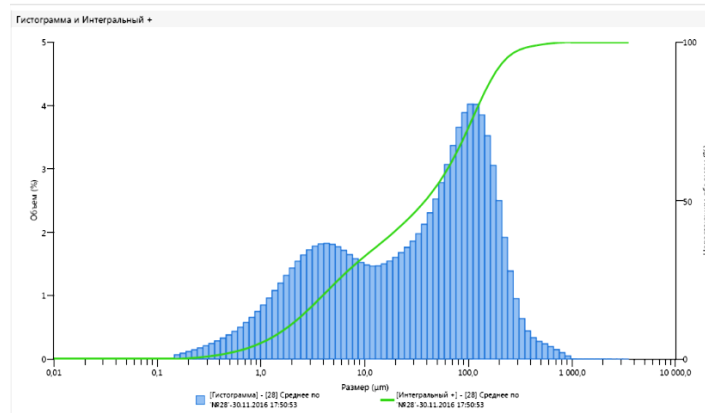


Рисунок 2.7 – Інтегральна та диференційна криві розподілення частинок вапняку

**Мікрокремнезем.** Ультрадисперсний цементозаміщуючий матеріал мікрокремнезем (МК, Elkem Microsilica Grade 940-U) характеризується високим вмістом  $\text{SiO}_2$  – 93,39 % (2.8, а).

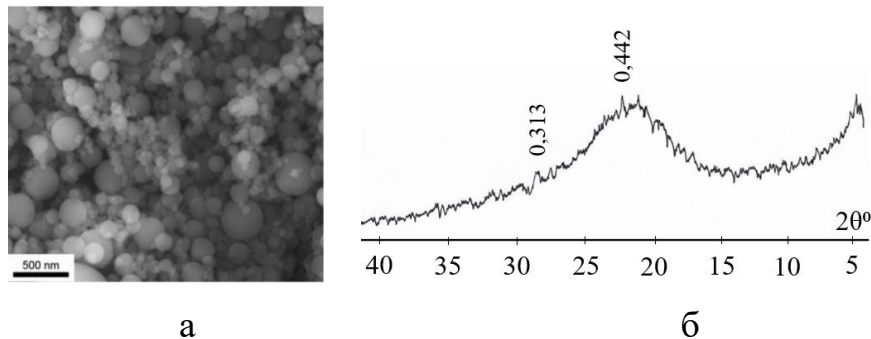


Рисунок 2.8 – Мікроструктура (а) та фазовий склад (б) мікрокремнезему

В складі мікрокремнезему переважає аморфна фаза, на дифрактограмі мікрокремнезему (рис. 2.8, б) спостерігається дифракційне гало з незначними дифракційними максимумами, які належать – гідроалюмінату кальцію ( $d/n = 0,442$ ;  $0,313$ );).

Як дрібний заповнювач для бетонів використовувалися піски Жовківського та Миколаївського родовищ з модулем крупності  $M_{кр}=1,7$  і  $M_{кр}=1,3$  відповідно. Характеристика пісків подана в табл. 2.6, зерновий склад представлено на рис. 2.9.

Таблиця 2.6 – Характеристика пісків

Родовище	Модуль крупності, $M_{кр}$	Насипна густина, $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	Пустотність, $V_{мп}, \%$	Вміст пиловидних і глинистих частинок, %
Жовківське	1,7	1470	44,7	1,3
Миколаївське	1,3	1360	48,6	2,9

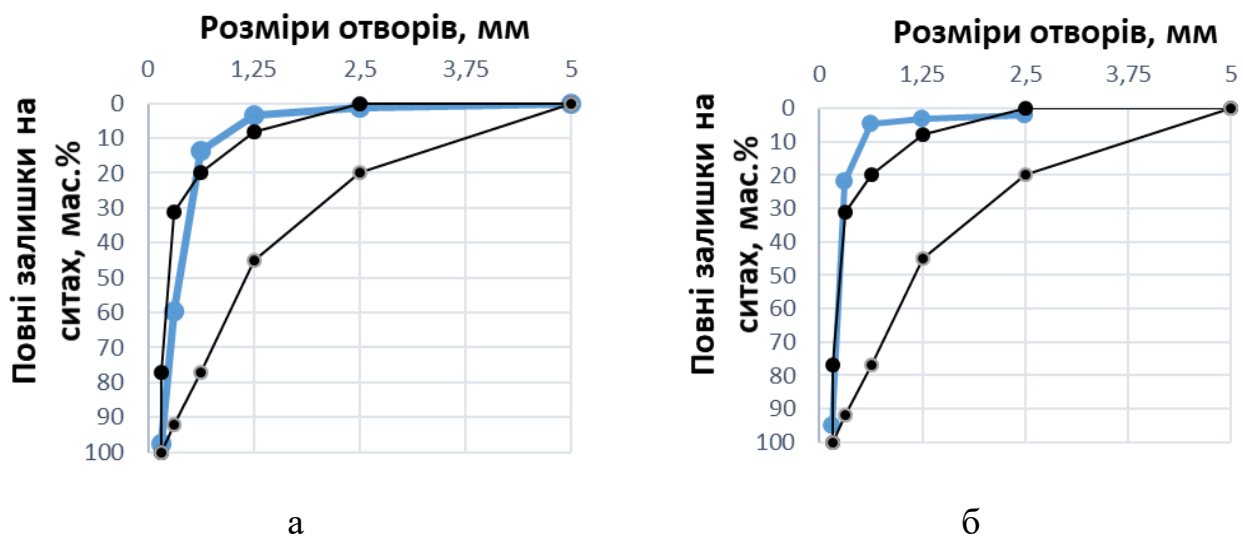


Рисунок 2.9 – Крива розсіювання дрібного заповнювача: Жовківське родовище (а); Миколаївське родовище (б)

Для визначення марки цементу згідно ДСТУ Б В.2.7-187 використовували стандартний монофракційний пісок, згідно з ДСТУ EN 196-1 поліфракційний СЕН.

В якості крупного заповнювача для приготування важкого бетону було використано гранітний щебінь Вирівського кар'єру, зерновий склад якого зображено на рис. 2.10, фізико-механічні властивості щебеню наведені у табл. 2.7.

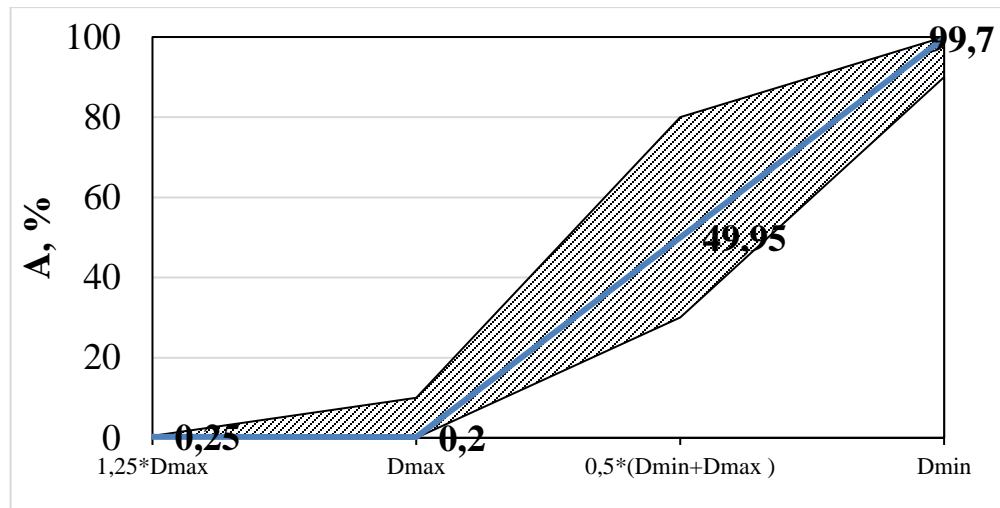


Рисунок 2.10 – Графік зернового складу гранітного щебеню Вирівського кар'єру

Таблиця 2.7 – Фізико-механічні властивості щебеню

Насипна густина, $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	Істинна густина, $\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	Пустотність, %	Пористість, %	Дробимість, %
1,42	2,70	42,8	3,4	4,77

Для покращення властивостей змішаних цементів та бетонів на їх основі вводилися хімічні модифікатори виробництва BASF (табл. 2.8) та Sika (табл. 2.9).

Таблиця 2.8 – Технічні характеристики добавок фірми BASF для бетонів і розчинів

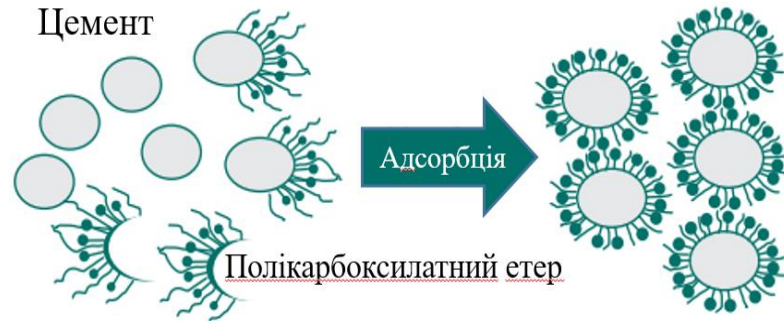
Показник	Master Glenium 430 ACE (PCE)	Master AIR 81 (ПВ)
Природа	Рідина	Рідина
Колір	Оранжевий	Коричневий
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1040-1080	1090-1130
pH	3,5-7,5	6-8
Рекомендоване дозування, %	0,2-2,0	0,2-0,8

Таблиця 2.9 – Технічні характеристики модифікаторів фірми Sika

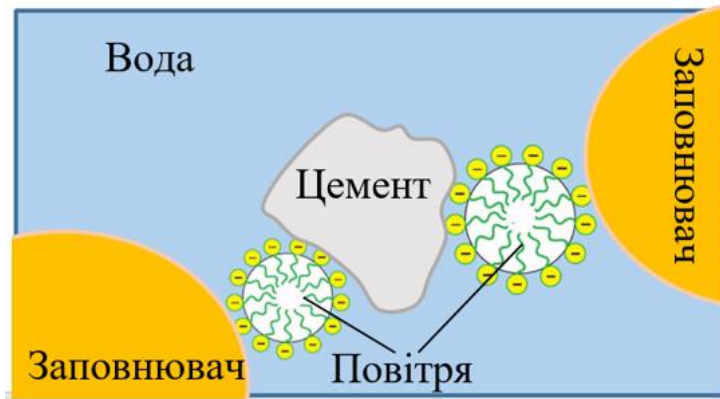
Показник	ViscoCrete-5070	Mix Plus	Stabilizer 4R
Природа	Рідина	Рідина	Рідина
Колір	Коричневий	Темно-коричневий	Голубий
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1100	1020	1020
Рекомендоване дозування, %	0,8-2,0	0,05 - 0,20	0,1 - 1,0

Останніми роками розроблено високоефективні суперпластифікатори нового покоління на основі полікарбоксилатів (PCE) з наноспроекованими молекулярними ланцюгами для високого водоредукування і тривалого збереження рухливості бетонної суміші. З метою запобігання сегрегації і водовідділення самоущільнювальних бетонів, підвищення їх легкоукладальності, а також забезпечення рухливості, збільшення довговічності, морозостійкості використовували повітровтягувальні добавки, котрі збільшують вміст і сприяють зменшенню розмірів бульбашок повітря в бетонних і розчинових сумішах завдяки адсорбції на поверхні розподілу «повітря – рідина» і зменшенню величини поверхневого натягу останньої. Механізм дії суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу і повітровтягувальних добавок зображено на рис. 2.11.

Під час проведення механо-хімічної активації комбінованих пуцоланових добавок і змішаних цементів застосовано порошкоподібні матеріали як модифікатори, характеристики яких подано в табл. 2.10.



а



б

Рисунок 2.11 – Механізм дії суперпластифікатора полікарбоксилатного типу (а)  
і повітровтягувальної добавки (б)

Таблиця 2.10 – Технічні характеристики порошкоподібних модифікаторів

Назва	Гіперпластифікатор полікарбоксилатного типу	Лігносульфонат технічний	Прискорювач тверднення сульфат натрію
Позначення	РСЕ	ЛСТ	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Колір	Коричневий	Коричневий	Білий
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1050	1250	2680
Рекомендоване дозування, %	0,2-0,5	0,3 - 0,7	1,0 - 1,2

## 2.2. Фізико-механічні випробування

Дослідження фракційного складу і тонини розмелювання основних складників в'язучого та цементів проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-188:2009 і EN 196-6 шляхом визначення залишку на ситі № 008 і питомої поверхні матеріалів методом повітропроникності на поверхнемірі ПМЦ-500 та приладі Блейна. Розподіл частинок за розмірами вихідних матеріалів та розроблених змішаних цементів визначали за допомогою лазерного аналізатора. Вимірювання полягало в проходженні проби порошкоподібного матеріалу перпендикулярно до лазерного пучка та визначення розподілу дисперсності за розмірами в дифракційному спектрі (рис. 2.12).

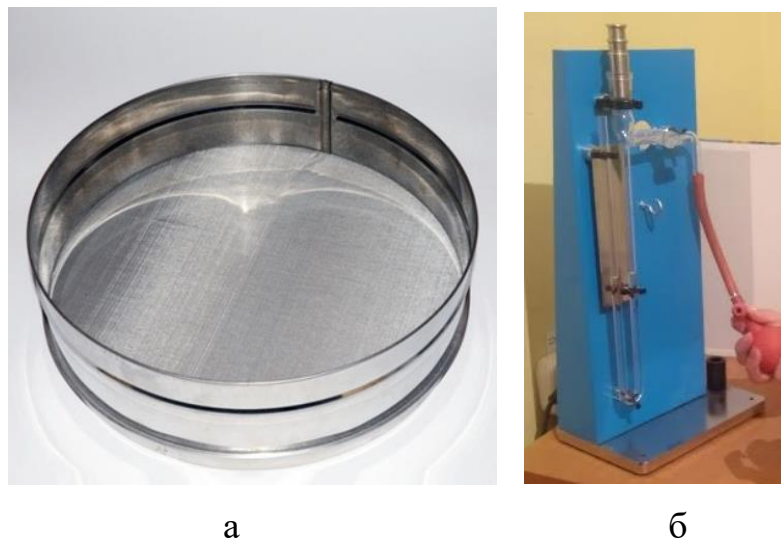


Рисунок 2.12 – Сито № 008 (а) і ручний прилад Блейна (б)

Нормальну густоту цементного тіста (НГТ) визначи вимірюванням відстані занурення стандартного товкачика в цементне тісто певної консистенції згідно ДСТУ Б.В. 2.7-185:2009. Для дослідження використовували прилад Віка.

Терміни тужавіння цементів визначали згідно ДСТУ Б В.2.7-185:2009 за вимірюванням часу, коли стандартна голка проникає на визначену глибину в



цементне тісто нормальної густоти, з періодичністю у 10 хв. Початок тужавіння прийнято як час від початку вливання води в цемент до миті, коли відстань між голкою і металевою основою 2...4 мм, а кінець - як час від початку замішування цементу з водою до того, як голка занурюється в цементне тісто на 2 мм або менше.

Марку і клас цементів за міцністю визначали згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (В/Ц=0,39, пісок монофракційний) і ДСТУ EN 196-1:2007 (В/Ц=0,50, пісок поліфракційний). Зразки-призми розміром 40x40x160 зберігалися у формах витримувались протягом 24 год при  $t=20 \pm 1$  °С та відносної вологості повітря  $\geq 90$  %. Після розформовування зразки маркувалися і витримувалися у воді ( $t_{\text{води}}=20,0 \pm 1,0$  °С) до випробовування через 2, 7 і 28 діб. Міцність при згині визначали з допомогою пресу П100. Міцність при стиску визначали на отриманих половинках призм. Щоб забезпечити площу навантаження 25 см<sup>2</sup> згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 використовували металеві пластини-насадки (рис. 2.13, а), а для отримання фіксованої площі навантаження 16 см<sup>2</sup> згідно ДСТУ EN 196-1:2007 використовували пристосування для пресу для визначення міцності при стиску (рис. 2. 13, б).



а



б

Рисунок 2. 13 – Визначення міцності при стиску згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (а) і ДСТУ EN 196-1:2007 (б)

Вміст повітря в бетонних і розчинових сумішах визначали згідно з ДСТУ Б.В.2.7.144-2002з допомогою приладу LP-Torpf (рис. 2.14). Принцип дії даного приладу базується на законі БойляМаріотта.



Рисунок 2.14 – Прилад LP-Torf для визначення повітровмісту бетонних і розчинових сумішей у неущільненому стані

Введення комплексних хімічних добавок до цементуючих систем та розчинових сумішей на їх основі і визначення ефективності їх дії здійснювали згідно ДБН В.2.7-64-97, ДСТУ Б В.2.7-69-98 та ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001).

Зразки дрібнозернистого бетону виготовляли у металевих формах-призмах розміром 4x4x16 м. Зразки-куби важких і самоущільнювальних бетонів розміром 10x10x10 і 15x15x15 см виготовляли для визначення міцності при стиску згідно ДСТУ Б В.2.7-214:2009. Проектування складів розчинів проводили за ДСТУ Б В.2.7-215:2009.

Дослідження морозостійкості проводили за прискореною методикою в холодильній камері HS280/75 при температурі  $-50^{\circ}\text{C}$ . Розмерзання зразків здійснювали в ванні з 5%-им водним розчином натрію хлориду, температура якого підтримувалась у межах ( $2...-2^{\circ}\text{C}$ ). Оцінка необхідної кількості циклів заморожування для контролю марки бетону щодо морозостійкості проводилась згідно ДСТУ Б В.2.7-49-96.

Марку бетону за водонепроникністю (W) визначали згідно EN 12390-8 за максимальною глибиною проникнення води під тиском у зразок бетону

(150x150x150 мм) через 28 діб тверднення в нормальних умовах після дії незмінного тиску води (500±50) кПа на зразок протягом (72±2) год (рис.2.14).

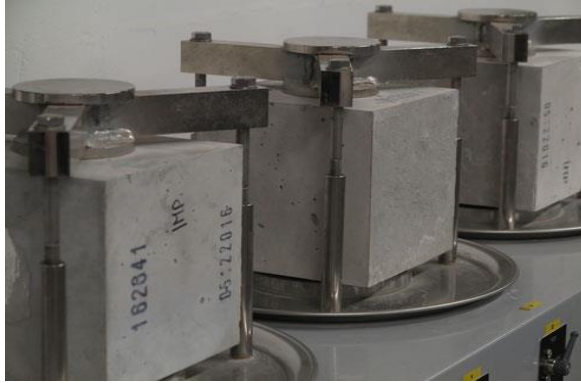


Рисунок 2.15 – Водонепроникність бетону згідно EN 12390-8

Деформації усадки і розширення визначали на зразках-балочках 4x4x16 см, в торцях яких були закладені металеві анкери, за допомогою компаратора з індикатором годинникового типу (ціна поділки 0,01 мм).

### 2.3. Фізико-хімічні методи досліджень

Для визначення хімічного складу основних складників цементу використано хвильовий рентгенофлуоресцентний аналіз на спектрометрі ARL 9800 XP. В основі його роботи лежить рентгенофлуоресцентний метод, який полягає у тому, що на радієву рентгенівську трубку надходить висока напруга, вибивається електронний пучок, який потрапляє на зразок, з якого вилітають електрони і влучають у кристал. Від кристалу пучок заломлюється і поступає на детектор, який зчитує інтенсивність хвилі кожного елемента. Результати подаються до спеціальної розрахункової програми комп'ютера, котрий передає значення кількісного аналізу.

Визначення показників рН проводили з допомогою рН-метра рН-150МИ, який працює в діапазоні температур  $-10...100^{\circ}\text{C}$  і визначає рівень рН від  $-1$  до  $14$ . Похибка приладу  $\pm 0,05$  (рис.2.15).

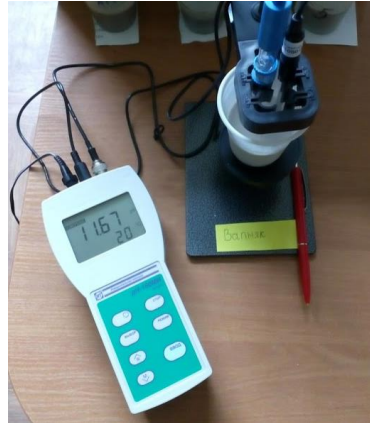


Рисунок 2.16 – рН-метр рН-150МИ

Активність доменного гранульованого шлаку визначали згідно ДСТУ Б В.2.7-302:2014 [25] як відношення (у відсотках) міцності на стиск цементних призм, виготовлених з 50 мас. % випробувального цементу і 50 мас. % меленого гранульованого доменного шлаку, до міцності на стиск цементних призм, виготовлених з 100 мас. % випробувального цементу, при порівнянні в однаковому віці. Тверднення досліджуваних призм відбувалось згідно умов, передбачених у ДСТУ Б В.2.7-302:2014. Міцність на стиск визначали згідно з ДСТУ EN 196-1 з вмістом поліфракційного піску.

Оцінку пуцоланової активності проводили за методикою Ю.М. Бутта через визначення здатності золи-винесення, суперцеоліту і мікрокремнезему поглинати СаО з насиченого розчину  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з насиченого розчину [12]. Також визначали індекс пуцоланової активності (PSAI) згідно EN 450-1:2009 як відношення міцності при стиску цементно-піщаних призм з заміщенням 25 мас. % СЕМ I 42,5 пуцолановою добавкою, до міцності при стиску контрольних цементно-піщаних призм з вмістом СЕМ I без добавок (в однаковому віці тверднення). Згідно італійського стандарту «norma wloska» пуцоланову активність визначено за міцністю при стиску вапняно-

пуцоланового тіста у співвідношенні 1:3, з водовмістом для забезпечення стандартної консистенції. Зразки-призми 40x40x160 мм витримувалися 7 діб у вологому середовищі і 21 добу у воді. Тісто, що містить високоактивну пуцлану, через 28 діб тверднення повинно задовольняти вимоги: міцність при згині  $\geq 0,5$  МПа, міцність при стиску  $\geq 2,5$  МПа.

Оптимальне співвідношення між цементозаміщуючими матеріалами визначали методом математичного планування експерименту за допомогою симплекс-решітчастого плану Шеффе «суміш-властивість» для забезпечення рівномірного розкиду експериментальних точок у факторному просторі. При розробці та аналізі плану експерименту використано концентраційний трикутник Гіббса. В якості цільових функцій використовували показники водовідділення, водопотреби та пуцоланової активності суміші на основі ЦЗМ.

Корозійну стійкість цементів визначали за зміною міцності зразків з цементно-піщаного розчину, що тверднули 28 діб в нормальних умовах, при подальшому їх зберіганні в агресивному середовищі. Цей метод дозволяє візуально спостерігати за процесом руйнування зразків при корозії, що в поєднанні з випробуваннями на міцність дає можливість повніше характеризувати поведінку зразків цементу в агресивних водах. Також досліджено деформації розширення зразків розміром 20x20x160 під впливом сульфатної корозії. В якості агресивного середовища використовували 10 % розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та 10 % розчин  $\text{MgCl}_2$ .

Таким чином, аналіз розглянутих природних і технічних матеріалів, відходів виробництв, а також наведені методи фізико-механічних випробувань і фізико-хімічних досліджень дозволяють приступити до подальших теоретичних і експериментальних досліджень системи для розроблення низькоемісійних змішаних цементів.

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЦЕМЕНТОЗАМІЩУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФІЗИКО- МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ ЗМІШАНИХ ЦЕМЕНТІВ

### 3.1. Вплив дисперсності на властивості цементозаміщуючих матеріалів різної природи активності

Узагальнення результатів досліджень у напрямку розроблення сучасних цементів свідчить, що хімічний склад і дисперсність основних складників цементу мають вирішальний вплив на процеси гідратації цементу. Ефективність підвищення тонини помелу особливо зростає при низьких показниках активності мінеральних добавок за хімічним складом. Тому проведеними дослідженнями встановлено вплив гранулометричного складу на фізико-механічні властивості основних складників цементу і змішаних цементів на їх основі. Результати досліджень СЕМ І 42,5 R і ЦЗМ дозволяють оцінити вклад окремих фракцій у розвиток питомої поверхні. Як видно з табл. 3.1, вміст фракцій менше 10 мкм для суперцеоліту і мікрокремнезему є вищий порівняно з портландцемент СЕМ І 42,5 R і становить 48,86 і 100,00 % відповідно, в той час як для ГДШ, золи-винесення і вапняку лише 36,19; 22,13 і 32,43 %. Об'ємний середній діаметр  $D_{[4;3]}$  високодисперсних суперцеоліту та мікрокремнезему відповідає 21,20 і 0,25 мкм, СЕМ І 42,5 R – 24,85 мкм і для ГДШ, золи-винесення і вапняку – 27,40; 60,70 і 46,40 мкм відповідно. Максимум середнього діаметра за питомою поверхнею  $D_{[3;2]}$  за розподілом питомої поверхні для суперцеоліту і

мікрокремнезему становить 4,24 і 0,16 мкм, для СЕМ І 42,5 R – 5,23 мкм, а для ГДШ, золи-винесення і вапняку відповідно – 6,28; 13,10 і 8,29 мкм.

Слід відзначити, що високий показник питомої поверхні суперцеоліту визначається структурою мінералу клиноптилоліту, що являє собою трирозмірну алюмосилікатну ґратку, специфіка будови якої утворює розвинену систему мікропор та каналів.

Таблиця 3.1 – Гранулометричний склад СЕМ І 42,5 R і цементозаміщуючих матеріалів

Склад-ники цементу	Ø <1 мкм, %	Ø <5 мкм, %	Ø <10 мкм, %	Ø <20 мкм, %	Ø <45 мкм, %	D [3; 2] мкм	D [4; 3] мкм
СЕМ І 42,5 R	4,92	24,46	43,41	66,33	90,32	5,23	24,85
МК	82,23	100,00	100,00	100,00	100,00	0,16	0,25
ГДШ	2,60	20,71	36,19	56,11	85,08	6,28	27,40
СЦ	5,12	34,58	48,86	68,7	85,43	4,24	21,20
ЗВ	0,55	9,07	22,13	39,39	64,68	13,10	60,70
В	3,97	14,17	32,4323	41,30	58,32	8,29	46,40

Для більш повної оцінки дисперсності кожного складника змішаних цементів за результатами одержаних гранулометричних розподілів визначено їх диференційні коефіцієнти розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею ( $K_{isa}$ ). Максимальні коефіцієнти  $K_{isa}$  для частинок вихідного СЕМ І 42,5 R проявляються для розмірів частинок 0,20 і 2,50 мкм та становлять відповідно 4,50 і 3,20 мкм<sup>-1</sup>·об. % (рис. 3.1, а).

Найвищим коефіцієнтом поверхневої активності характеризується мікрокремнезем – 325,30 мкм<sup>-1</sup>·об.% для розміру частинок 0,16 мкм (рис. 3.1, б).

Високодисперсні суперцеоліт ( $S_{\text{пит}}=12000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) і вапняк ( $S_{\text{пит}}=10500 \text{ см}^2/\text{г}$ ) характеризуються вищими коефіцієнтами  $K_{isa}$  порівняно з портландцементом СЕМ І – 5,93 і 6,90  $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$  при розмірі частинок 1,5 і 1,28  $\text{мкм}$  відповідно (рис. 3.1, в, з).

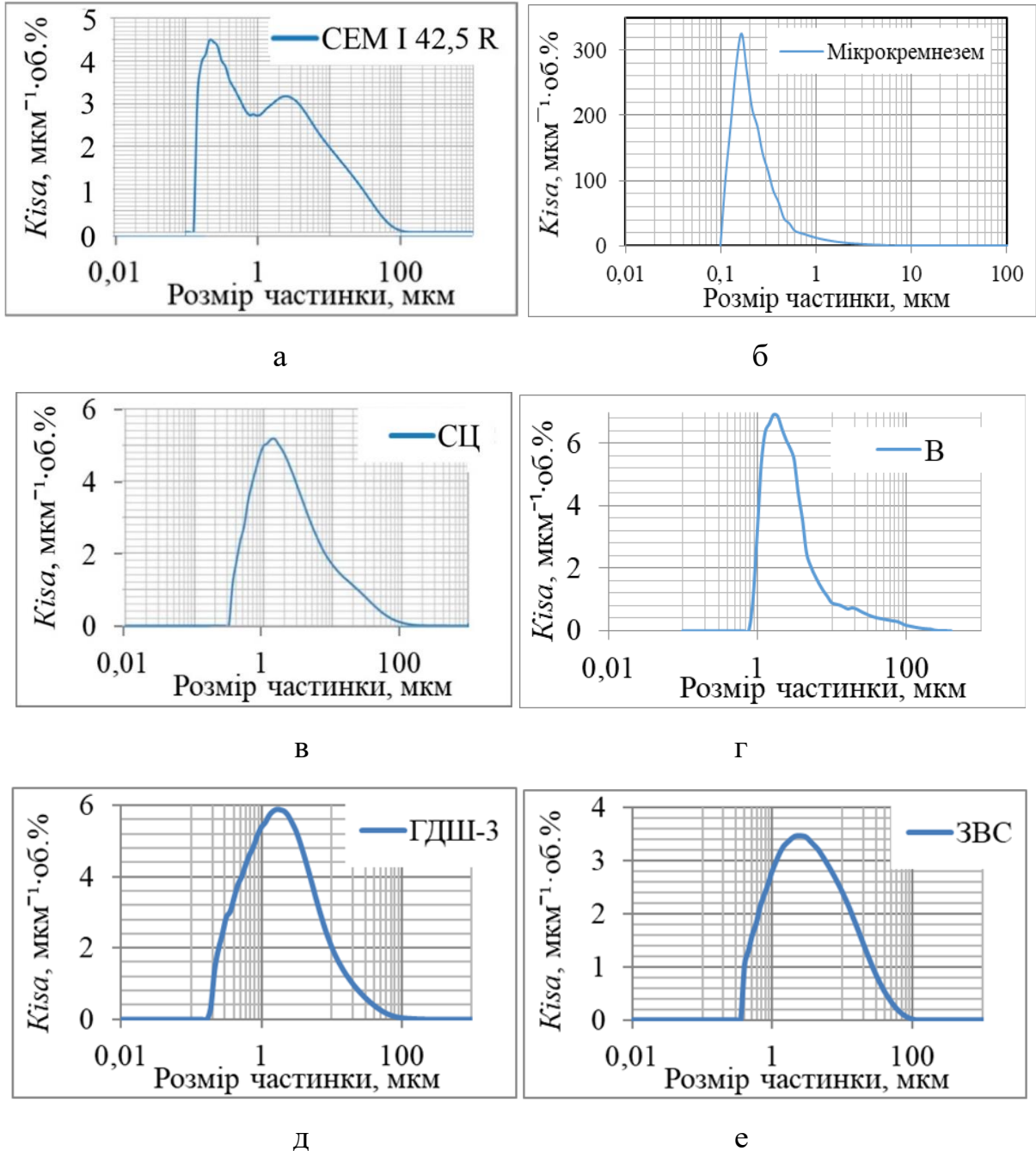


Рисунок 3.1 – Коефіцієнт диференційного розподілу частинок за поверхнею СЕМ І 42,5 R (а), мікрокремнезему (б), сперцеоліту (в), вапняку (г), гранульованого доменного шлаку (д) і золи-винесення



Для ГДШ коефіцієнт  $K_{isa}=3,86 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об. \%}$  для розміру частинок 2,42 мкм (рис. 3.1, д). Для золи-винесення коефіцієнт  $K_{isa}=3,47 \text{ мкм}^{-1}\cdot\text{об. \%}$  досягається при розмірі частинок 2,42 мкм (рис. 3.1, е). Звідси витікає, що близько 80 % питомої поверхні СЕМ І 42,5 R та ЦЗМ визначають саме тонкі фракції розміром до 10 мкм.

Гранулометричний склад гранульованого доменного шлаку характеризується більш крупними розмірами зерен порівняно з СЕМ І 42,5 R. Тому для підвищення вмісту реакційноздатних частинок у складі ГДШ проведено його механічну активацію у лабораторному вібротліні МВ-25. Після 3-х циклів активації питома поверхня ГДШ зростає у 1,6 раз (рис. 3.2, а).

Слід звернути увагу на те, що гранульовані доменні шлаки характеризуються високим водовідділенням: для ГДШ з питомою поверхнею  $3750 \text{ см}^2/\text{г}$  коефіцієнт водовідділення ( $K_{об}$ ) через 2 год становить 38,9 % (рис. 3.2, б). Зменшення розміру частинок сприяє стабілізації розшарування суспензії з добавкою ГДШ, що дозволяє знизити коефіцієнт водовідділення до 24,0 %, при цьому водопотреба зростає на 25,0 %.

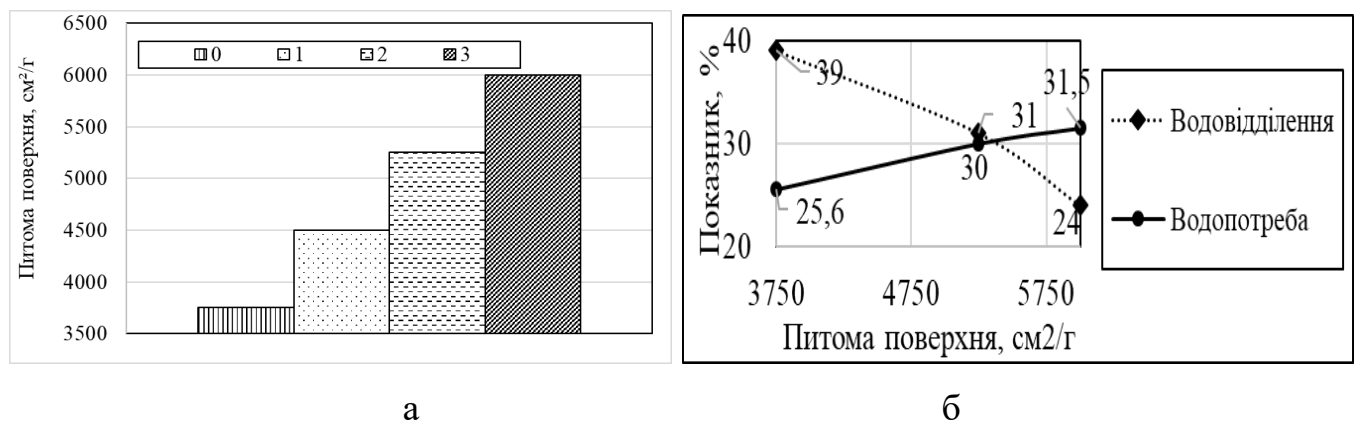


Рисунок 3.2 – Дисперсність ГДШ після 3-х циклів механо-активації (а) і його фізичні властивості (б)

Результати лазерної гранулометрії гранульованих доменних шлаків механоактивованих у вібротліні (три цикли) подано в табл. 3.2. Об'ємний середній

діаметр  $D [4; 3]$  для ГДШ після 3-х циклів активації ( $S_{\text{пит}}=6000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) зміщується до 23,70 мкм, а максимум середнього діаметра за питомою поверхнею  $D [3; 2]$  – до 4,50 мкм. При цьому вміст фракцій до 10 мкм зростає до 46,29 %.

Таблиця 3.2 – Гранулометричний склад ГДШ після 3-х циклів активації

Цикл	$S_{\text{пит}}$ , $\text{см}^2/\text{г}$	$\varnothing < 5$ мкм, %	$\varnothing < 10$ мкм, %	$\varnothing < 20$ мкм, %	$\varnothing < 45$ мкм, %	D [3; 2] мкм	D [4; 3] мкм
0	3750	20,71	36,19	56,11	85,08	6,28	27,40
2	5250	27,23	41,66	62,14	84,68	5,00	26,9
3	6000	30,66	46,29	67,81	88,46	4,50	23,7

Позитивний вплив зростання коефіцієнту поверхневої активності ГДШ з 3,86 до 5,80  $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{об. \%}$  (рис. 3.3, а) підтверджується результатами визначення індексу активності (SAI) – через 28 діб тверднення показник SAI зростає з 70,4 до 95,0 % (рис. 3.3, б).

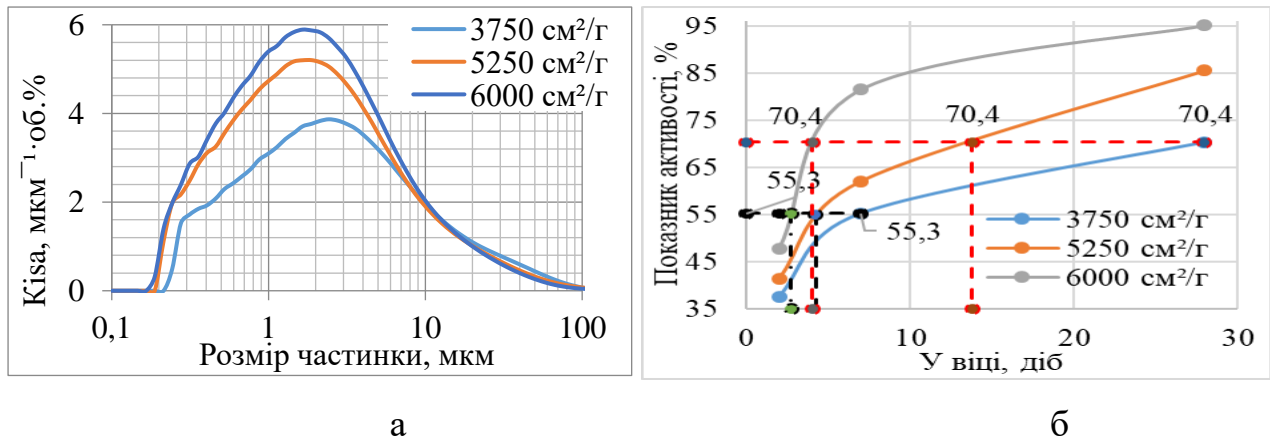


Рисунок 3.3 – Коефіцієнт диференційного розподілу частинок за поверхнею (а) і показник активності SAI (б) для ГДШ з різною дисперсністю

В той же час, при збільшенні питомої поверхні суттєво зростають енергозатрати на помел. Так, енергоємність помелу ГДШ у кульовому млині для вказаного вище діапазону зростає з 50 до 140 кВт·год/т.

Високодисперсні пуцоланові активні мінеральні добавки – суперцеоліт і мікрокремнезем характеризуються високою водопотребою – 42,5 і 55,0 % та низьким водовідділенням – 3,0 і 1,0 % відповідно. Вапняк виконує роль наповнювача та має високу питому поверхню, але його водопотреба становить 24,0 % і водовідділення 12,0 %. Зола-винесення має найнижчу дисперсність порівняно з іншими досліджуваними в даній роботі ЦЗМ з пуцолановими властивостями, її водопотреба – 27 %, але для неї характерне значне водовідділення – 34 % (рис. 3.4).

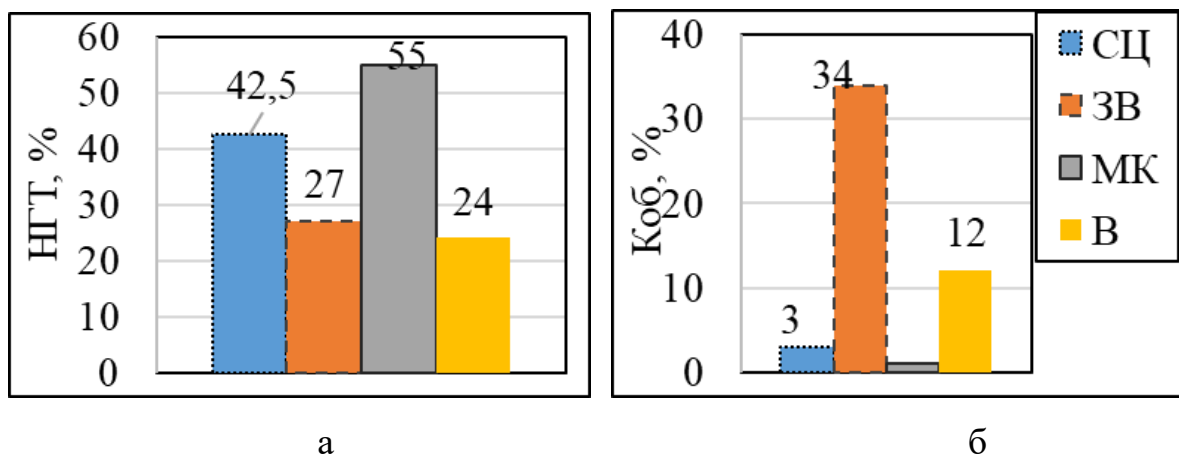


Рисунок 3.4 – Водопотреба (а) і водовідділення (б) добавок з пуцолановими властивостями і мікронаповнювача

Згідно EN 450-1:2009, показник пуцоланової активності через 28 діб тверднення повинен бути більше 75 %, а через 90 – більше 85 % (рис. 3.5). Результатами досліджень встановлено, що суперцеоліт і мікрокремнезем досягають відповідного показника активності уже через 2 доби тверднення.

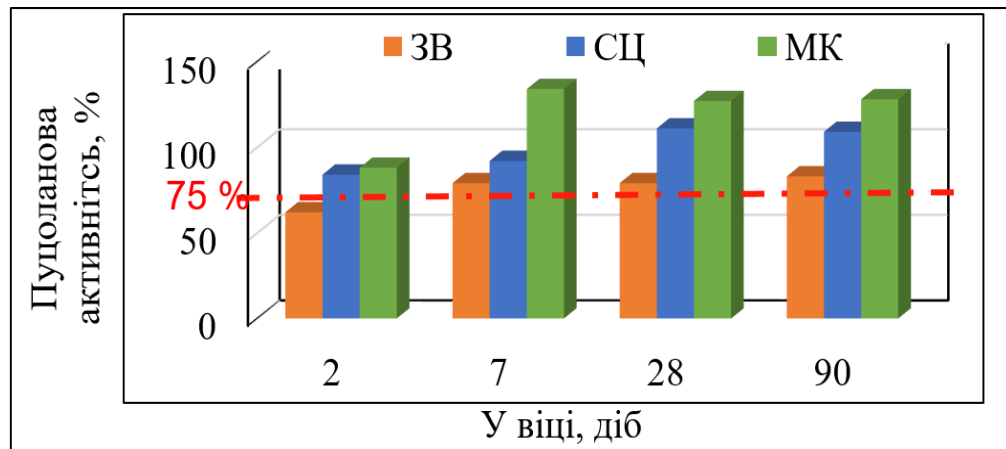


Рисунок 3.5 – Пуцоланова активність ЦЗМ згідно EN 450-1:2009

Пуцоланова активність золи-винесення задовільняє вимоги EN 450-1:2009, але є значно нижчою порівняно з високодисперсними суперцеолітом і мікрокремнеземом. Результати досліджень згідно з методикою «norma włoska» [63] показують, що суперцеоліт порівняно з золою-винесення є високоактивною пуцолановою добавкою. Встановлено, що система «СаО – зола-винесення» (1:3) через 28 діб тверднення характеризується міцністю при згині 0,6 МПа, при стиску – 1,8 МПа (табл. 3.3). Міцність при згині і стиску вапняно-пуцоланового тіста на основі суперцеоліту становить 3,2 і 7,9 МПа відповідно, що відповідає вимогам «norma włoska» ( $R_{зг} \geq 0,5$  МПа,  $R_{ст} \geq 2,5$  МПа).

Таблиця 3.3 – Пуцоланова активність цементозаміщуючих матеріалів

ЦЗМ	В/Т	Вимоги «norma włoska» щодо, міцність, МПа		Границя міцності, МПа, через 28 діб тверднення	
		при згині	при стиску	при згині	при стиску
МК	0,68	0,5	2,5	4,05	8,86
СЦ	0,64			3,81	7,95
ЗВ	0,28			0,12	1,80

Таким чином, зростання дисперсності цементозаміщуючих матеріалів, що володіють гідравлічними або пуцолановими властивостями, сприяє підвищенню їх активності. Відзначено, що для високодисперсних ЦЗМ характерні нижчі показники водовіддлення і високі значення водопотреби для забезпечення нормальної густини.

### 3.2. Фізико-механічні властивості змішаних цементів

З метою визначення впливу складників гідравлічної та пуцоланової дії, а також мікронаповнювача в складі змішаного цементу приготовано двокомпонентні цементи з вмістом 50 мас. % одного типу ЦЗМ при В/Ц = 0,5 (табл. 3.4). Базовий склад СЕМ І 42,5R (СЕМ І) характеризується питомою поверхнею 3400 см<sup>2</sup>/г. При заміщенні 50 мас. % портландцементу на ГДШ питома поверхня зростає на 9,7 %. Введення суперцеоліту і вапняку, які характеризуються високою питомою поверхнею – 12000 і 10500 см<sup>2</sup>/г відповідно, призводить до підвищення дисперсності низькоемісійного двокомпонентного цементу.

Таблиця 3.4 – Склади двокомпонентних низькоемісійних цементів

№ складу	Основні складники, мас. %				S <sub>пит</sub> , см <sup>2</sup> /г
	СЕМ І 42,5 R	ГДШ	СЦ	В	
1	100	-	-	-	3400
2	50	50	-	-	3730
3	50	-	50	-	6370
4	50	-	-	50	7990

Вплив компонентного складу на властивості цементного тіста показано на рис. 3.6. Базовий склад СЕМ І 42,5 R характеризується водопотребою 31,7 % для

досягнення нормальної густоти цементного тіста і початком та кінцем тужавіння 235 та 340 хв відповідно. Цемент із вмістом 50 мас.% ГДШ характеризується нижчою водопотребою для забезпечення нормальної густоти цементного тіста порівняно з базовим складом - 27,5 %, а терміни тужавіння відтягуються на 15 хв. Суперцеоліт підвищує НГТ до 38,5 % при зменшенні початку і кінця тужавіння на 40 і 120 хв відповідно (рис. 3.6, а) Вапняк у кількості 50 мас. % в складі в'язучого дозволяє знизити водопотребу цементного тіста на 18 %, а початок і кінець тужавіння на 80 хв і 120 хв (рис. 3.6, б).

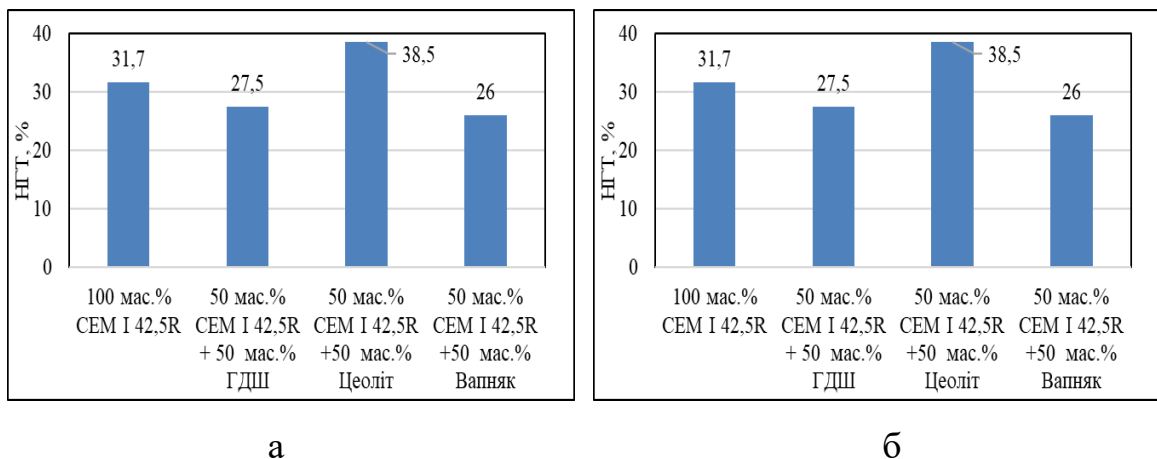


Рисунок 3.6 – Нормальна густота (а) та терміни тужавіння (б) цементного тіста

Відповідно до ДСТУ Б В.2.7-186:2009 приготовано цементне тісто при В/Ц = 1,0 і виміряно кількість води, що відділилась. Коефіцієнт водовідділення CEM I 42,5 R становить  $K_{06}=23,1$  %, стабілізація кінетики водовідділення настає через 60 хв (рис. 3. 7). Гранульований доменний шлак характеризується найбільшим водовідділенням, тому для двокомпонентного цементу з вмістом 50 мас.% ГДШ  $K_{06}=24,7$  %, стабілізація настає через 90 хв. Кінетика водовідділення змішаних цементів із 50 мас.% суперцеоліту і вапняку повільніша, стабілізація настає через 100...110 хв, а коефіцієнти водовідділення становлять  $K_{06}=3,3$  % і  $K_{06}=6,0$  % відповідно.

Кінетика набору міцності змішаних цементів значною мірою визначається характеристикою цементозаміщуючих матеріалів, особливо це стосується ЦЗМ пуцоланової і гідралічної природи активності. Через 2 і 7 діб тверднення міцність при стиску базового складу складає відповідно 21,5 і 30,1 МПа, що перевищує міцність двокомпонентних цементів (табл. 3.5).

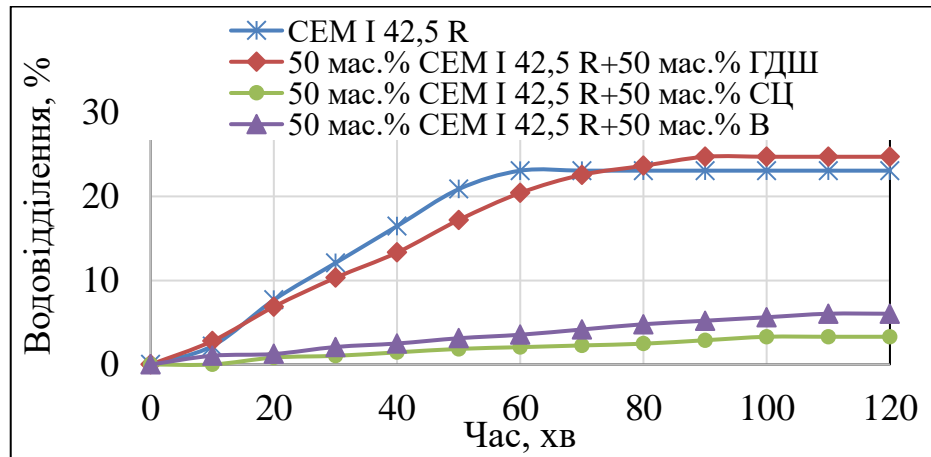


Рисунок 3. 7 – Кінетика водовідділення СЕМ І та змішаних цементів з вмістом 50 мас. % ЦЗМ

Таблиця 3.5 – Міцність при стиску СЕМ І та змішаних цементів відповідно до ДСТУ Б EN 196-1:2007

№ складу	Основні складники, мас. %				РК, мм	Міцність при стиску, у віці, діб, МПа				SAI <sub>90</sub> , %
	СЕМ І	ГДШ	СЦ	В		2	7	28	90	
1	100	-	-	-	165	21,5	30,1	43,5	44,5	100,00
2	50	50	-	-	175	5,7	17	37,3	44,6	100,1
3	50	-	50	-	117	3,8	16	28,6	39,9	89,70
4	50	-	-	50	160	5,2	11	17,7	24,5	55,10

Міцність при стиску змішаних цементів відносно СЕМ І 42,5 R через 90 діб тверднення менша на 10,3 і 44,9 % для складів із вмістом 50 мас.% суперцеоліту і

вапняку відповідно. При заміщенні 50 мас. % СЕМ І 42,5 R на ГДШ через 90 діб тверднення забезпечується міцність такого двокомпонентного змішаного цементу на рівні портландцементу СЕМ І 42,5 [31].

Отже, використання одного типу цементозаміщуючого матеріалу в складі низькоемісійних змішаних цементів супроводжується збільшенням водопотреби (при додаванні високодисперсних ЦЗМ), підвищенням водовідділення і зниженням ранньої міцності, тому важливо дослідити сумісну дію кількох типів активних мінеральних добавок з метою подолання вищевказаних недоліків.

### **3.3. Оптимізація складу цементозаміщуючих матеріалів для одержання комбінованих пуцоланових добавок методом математичного планування експерименту**

Зменшення ресурсо- та енергоємності цементної галузі, перш за все, реалізується за рахунок впровадження нових технологічних циклів виробництва цементу і збільшення використання додаткових сировинних матеріалів та відходів, що не потребують випалу. З метою зниження собівартості цементу завдяки зменшенню вмісту клінкерної складової при забезпеченні необхідних будівельно-технічних властивостей, все більше набувають популярності низькоемісійні змішані цементи, що одержуються шляхом комбінованого помелу портландцементного клінкеру та цементозаміщуючих матеріалів різних типів. Використання сучасної технології закритого циклу помелу дозволяє значно збільшити продуктивність виробництва та одержувати різні типи цементів шляхом як сумісного, так і роздільного помелу клінкеру і ЦЗМ в млинах з сепараторами останнього покоління. Процеси виготовлення цементів, що перебувають під контролем аналітичної техніки, використання найсучаснішого обладнання лабораторії для контролю технологічного



процесу дозволяє системно забезпечувати якість сировинної суміші, клінкеру та безпосередньо самого цементу на високому рівні.

Технологія роздільного помелу ґрунтується на окремому помелі і змішуванні різних компонентів цементу з метою забезпечення синергетичного ефекту між складовими і одержати ефективні показники дисперсності кожного компоненту. Роздільним способом кожен компонент розмелюють окремо до необхідної тонини, при якій досягається максимальна активність добавок, що дає можливість отримувати цемент з кращими реологічними та міцнісними характеристиками. Так як розмелоздатність завантаженого матеріалу варіюється поряд з регулюванням кількості матеріалу, що завантажується, необхідно контролювати і тонкість помелу.

Розподіл енергозатрат на виробництво цементу сухим способом при усереднених показниках для кульового млина для одержання показника питомої поверхні 3500–4000 см<sup>2</sup>/г, наведено в табл. 3.6. Енергозатрати на отримання ЦЗМ значно менші порівняно з портландцементним клінкером, тому важливо збільшувати їх кількість у складі змішаних цементів.

Таблиця 3.6 – Витрати енергії на виробництво основних складників цементу

Процес	Енергоємність одержання матеріалу, МДж/т			
	ПК	СЦ	ГДШ	В
Видобуток доставка	25	24	16	25
Сушіння і подрібнення	160	52	152	120
Випал	3250	–	–	-
Помел*,(кВт·год/т)	152 (42)	72 (20)	180 (50)	125 (34)
Загальна витрата енергії	3587	147	348	270

Твердість за шкалою Мооса портландцементного клінкеру (ПК) і доменного гранульованого шлаку становить 7, природного цеоліту – 4, вапняку – 5. Дисперсність

мікрокремнезему і золи-винесення забезпечує можливість їх використання без додаткового помелу. Підвищена розмелоздатність природних цеолітів дозволяє зменшити енергозатрати на помел в кульовому млині до 20 кВт·год/т при забезпеченні показника питомої поверхні 12000 см<sup>2</sup>/г. Вирішення завдання технології одержання ефективних низькоемісійних багатокomпонентних цементів значною мірою досягається за рахунок розробки мультимодальних багатокomпонентних цементів. Ця технологія базується на використанні цементозаміщуючих матеріалів різного генезису та гранулометричного складу з підвищеною поверхневою енергією тонкодисперсних фракцій в неклінкерній частині системи.

Методом симплекс-решітчастого плану Шеффе «суміш-властивість» досліджено сумісну дію цементозаміщуючих матеріалів за критерієм водовідділення і водопотреби. У випадку трикомпонентної суміші «ГДШ (X1):СЦ (X2):ЗВ (X3)» кожній точці трикутної діаграми відповідає одне співвідношення, а кожен склад характеризується значенням певної властивості. Таким чином, з урахуванням значимості коефіцієнтів рівняння регресії водопотреба (P<sub>нгт</sub>) і водовідділення (P<sub>коб</sub>) суміші ЦЗМ має наступний вигляд:

$$P_{нгт} = 25,6889 \cdot X_1 + 42,6344 \cdot X_2 + 27,1253 \cdot X_3 - 4,55349 \cdot X_1 \cdot X_2 - 3,57167 \cdot X_2 \cdot X_3 + 11,012 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$P_{коб} = 38,8826 \cdot X_1 + 1,80989 \cdot X_2 + 41,3281 \cdot X_3 - 35,015 \cdot X_1 \cdot X_2 - 3,97862 \cdot X_1 \cdot X_3 - 26,1241 \cdot X_2 \cdot X_3 + 166,235 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

На рис. 3.8 представлений первісний контурний графік поверхні відгуку у вигляді контурних ліній рівних значень проєкцій цільових функцій P<sub>нгт</sub> і P<sub>коб</sub> на трикомпонентний симплекс. Заміщення клінкерної складової ЦЗМ особливо впливає на рухливість і водовідділення низькоемісійного багатокomпонентного цементу, що веде за собою зміну показників будівельно-технічних властивостей бетонів і розчинів на їх основі. Встановлено, що вирішальний вплив на водовідділення і водопотребу трикомпонентної системи має суперцеоліт, в той час як ЗВ і ГДШ мають майже

однакову дію. Збільшення вмісту СЦ до 67 мас. % в суміші СЦ+ЗВ забезпечує зниження коефіцієнту водовідділення до 7,3 %. В той же час, для такого ж вмісту ГДШ і ЗВ цей показник становить відповідно 30,9 і 35,7 %. З іншої сторони СЦ володіє високою водопотребою – 36,0 %, тому поєднання суперпуцолани з ЦЗМ, що володіють протилежними властивостями, дозволяє забезпечити оптимальні реологічні властивості низькоемісійного змішаного цементу.

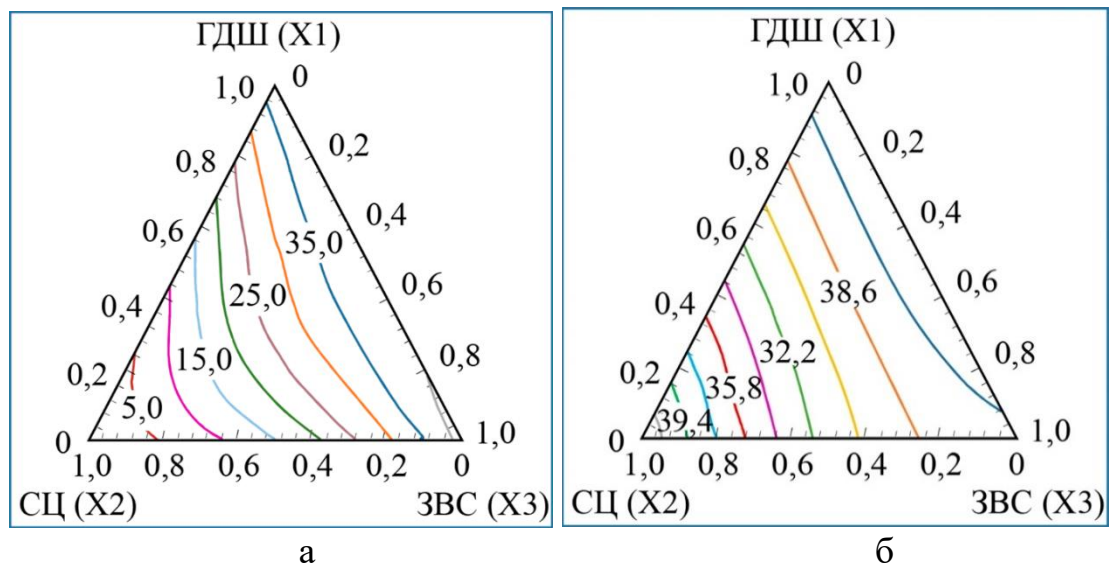


Рисунок 3.8 – Ізолінії впливу складу ЦЗМ на основі ГДШ, суперцеоліту, золинесення на водовідділення (а) та водопотребу (б)

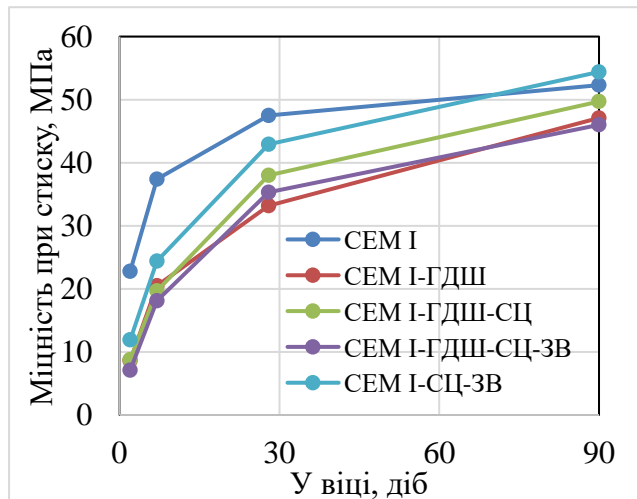
Результати визначення фізико-механічних властивостей низькоемісійних цементів, отриманих шляхом змішування портландцементу СЕМ І 42,5 R (СЕМ І) з активними мінеральними добавками ГДШ та суміші СЦ+ЗВ, наведені в табл. 3.7 та рис. 3.10.

Слід відзначити суттєво нижчі енергозатрати на помел пуцоланового цементу порівняно з шлаковим. У ранньому віці спостерігається суттєве сповільнення набору міцності змішаних цементів (рис. 3.9, а). Характерно, що індекс активності за міцністю трикомпонентного цементу з вмістом пуцолани (50 мас. % СЕМ І 42,5 R; 27 мас. % СЦ; 23 мас. % ЗВ) перевищує аналогічний індекс шлакового цементу

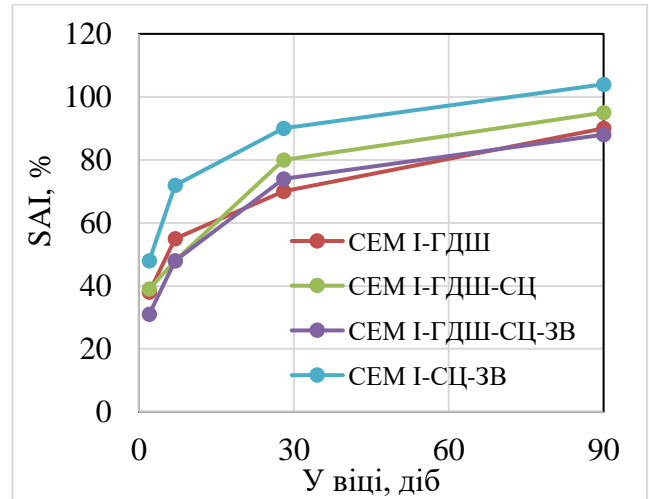
(рис. 3.9, б). З віком тверднення різниця в міцності змішаного цементу з вмістом пуцолани порівняно з чистоклінкерним портландцементом СЕМ І 42,5 R зменшується, а через 90 діб індекс активності стає найвищим.

Таблиця 3.7 – Вплив ЦЗМ на фізичних властивостей змішаних цементів

Склад, мас.%				$S_{\text{пит}}$ , $\text{см}^2/\text{г}$	РК, мм	Помел, $\text{кВт}\cdot\text{год}/\text{т}$
СЕМ І	ГДШ	СЦ	ЗВ			
100	-	-	-	3590	145	41
50	50	-	-	4540	150	68
50	25	25	-	6000	135	48
50	15	20	15	4940	170	44
50	-	27,0	23,0	7520	134	39



а



б

Рисунок 3.9 – Міцність при стиску (а) та індекс активності SAI (б)

низькоемісійних змішаних цементів

З метою підвищення ранньої міцності низькоемісійного змішаного цементу з вмістом цементозаміщуючих матеріалів, що характеризуються пуцолановими властивостями, до системи «ЗВ – СЦ» додано мікрокремнезем. Оскільки для

високодисперсного мікрокремнезему показники водовідділення і водопотреби знаходяться на рівні суперцеоліту, то оптимізацію складу комбінованої пуцоланової добавки (КПД-03) проведено методом симплекс-решітчастого плану Шеффе за критерієм пуцоланової активності згідно EN 450-1:2009 при заміні 25 % СЕМ І 42,5 на ЦЗМ з пуцолановими властивостями. З урахуванням значимості коефіцієнтів рівняння регресії пуцоланової активності через 2 ( $P_{SAI2\text{доби}}$ ) і 28 ( $P_{SAI28\text{діб}}$ ) діб тверднення в системі ЗВ – СЦ – МК має наступний вигляд:

$$P_{SAI2\text{доби}} = 84,3456 \cdot X_1 + 60,2381 \cdot X_2 + 88,7843 \cdot X_3 - 20,349 \cdot X_1 \cdot X_2 - 78,8945 \cdot X_1 \cdot X_3 - 67,9326 \cdot X_2 \cdot X_3 + 27,6734 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$P_{SAI28\text{діб}} = 111,4523 \cdot X_1 + 76,3598 \cdot X_2 + 127,9043 \cdot X_3 - 40,641 \cdot X_1 \cdot X_2 - 88,8047 \cdot X_1 \cdot X_3 - 35,9429 \cdot X_2 \cdot X_3 + 8,6034 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

На рис. 3.10 показано, що максимальна активність ( $PSAI_{28} = 99\%$ ,  $PSAI_{90} = 134\%$ ) при співвідношенні ЗВ:СЦ:МК=0,6:0,3:0,1. Збільшення вмісту золи-винесення ( $\geq 60$  мас. %) в суміші ЗВ-СЦ-МК призводить до зниження пуцоланової активності комбінованої добавки.

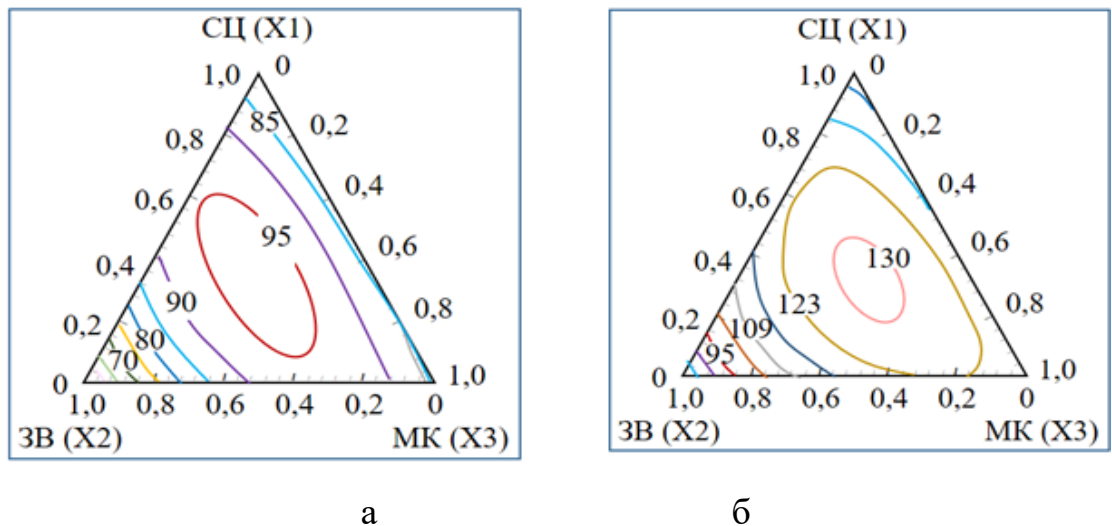


Рисунок 3.10 – Поверхня функції відгуку, що описує вплив компонентного складу системи СЦ – ЗВ – МК на пуцоланову активність через 28 (а) і 90 (б) діб тверднення

Поєднання високоактивних пуцолан (мікрокремнезему і суперцеоліту) з золою-винесення, що володіє пластифікуючим ефектом, дозволяє отримати трикомпонентну комбіновану пуцоланову добавку КПД-03 з оптимальними реологічними і механічними властивостями.

Також визначено ефективність механо-хімічної активації двокомпонентної комбінованої пуцоланової добавки за оцінкою рухливості, водоцементного відношення і кінетики наростання міцності цементно-піщаного розчину (Ц:П=1:3). В ролі модифікаторів застосовано порошкоподібні суперпластифікатор полікарбонатного типу (РСЕ) і лігносульфонат технічний (ЛСТ) у кількості 1 % від маси КПД. Рівень заміщення СЕМ І 42,5 R комбінованою пуцолановою добавкою становить 50 мас. % для всіх складів цементно-піщаного розчину. Контрольним прийнято склад змішаного цементу з вмістом 50 мас. % СЕМ І 42,5 R і 50 мас. % КПД-02 не модифікована. Встановлено, що розплив стандартного конуса цементно-піщаного розчину (В/Ц=0,5) при використанні РСЕ в складі модифікованої добавки збільшується з 144 до 290 мм, з використанням ЛСТ – до 225 мм (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Вплив механо-хімічної активації комбінованої пуцоланової добавки на фізико-механічні властивості змішаного цементу

К-сть модифікатора, %	В/Ц	РК, мм	Міцність при стиску, у віці, діб, МПа		
			2	7	28
-	0,5	144	11,9	32,5	40,7
РСЕ					
1,0	0,5	290	11,9	33,5	38,7
1,0	0,4	145	20,6	38,8	54,4
ЛСТ					
1,0	0,5	225	12,8	24,1	37,3
1,0	0,4	141	18,3	35,6	48,1

Відзначено, що водоредукуючий ефект ( $\Delta V/C = 20\%$ ) добавок однаковий, проте вищими показниками міцності розчину протягом усього періоду тверднення характеризується склад з вмістом PCE порівняно з ЛСТ (рис. 3. 11). Це дозволяє зробити висновок, що використання суперпластифікатора полікарбоксилатного типу в складі модифікованої пуцоланової добавки КПД-М2 ефективніше порівняно з лігносульфонатом технічним.

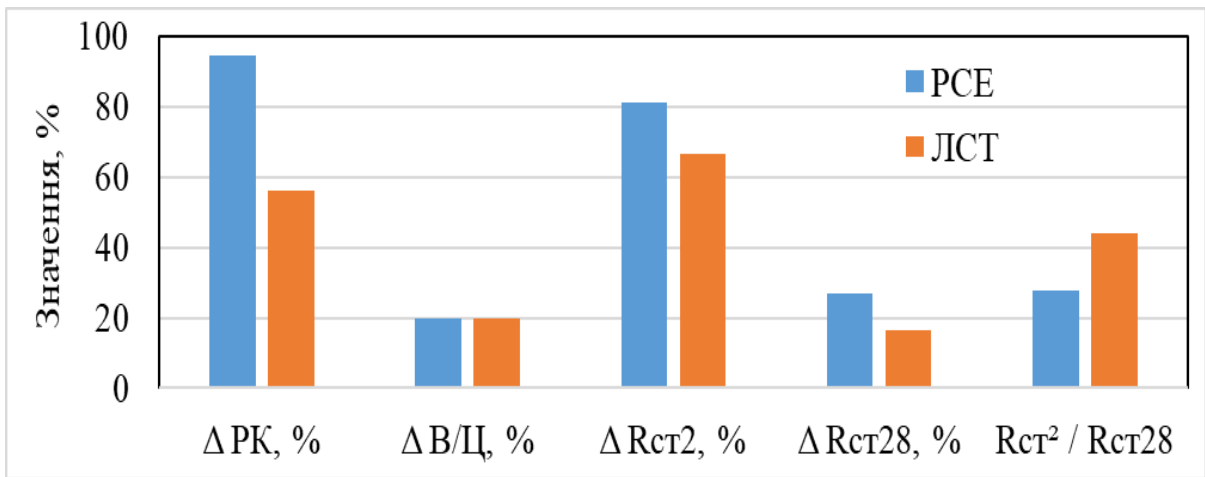


Рисунок 3.11 – Ефективність використання модифікаторів в складі модифікованої комбінованої пуцоланової добавки

Таким чином, визначено склади двокомпонентної комбіновано пуцоланової добавки на основі золи-винесення і суперцеоліту (КПД-02), трикомпонентної – на основі золи-винесення, суперцеоліту і мікрокремнезему (КПД-03), і модифікованої комбінованої пуцоланової добавки, яку одержують за рахунок механо-хімічної активації з використанням порошкоподібного PCE у кількості 1 % від маси добавки (КПД-М2). Для одержаних добавок визначено показники дисперсності за питомою поверхнею і залишком наситі, досліджено фізичні властивості (водопотреба, водовідділення, терміни тужавіння) і механічні (значення критерію Стюдента згідно ДСТУ Б В.2.7-100-2000, пуцоланова активність згідно EN 450-1:2009 і методики, описана в «norma wloska»). Відзначено, що із зростанням дисперсії через введення

мікрокременезему і механічній активації знижується водовідділення добавок і зростає їх пуцоланова активність. Показники якості розроблених комбінованих пуцоланових добавок приведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 - Показники якості комплексних пуцоланових добавок

Основні показники	КПД 02	КПД 03	КПД М2
Склад	46 % ЗВ 54 % СЦ	60 % ЗВ 30 % СЦ 10 % МК	46 % ЗВ 54 % СЦ 1 % РСЕ
Тонина помелу за питомою поверхнею, $S_{\text{пит}}$ , $\text{см}^2/\text{г}$	8670	11500	12450
Тонина помелу за залишком на ситі, $A_{008}$ , мас. %	0,9	1,1	0,0
Водопотреба, %	31,5	33,0	25,0
Водовідділення, $K_{\text{об}}$ , %	13,5	6,4	2,7
Терміни тужавіння, діб: - кінець	3	2	2
Значення критерію Стюдента	28,1	30,0	35,4
Пуцоланова активність згідно EN 450-1:2009, через діб - 28 - 90	94 126	99 134	124 144
Пуцоланова активність згідно «norma włoska», міцність через 28 діб при, МПа: - згині - стиску	1,8 10,9	2,2 12,1	2,7 14,5



Досліджено фізико-механічні властивості змішаних цементів на основі трикомпонентної комплексної пуцоланової добавки. Відзначено, що збільшення вмісту КПД-03 з 25 до 75 мас. % в складі змішаного цементу супроводжується зростанням питомої поверхні з 5920 до 7680  $\text{см}^2/\text{г}$  цементу, підвищенням водопотреби на 5 %, подовженням термінів тужавіння і зниженням коефіцієнту водовідділення з 14,4 до 6,8 % (табл. 3.10).

Таблиця 3.10 – Фізичні властивості пуцоланових змішаних цементів

Склад цементу, мас. %		$S_{\text{пит}},$ $\text{см}^2/\text{г}$	НГТ	Терміни тужавіння, хв		$K_{\text{об}}, \%$
СЕМ I	КПД-03			Поч.	Кін.	
100	0	3590	29,5	160	210	17,1
75	25	5920	31,5	130	190	14,4
50	50	6850	31,5	140	200	9,1
25	75	7680	33,0	190	250	6,8

Вплив кількості КПД-03 на основі цементозаміщуючих матеріалів пуцоланової дії на кінетику наростання міцності змішаних цементів досліджено згідно ДСТУ EN 196-1 (рис. 3.12).

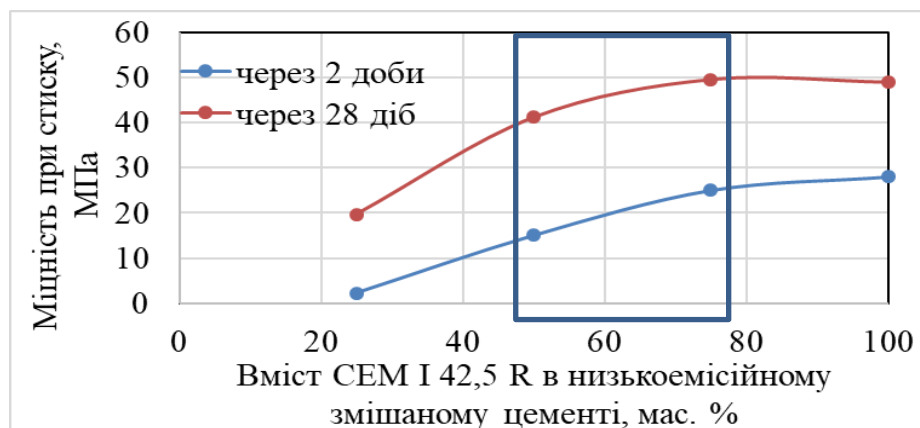


Рисунок 3.12 – Вплив кількості КПД-03 на механічні властивості низькоемісійних цементів

Встановлено, що рання міцність цементно-піщаного розчину на основі змішаних цементів з вмістом КПД-03 до 25 мас. % не значно знижується (лише до 13 %). Із збільшенням концентрації комбінованої пуцоланової добавки рання міцність пропорційно знижується. За рахунок пуцоланової реакції через 28 діб тверднення різниця міцності в межах 13 % досягається при збільшенні вмісту КПД-03 до 50 мас. % в складі змішаного цементу. Ефективний діапазон заміщення звичайного портландцементу комбінованою пуцолановою добавкою становить 25...50 мас. % для одержання змішаних цементів класу 32,5 і 42,5 з високою ранньою міцністю.

Таким чином, для одержання низькоемісійного змішаного цементу з клінкер-фактором 0,50 проведено змішування 50 мас. % портландцементу з високою ранньою міцністю СЕМ I 42,5 R та 50 мас. % трикомпонентної комбінованої пуцоланової добавки КПД-03. За речовинним складом і результатами визначення міцності при стиску позначення низькоемісійного змішаного цементу згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 – «Пуцолановий цемент ДСТУ Б В.2.7-46:2010 ПЦЦ IV/Б (П-3)-400Р», згідно ДСТУ Б EN 197-1:2015 – Пуцолановий цемент ДСТУ Б EN 197-1 – СЕМ IV/В (P-V-D) 32,5 R. Питома поверхня низькоемісійного змішаного цементу 6850 см<sup>2</sup>/г, залишок на ситі А<sub>008</sub> 1,1 %, початок і кінець тужавіння настає через 140 і 200 хв відповідно без ознак хибного тужавіння, коефіцієнт водовідділення становить 9,1.

Цементи з вмістом портландцементного клінкеру менше 50 мас. % часто застосовуються при виробництві будівельних розчинів. Згідно національного стандарту ДСТУ Б В.2.7-124-2004 цемент для будівельних розчинів (ЦБР) повинен містити не менше 20 мас. % портландцементного клінкеру. Згідно з ДСТУ Б EN 413-1:2015 для мурувального цементу вміст портландцементного клінкеру має складати – не менше 40 мас. %. Для цементів, що використовуються в технології виробництва будівельних розчинів для мурувальних і штукатурних робіт використано поєднання суперцеоліту і вапняку. Результати досліджень фізико-механічних властивостей низькоемісійних змішаних цементів для будівельних

розчинів (табл. 3.11) свідчать, що збільшення кількості суперцеоліту в складі таких цементів має позитивний ефект – знижується водовіддлення з 29,2 до 4,3 %, а також зростає міцність через 7 і 28 діб тверднення порівняно з цементом, в якому переважає вміст вапняку.

Таблиця 3.11 – Дослідження фізико-механічних властивостей низькоемісійних змішаних цементів для будівельних розчинів

Склад цементу, мас. %			$S_{\text{пит.}}$ , см <sup>2</sup> /Г	Терміни тужавіння, хв		$K_{\text{об}}$ , %	ТВО через 1 добу, МПа	$R_{\text{ст}}$ , МПа, через діб, (згідно EN 196-1)		
				Поч.	Кін.			2	7	28
СЕМ І	СЦ	В								
40	15	45	6070	125	210	29,2	19,2	5,4	11,2	20,2
44	28	28	7140	100	180	19,7	22,8	6,2	13,7	26,2
40	35	25	7790	90	180	4,3	19,6	4,1	13,1	23,5

Отже, за рахунок роздільного помелу портландцементу СЕМ І 42,5R і цементозаміщуючих матеріалів забезпечується ефективна дисперсність окремих цементозаміщуючих матеріалів, що створює можливість оптимізувати речовинний і гранулометричний склади неклінкерних компонентів цементу, що дозволяє одержати низькоемісійні змішані цементи СЕМ IV/В (P-V-D) 32,5 R і МС 22,5X на їх основі.

#### 3.4. Фізико-хімічні особливості гідратації низькоемісійних змішаних цементів

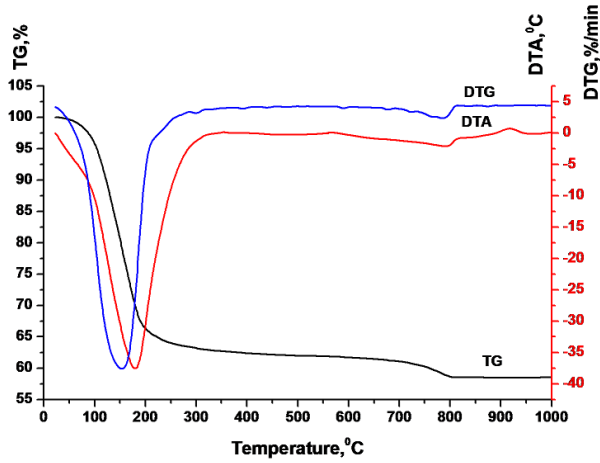
У структуроутворенні низькоемісійних змішаних цементів одночасно беруть

участь як клінкерні, так і цементозаміщуючі матеріали, активні компоненти яких реагують з продуктами гідратації портландцементного клінкеру. Швидкість проходження пуцоланової реакції під час гідратації змішаних цементів залежить від темпів зв'язування портландиту активними  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з утворенням низькоосновних гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію. Враховуючи, що в складі НЗЦ поєднуються декілька пуцолан, мікронаповнювач і портландцементний клінкер, виникає необхідність дослідження модельних систем «CaO – пуцолана» і «ГДШ – пуцолана», бінарних змішаних цементів і низькоемісійних змішаних цементів.

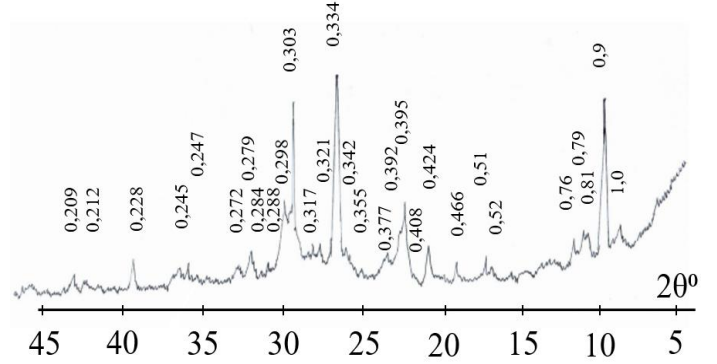
Згідно даних термічного аналізу (рис. 3.13, а, в, 3.14, а, в) в системі «CaO – СЦ» і «CaO – КПД-03» на кривій ДТА через 14 та 28 діб тверднення фіксується ендотермічний ефект при температурі 150-170°C, який відповідає виділенню фізично-зв'язаної та фізично-адсорбованої води з пор і капілярів, а також гідросилікатів. Висока пуцоланова активність суперцеоліту підтверджується результатами рентгенофазового аналізу модельної системи «CaO – СЦ», лінії  $(\text{CaOH})_2$  не фіксуються через 14 і 28 діб тверднення, при цьому відзначено незначні лінії гексагональних гідроалюмінатів кальцію типу  $\text{AF}_m$ -фази ( $d/n=0,810; 0,395; 0,288$  нм) (рис. 3. 13, б, г).

Через 28 діб тверднення інтенсивність ліній кальциту  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n=0,303; 0,249, 0,228; 0,209$  нм) зменшується і фіксуються рефлекси низької інтенсивності гідрокарбоалюмінату типу  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n=0,76$  нм), що свідчить про незначний перехід гексагональних гідроалюмінатів у гідрокарбоалюмінати.

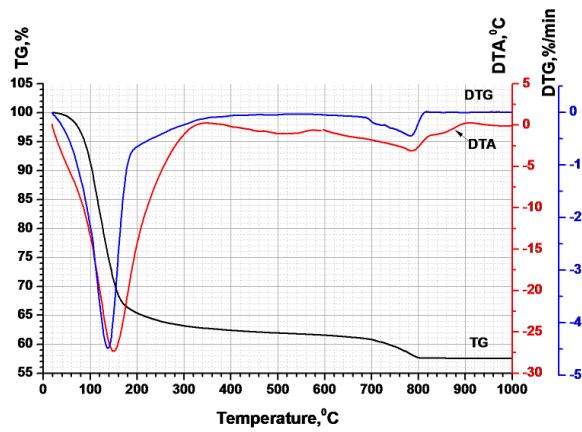
Результати пуцоланової активності золи-винесення є нижчими порівняно з високодисперсними суперцеолітом і мікрокремезмом, тому зв'язування  $(\text{CaOH})_2$  в модельній системі «CaO – КПД-03» проходить повільніше порівняно з «CaO – СЦ» (рис. 3. 14, б, г).



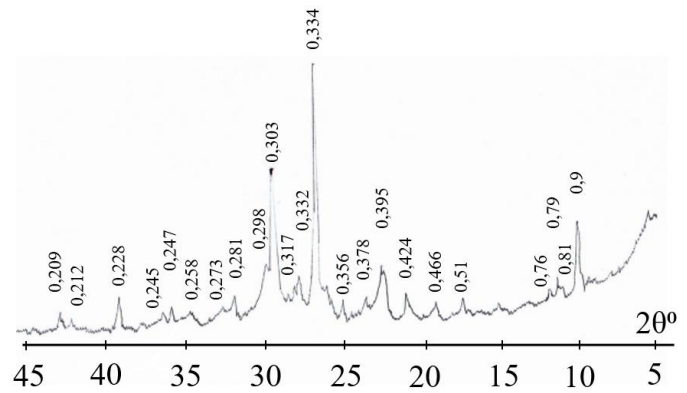
а



б



в



г

Рисунок 3.13 – Дериватограми (а, в) і дифрактограми (б, г) продуктів взаємодії систем «СаО – СЦ» через 14 і 28 діб тверднення відповідно

Відзначено, що з часом тверднення лінії гексагональних гідроалюмінатів кальцію типу  $AF_m$ -фази ( $d/n=0,810; 0,395$  нм) модельної системи «СаО – КПД-03» стають інтенсивнішими порівняно з системою «СаО – СЦ», а інтенсивність ліній кальциту  $CaCO_3$  ( $d/n=0,303; 0,249, 0,228; 0,209$  нм) зменшується.

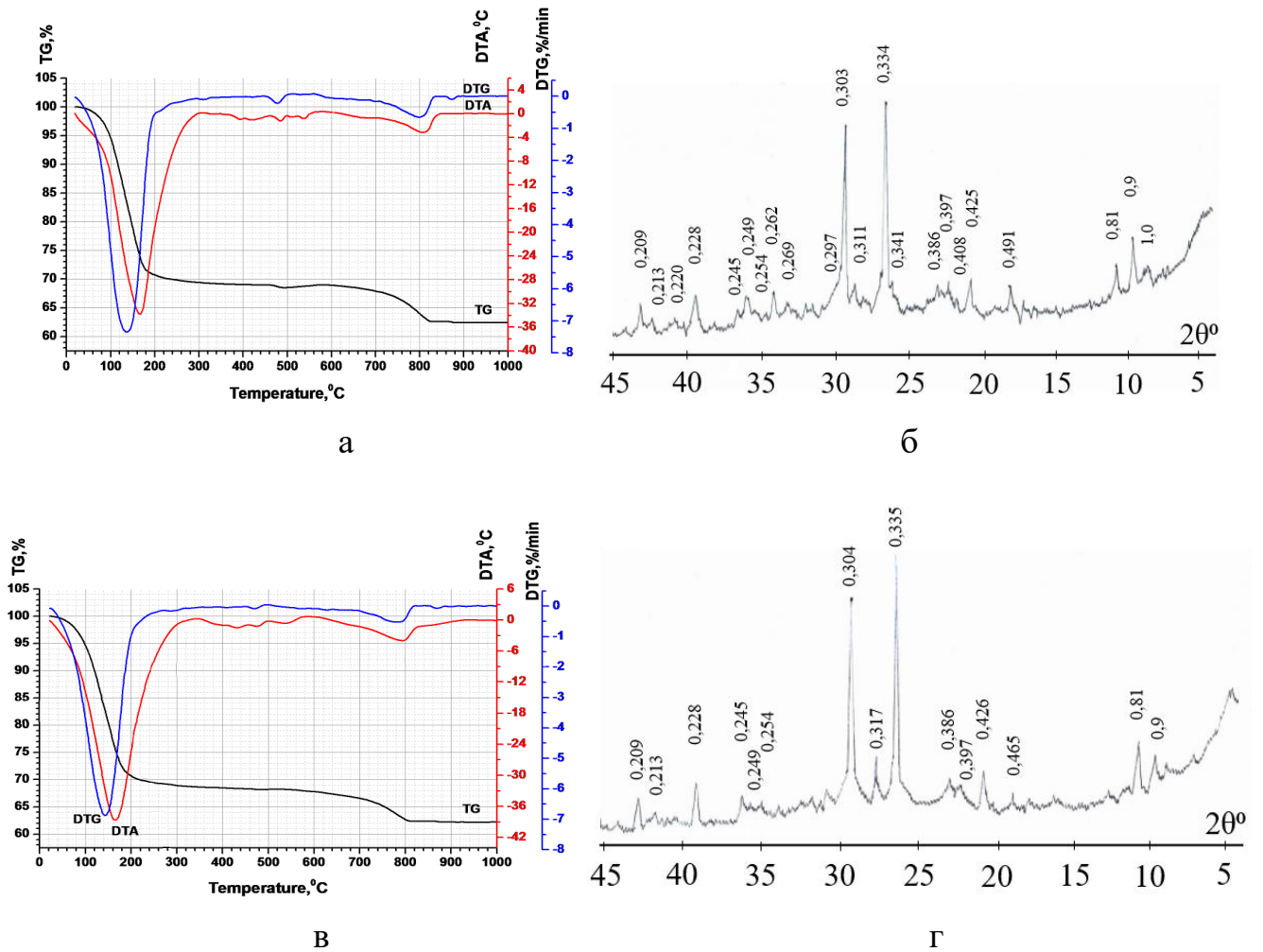


Рисунок 3.14 – Дериватограми (а, в) і дифрактограми (б, г) продуктів взаємодії систем «СаО – КПД-03» через 14 і 28 діб тверднення відповідно

Міцність штучного каменю на основі системи “ГДШ – КПД-02” (1:1) через 180 діб тверднення становить 12,0 МПа, тобто пуцоланова добавка проявляє активність навіть в поєднанні з ЦЗМ, що характеризуються прихованими гідравлічними властивостями. Тонкодисперсні частинки суперцеоліту призводять до підвищення рН середовища порівняно із вихідним цеолітом, що сприяє активізації ГДШ в процесі тверднення. Згідно даних растрової електронної мікроскопії (рис. 3.15, а, б, г), у результаті взаємодії в системі “ГДШ – КПД-02” через 180 діб тверднення між частинками розміром до 5 мкм відзначено наявність зони зрощення кристалів. Значна кількість контактів між зернами сприяє утворенню щільної

структури з низькою пористістю та має значний вплив на фізико-механічні властивості штучного каменю з високим вмістом цементозаміщуючих матеріалів. Аналіз даних рентгенофазового аналізу гідратованої системи “ГДШ – КПД-02” (рис. 3.15,в) свідчить, що при гідратації активної склофази ГДШ у складі трикомпонентної суміші ЦЗМ відбувається утворення рентгеноаморфних С-S-H-фаз (підтверджується присутністю гало в області  $2\Theta = 25\dots40^\circ$ ); крім цього фіксуються лінії кальциту ( $d/n=0,303$ ;  $0,228$  нм), а також додатково проявляються лінії гідрокарбоалюмінату кальцію ( $d/n=0,76$ ;  $0,38$  нм) та  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> ( $d/n=0,425$ ;  $0,334$  нм).

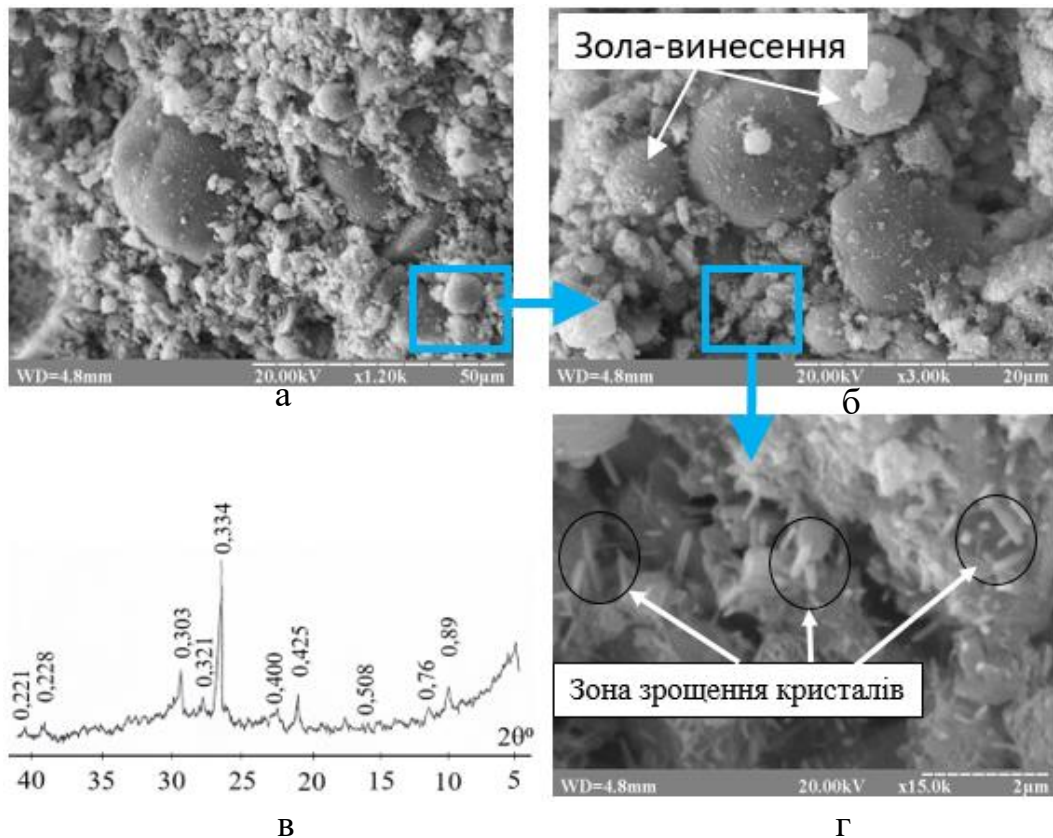


Рисунок 3.15 – Мікроструктура (а, б, г) і фазовий склад (в) каменю на основі системи “ГДШ – КПД-02” через 180 діб тверднення

Досліджено закономірності структуроутворення низькоемісійних змішаних цементів та фізико-хімічних особливостей процесів їх гідратації (рис. 3. 16).

Експериментальними дослідженнями мікроструктури через 1 день гідратації цементу з вмістом 50 мас. % гранульованого доменного шлаку встановлено, що на поверхні зерен ГДШ утворюються мікрокристалічні гідратні фази, які ущільнюють структуру цементного тіста (3.16, б).

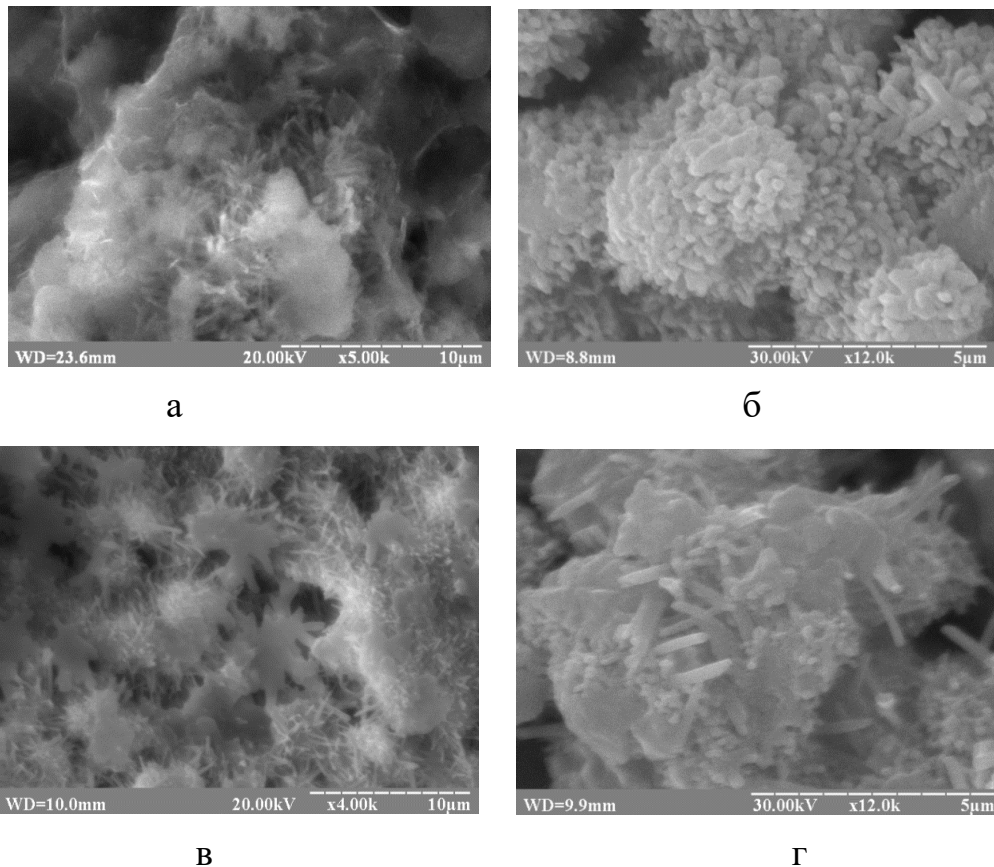


Рисунок 3.16 – Мікроструктура цементного тіста на основі СЕМ I 42,5 R (а), 50 мас. % СЕМ I 42,5 R + 50 мас. % ГДШ (б), 50 мас. % СЕМ I 42,5 R + 50 мас. % СЦ (в), 50 мас. % СЕМ I 42,5 R + 50 мас. % В (г) після 1 дня тверднення

Структура з великою кількістю дрібних повітряних пор характерна для цементного тіста з вмістом 50 мас. % суперцеоліту, відстань між кристалами досягає 2-4 мкм (рис. 3.16, в). Активний  $\text{SiO}_2$  пуцоланової добавки призводить до утворення додаткової кількості С-S-H-гелю, що сприяє збільшенню відносного обсягу внутрішніх гідратних новоутворень. 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 забезпечує підвищення міцності цементного каменю (рис. 3.16, г). При вмісті 50 мас. % вапняку в складі цементу значно переважає ефект мікронаповнювача і в результаті міцність суттєво зменшується порівняно з портландцементом СЕМ І 42,5 R.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено особливості гідратації змішаного цементу МС 22,5Х через 1 добу. На рис. 3. 17, а показано, що в камені фіксуються лінії кальциту і кристалічних гідратних фаз: кальцію гідроксиду, етрингіту, а також деяка кількість гексагональних гідроалюмінатів кальцію  $C_4AH_{13}$  ( $d/n = 0,81$  нм). Через 28 діб гідратації спостерігається зменшення ліній кальциту  $CaCO_3$  і фіксуються рефлекси гідрокарбоалюмінату типу  $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$  ( $d/n=0,76$ ;  $0,380$  нм) високої інтенсивності, що свідчить про частковий перехід гексагональних гідроалюмінатів у гідрокарбоалюмінати (рис. 3.17, б).

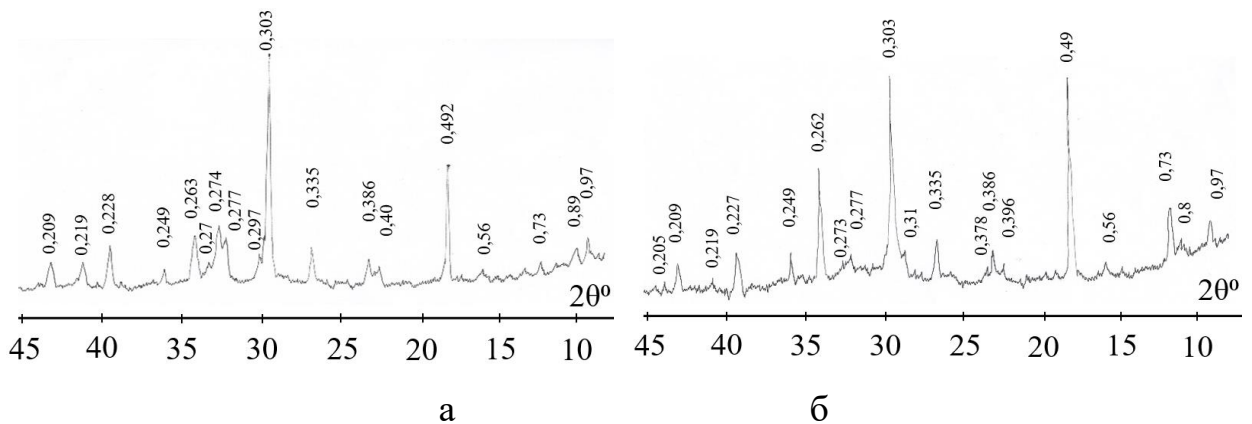


Рис. 3. 17. Дифрактограма МС 22,5Х через 1 (а) і 28 (б) діб гідратації

Встановлено, що гексагональні гідроалюмінати кальцію в присутності  $CaCO_3$  заміщаються на більш стабільні гідрокарбоалюмінати  $C_4A \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ , структуроутворююча роль яких з часом зростає. Незначна інтенсивність рефлексів

кальцію гідроксиду на дифрактограмі вказує на прискорення процесів реакції пуцоланізації.

Отже, у ранній період структуроутворення змішаних низькоемісійних цементів інтенсивне утворення дрібнодисперсних кристалів еtringіту сприяє з'єднанню зерен у неклінкерній частині, а з віком тверднення відбувається ущільнення мікроструктури, яке забезпечується  $AF_m$ - і  $AF_t$ -фазами в масі гелеподібної фази C-S-H (I).

### 3.5. Будівельно-технічні властивості низькоемісійних змішаних цементів

Згідно ДСТУ Б В.2.7-66-98 якість цементу визначається такими критеріями:

- технічний рівень (показники призначення, довговічності, зберігання, естетичності, технологічності, транспортабельності, економічності);
- стабільність якості, конкурентоспроможність;
- стан стандартів, технічних умов і інших нормативних документів.

Контролювання цементів за визначеними критеріями дозволяє встановити їх якість і подальше застосування в технології виготовлення модифікованих бетонів різного функціонального призначення.

**Міцність.** Низькоемісійний змішаний цемент СЕМ IV/B 32,5 R характеризується високою ранньою міцністю (табл. 3.12). Через 2 доби тверднення нормативний показник СЕМ IV/B 32,5 R становить 15,0 МПа відповідно до ДСТУ Б EN 196-1:2007, згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 – 17,5 МПа. За результатами визначення міцності при стиску через 2 і 28 діб тверднення позначення цементу СЕМ IV/B 32,5 R згідно з ДСТУ Б EN 197-1:2015 і ПЦЦ IV/Б (П-3)-400Р згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010.

Таблиця 3.12 – Фізико-механічні властивості змішаного цементу

Позначення цементу	В/Ц	РК, мм	Міцність при стиску, МПа, через, діб			
			2	7	28	90
ДСТУ Б EN 197-1:2015						
СЕМ IV/B 32,5 R	0,50	150	15,0	25,1	41,2	52,9
ДСТУ Б В.2.7-46:2010						
ПЦЦ IV/Б (П-3)-400Р	0,39	108	17,5	33,2	44,5	58,7

Багатокомпонентний низькоемісійний цемент з пониженим вмістом клінкеру – 40 мас. % через 7 діб тверднення (табл. 3.13) досягає міцності при стиску 13,1 МПа згідно з ДСТУ Б EN 196-1:2007 (В/Ц = 0,5, пісок поліфракційний) і 17,6 МПа згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 (В/Ц=0,39, пісок монофракційний). Згідно з методикою, представленою у EN 413-2, було визначено консистенцію стандартного розчину на основі змішаного цементу за висотою опускання стандартного плунжера, яка становить 35 мм.

Таблиця 3.13 – Фізико-механічні властивості змішаного цементу

Позначення цементу	В/Ц	РК, мм	Міцність при стиску, МПа, через, діб			
			2	7	28	90
ДСТУ Б EN 413-1:2015						
МС 22,5Х	0,5	145	4,1	13,1	23,5	29,8
ДСТУ Б В.2.7-124-2004						
ЦБР 300	0,39	107	8,6	17,6	30,2	35,7

**Терміни тужавіння.** Змішані цементи з пониженим вмістом клінкеру – 50..40 мас. % за результатами визначення термінів тужавіння згідно ДСТУ Б EN 196-3:2015 відповідають вимогам ДСТУ Б EN 197-1:2015 (табл. 3.14).

Таблиця 3.14 – Терміни тужавіння низькоемісійних змішаних цементів

Позначення цементу	НГТ, %	Терміни тужавіння, хв	
		початок	кінець
СЕМ IV/B 32,5 R	31,5	140	200
МС 22,5Х	33,0	110	200

**Водовідділення.** Відповідно до ДСТУ Б В.2.7-186-2009 водовідділення портландцементу СЕМ I 42,5 R становить 23,1 % (рис. 3.18). В той же час, для СЕМ IV/B 32,5 R (НГТ=31,5 %) водовідділення зменшується до 9,1 %, а для МС 22,5Х (НГТ=33,0 %) – до 4,95 %.

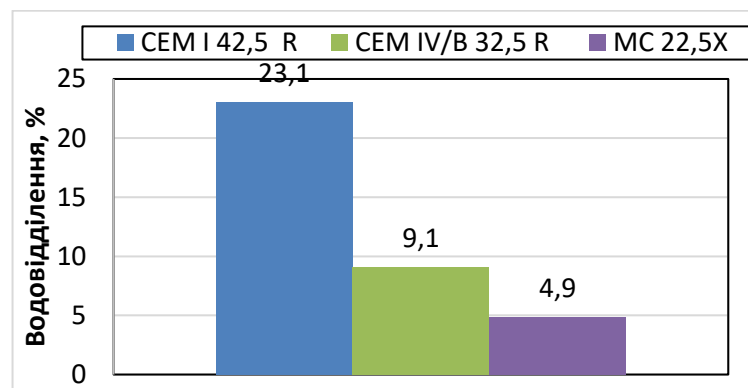


Рисунок 3.18 – Водовідділення низькоемісійних змішаних цементів

**Тепловиділення.** Дослідженнями зміни температури змішаних цементів в процесі гідратації встановлено (рис. 3.19), що максимальна температура ( $t=103,0$  °C) досягається для СЕМ I 42,5 R через 450 хв. Для цементів СЕМ IV/B 32,5 R і МС 22,5Х із вмістом портландцементного клінкеру 50 мас. % і 40 мас. % відповідно, максимальна температура гідратації становить 50,5 і 33,3 °C.

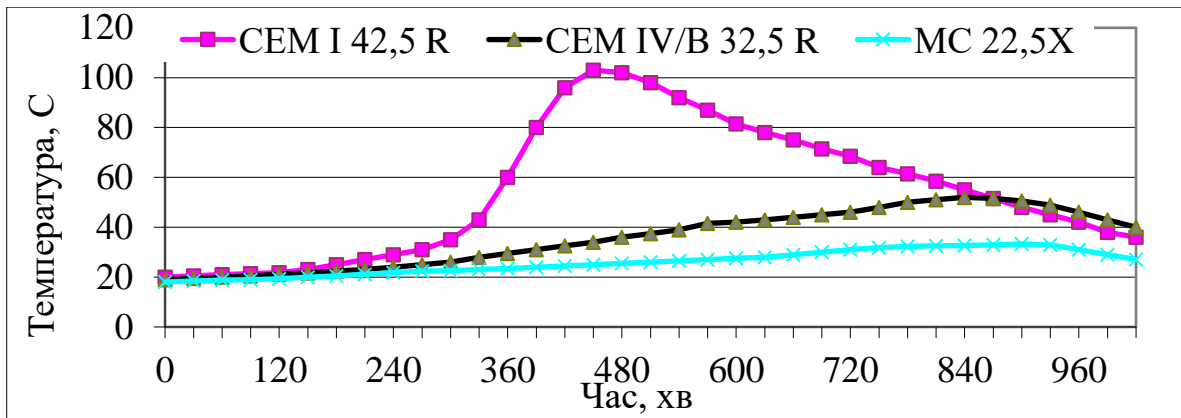


Рисунок 3.19 – Зміна температури під час гідратації цементів

Визначення термокінетичних показників при гідратації цементів здійснювали методом ізотермічної мікрокалориметрії. Експерименти проводили на цементному тісті при В/Ц=0,4,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . На рис. 3.20 наведено результати експериментів у вигляді термокінетичних залежностей швидкості  $dQ/dt = f(\tau)$  і питомого тепловиділення  $Q = f(\tau)$  при гідратації зразків цементів.

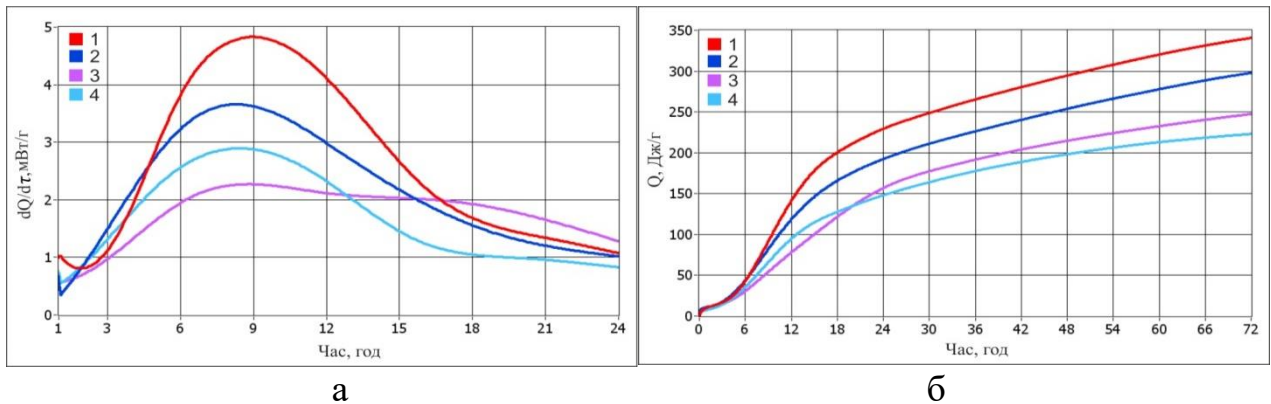


Рисунок 3.20 – Швидкість (а) і питоме тепловиділення (б) при гідратації зразків цементів: 1 – СЕМ I 42,5 R; 2 – СЕМ II/A-S 32,5 R; 3 – СЕМ II/B-M 32,5 R; 4 – СЕМ IV/B 32,5 R

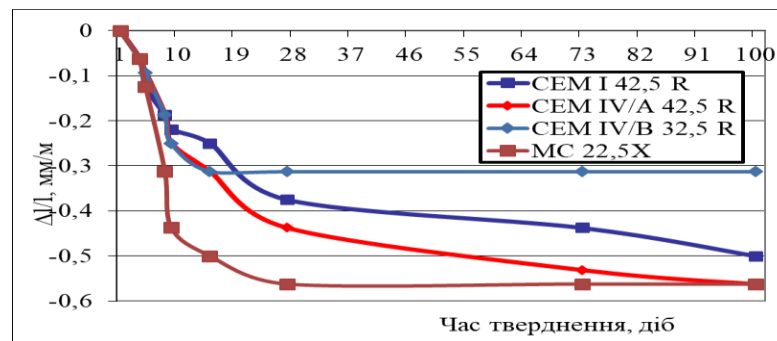
Закономірна більш висока гідратаційна здатність ПЦ I-500 P-H (СЕМ I 42,5 R) і її зниження при зростанні вмісту цементозаміщуючих матеріалів (табл. 3.15). Цементи з високим вмістом цементозаміщуючих матеріалів і більшою питомою поверхнею

реагують з водою швидше порівняно з СЕМ І 42,5 R. Істотно відрізняються значення першого екзоефекту для СЕМ ІV/В 32,5 R, пов'язаного з підвищеною тониною помелу ( $S_{\text{шт}}=6850 \text{ см}^2/\text{г}$ ) і мінералогічним складом цементу. Це підтверджується мінімальним показником величини першого екзоефекту для СЕМ ІV/В 32,5 R, в якому пуцоланова активність нижча порівняно з найбільш реакційноздатним портландцементом СЕМ І 42,5 R. Тривалість індукційного періоду при гідратації усіх цементів має близькі значення. Величина другого екзоефекту для СЕМ ІV/В 32,5 R на 40 % нижча порівняно з СЕМ І 42,5 R і теплота гідратації через 72 год для низькоемісійного змішаного цементу знижується з 340 до 223 Дж/г. Таким чином можна зробити висновок про кореляційну відповідність даних калориметричного аналізу тверднення цементів і фізико-механічних випробувань. За рахунок низького тепловиділення під час гідратації, низькоемісійний змішаний цемент позначається як пуцолановий цемент ДСТУ Б EN 197-1 – СЕМ ІV/В (P-V-D) 32,5 R– ЛН, який відповідає ДСТУ Б EN 197-1, містить від 36 % до 55 % за масою пуцоланових добавок (P-V-D) класу міцності 32,5 із високою ранньою міцністю та низькою теплою гідратації.

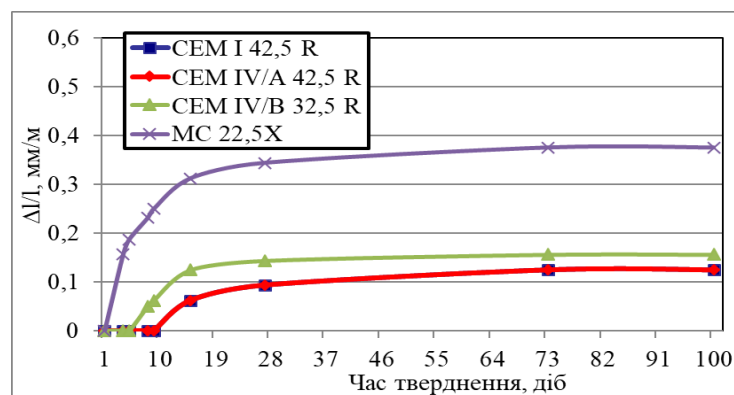
Таблиця 3.15 – Термокінетичні параметри гідратації цементів

Зразок	Перший екзоефект, мВт/г	Індукційний період, год	Другий (основний) екзоефект		Теплота гідратації, Дж/г, год		
			Момент досягнення, год	Величина, мВт/г	24	48	72
1	11,6	3,4	9,2	4,8	229	294	340
2	19,7	2,9	8,2	3,65	192	253	297
3	12,1	3,3	9,0	2,67	157	214	247
4	8,9	3,2	8,5	2,88	148	198	223

**Деформації при твердненні в різних умовах.** Досліджено зміну деформацій низькоемісійних змішаних цементів CEM IV/B 32,5 R і MC 22,5X протягом 90 діб тверднення при різних умовах витримування – повітряно-сухих і у воді. Цементопіщані розчини приготовано на основі поліфракційного піску Ц:П = 1:3, при В/Ц = 0,5. Деформації зсідання для низькоемісійних цементів у перші сім діб тверднення при повітряно-сухих умовах однакові для всіх типів цементу (рис. 3.21, а).



а



б

Рисунок 3.21 – Зміна деформацій усадочки (а) та розширення (б) змішаних цементів при твердненні в повітряно-сухих умовах та у воді відповідно

Цементопіщаний розчин на основі цементу для будівельних розчинів MC 22,5X характеризується підвищеною пористістю (П=19,4 %) порівняно з CEM IV/B 32,5 R, CEM IV/A 42,5 R і CEM I 42,5 R. Тому у ранній період тверднення деформації розширення становлять 0,23 мм/м (26,1 %) для зразків на основі MC 22,5X, що

витримувалися у воді, а для інших зразків за аналогічний період – до 0,05 мм/м (рис. 3.21, б).

**Вплив температурного фактору на тверднення змішаних цементів.**

Досліджено вплив умов тверднення на механічні властивості цементо-піщаного розчину (Ц:П=1:3) на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/В 32,5 R і проведено порівняння фізико-механічних показників із контрольним складом на основі СЕМ I 42,5R та з СЕМ IV/А 42,5 R (табл. 3.16). Зразки цементо-піщаного розчину тверднули в нормальних умовах (н.у.), помірно-сухих (п.с.), при понижених додатніх температурах +4...0 °С (п.д.т.) і піддавались тепло-вологісній обробці (ТВО).

Ефективність підвищення ранньої міцності цементу при тепло-вологісній обробці на основі портландцементу СЕМ I 42,5R, пуцоланового цементу СЕМ IV/А 42,5 R і низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/В 32,5R однакова і становить 69,0-72,0 %.

Таблиця 3.16 – Рухливість цементо-піщаного розчину при В/Ц=0,5

Тип цементу	РК, мм
СЕМ I 42,5R	190
СЕМ IV/А 42,5 R	150
СЕМ IV/В 32,5 R	145

При твердненні у нормальних умовах забезпечується достатня вологість і через 28 діб тверднення (рис. 3.22) міцність зразків розчину на основі низькоемісійного цементу СЕМ IV/В 32,5 R досягає 82 % міцності цементо-піщаного розчину на основі СЕМ I 42,5R.



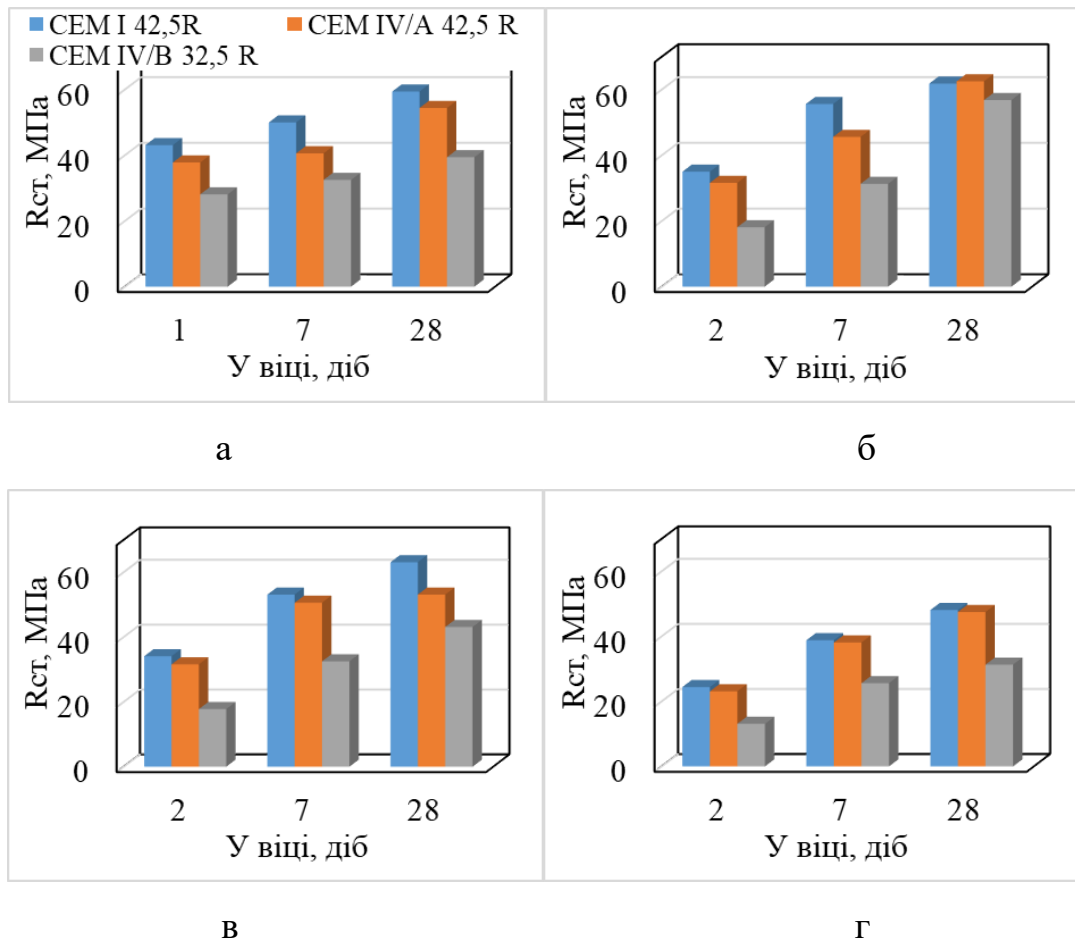


Рисунок 3.22 – Вплив температурного фактору на міцність при стиску цементопіщаних розчинів: ТВО (а), нормальні умови (а), помірно-сухі умови (в), понижені додатні температури (г)

При твердненні зразків розчину в умовах, аналогічних умовам тверднення в реальних конструкціях і в нормальних умовах тверднення кінетика наростання міцності залишається однаковою для всіх складів. При твердненні в умовах понижених додатніх температур рання міцність розчинів на основі CEM I 42,5R і змішаного цементу CEM IV/A 42,5 R знижується на 23...22 %, стандартна – на 46...47 % порівняно з міцністю в нормальних умовах в аналогічному віці, а на основі низькоемісійного змішаного з вмістом 50 мас. % КПД-03 – лише на 12 % і 30 %.

**Довговічність.** Дія агресивних середовищ посилюється, якщо конструкції перебувають під навантаженням. Оскільки основним компонентом для приготування

бетонних і залізобетонних конструкцій є цемент, то його корозійна стійкість має вагомий вплив на довговічність таких систем. Корозійну стійкість низькоемісійних змішаних цементів вивчали за зміною міцності зразків цементно-піщаного розчину (Ц:П=1:3) при зберіганні їх в агресивному середовищі, яким слугував 10 % розчин  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та 10 % розчин  $\text{MgCl}_2$ , за лінійними деформаціями і зовнішнім виглядом зразків. Це дало змогу візуально спостерігати за процесом руйнування зразків при корозії, що в поєднанні з випробуваннями на міцність, дає можливість повніше охарактеризувати поведінку цементного каменю в агресивних середовищах. За результатами визначення міцності при стиску і згині зразків, які витримувались у агресивному середовищі і у воді – визначено коефіцієнти стійкості до впливу корозії (табл. 3.17). Стійкість змішаних цементів до дії сульфатної корозії зростає при зменшенні показника В/Ц, зокрема, коефіцієнт корозійної стійкості ( $K_{\text{ст},90}$ ) в нормальних умовах для СЕМ IV/В 32,5R при В/Ц=0,40 становить 1,17, в той час як при В/Ц=0,50 – 1,06.

Лінійне розширення зразків-призм цементно-піщаного розчину (В/Ц = 0,40) розміром 20 x 20 x 160 мм під впливом сульфатної корозії на основі цементів з вмістом пуцоланових добавок 23 і 50 мас. % не перевищує 0,12 %, в той час як для зразків на основі СЕМ I 42,5R цей показник дорівнює 0,21 % (рис. 3.23). При збільшенні водоцементного відношення до 0,50 деформації розширення зростають для всіх складів на 12,3..14,1 %. Зниження температури корозійного середовища супроводжується швидшим руйнуванням бетонних конструкцій. Через 90 діб витримання зразків цементів у 10 % розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при температурі +4 °С коефіцієнт корозійної стійкості становить більше 0,80. На поверхні зразків розчинів на основі портландцементу СЕМ I 42,5R і пуцоланового цементу СЕМ IV/А 42,5R відзначено появу висолів (рис. 3.24).

Таблиця 3.17 – Коефіцієнт корозійної стійкості змішаних цементів

Цемент	В/Ц	РК,мм	K <sub>зг,90</sub> / K <sub>ст,90</sub>		
			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (+4 °C)
CEM I 42,5R	0,39	108	1,00/0,98	0,82/,80	0,99/0,95
CEM IV/A 42,5R	0,40	106	1,00/1,06	0,82/0,98	1,08/1,04
CEM IV/B 32,5R	0,40	106	1,05/1,17	1,131/1,09	1,09/1,10
CEM I 42,5R	0,5	190	0,95/0,96	0,93/1,16	1,15/0,93
CEM IV/A 42,5R	0,5	145	1,27/1,01	0,99/1,09	1,15/0,94
CEM IV/B 32,5R	0,5	139	1,28/1,06	0,99/0,90	1,16/0,97



а



б

Рис. 3. 23 – Зразки-призми контрольні (а) і витримані в розчині Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурі +20 °С (б)

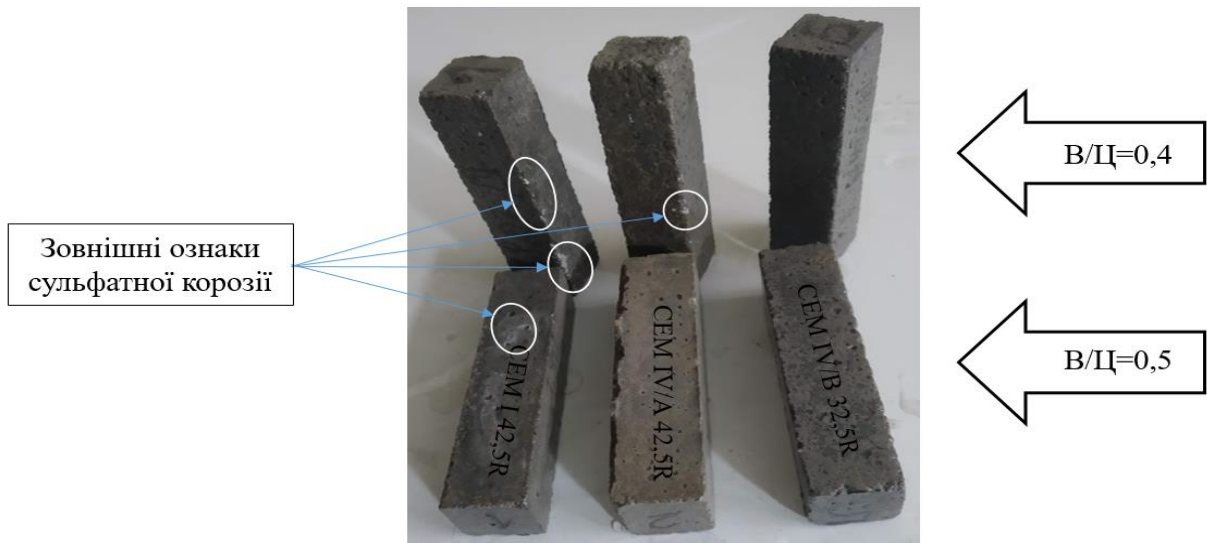


Рис. 3. 24 – Зовнішній вигляд зразків цементно-піщаного розчину під дією сульфатної корозії при температурі  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Атмосферостійкість.** Важливою експлуатаційною характеристикою будівельних конструкцій є атмосферостійкість. Прискореним методом визначення атмосферостійкості служить поперемінне зволоження і висушування. Зразки цементно-піщаних розчинів після тепло-вологісної обробки висушували протягом 6 год і піддали поперемінному насиченню водою і висушуванню (табл. 3.18).

Таблиця 3.18 – Фізико-механічні властивості цементів

Цемент	В/Ц	РК,мм	Міцність при стиску, МПа, через циклів		
			0	25	50
СЕМ I 42,5R	0,39	108	47,2	49,8	52,8
СЕМ I 42,5R	0,5	170	46,0	52,8	56,2
СЕМ IV/B 42,5R	0,39	108	34,4	42,0	43,7
СЕМ IV/B 42,5R	0,5	150	28,1	38,1	39,8

Після 50 циклів поперемінного зволоження і висушування міцність на стиск цементно-піщаних розчинів на основі портландцементу СЕМ І 42,5R і низькоемісійного змішаного цементу СЕМ ІV/В 32,5R зростає для всіх складів.

**Екологічність.** Низькоемісійні змішані цементи з високим вмістом цементозаміщуючих матеріалів штучного і природного походження забезпечують підвищення екологічності продукції завдяки зниженню викидів вуглекислого газу під час виробничих процесів (випалу сировини, кальцинації, помелі). Емісія CO<sub>2</sub> на 1 т портландцементу типу СЕМ І 42,5 R становить 865 кг, а за рахунок зниження клінкерної складової в складі змішаних цементів кількість викидів зменшується до 360 кг CO<sub>2</sub> (рис. 3.25).

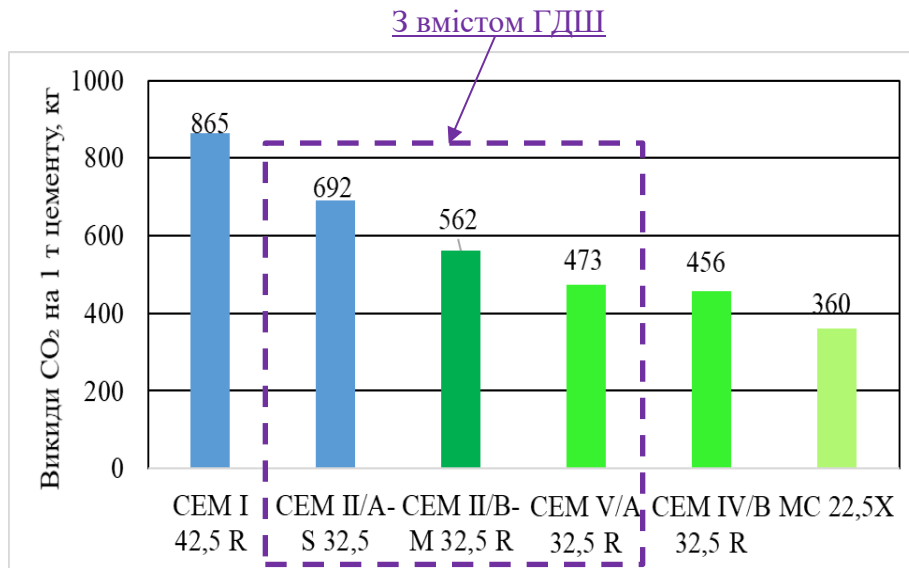


Рис. 3. 25 – Викиди CO<sub>2</sub> на 1 т цементу залежно від його типу

Таким чином, технологічно оптимізовані склади комбінованих пуцоланових добавок і змішані цементи на їх основі стають раціональним вирішенням проблеми покращення енергоефективності цементного виробництва. Стратегія такого розвитку передбачає, що комбінування ЦЗМ пуцоланічної дії різної дисперсності на основі суперцеоліту, мікрокремнезему та золи-винесення забезпечує зниження емісії CO<sub>2</sub> та збереження матеріальних ресурсів. Такий підхід також передбачає оптимізацію

фізико-механічних властивостей. Інноваційними в'язучими матеріалами з поєднанням вищевказаних властивостей є пуцолановий цемент СЕМ IV/B 32,5R з пониженим до 0,50 клінкер-фактором і цемент для мурування МС 22,5Х з клінкер-фактором 0,40. При їх виробництві забезпечуються суттєва економія паливно-енергетичних ресурсів із зниженням викидів CO<sub>2</sub>, так як енергетичні витрати на виробництво таких цементів значно менші порівняно з енергоємністю СЕМ I 42,5R. В той же час, рання міцність низькоемісійних змішаних цементів є нижчою порівняно з СЕМ I 42,5R. Тому для повної оцінки ефективності розроблених цементів потрібно провести дослідження впливу модифікаторів на кінетику наростання міцності бетонів на його основі, що визначає подальший напрям розвитку даного дослідження.

### **Висновки до розділу**

1. Проведено комплексний аналіз гранулометричного складу СЕМ I 42,5 R, гранульованого доменного шлаку, золи-винесення, суперцеоліту, мікрокремнезему та вапняку. Встановлено, що ГДШ, зола-винесення і вапняк характеризуються нижчим вмістом реакційноздатних частинок розміром менше 10 мкм порівняно з СЕМ I 42,5 R, суперцеолітом і мікрокремнеземом. Показано, що підвищення дисперсності цементозаміщуючих матеріалів є ефективним методом зростання активності, проте суттєво впливає на їх фізичні властивості, а саме призводить до зниження водовідділення і збільшення водопотреби. Проведеними дослідженнями згідно EN 450-1:2009 встановлено, що показники пуцоланової активності через 90 діб тверднення для високодисперсних суперцеоліту і мікрокремнезему на 36...60 % вищі порівняно із золою-винесення. Високі показники пуцоланової активності суперцеоліту і мікрокремнезему підтверджено результатами міцності вапняно-пуцоланового тіста (В:П=1:3) згідно методики «norma włoska». Через 28 діб

тверднення міцність при стиску і згині зразків на основі суперцеоліту та мікрокремнезему дорівнює 4,6 і 9,5 МПа та 3,2 і 7,9 МПа відповідно, в той час як для золи-винесення лише 0,6 і 1,8 МПа.

2. Проведеними дослідженнями визначено, що для змішаного двокомпонентного цементу із вмістом 50 мас.% гранульованого доменного шлаку (НГТ=27,5 %,  $K_{06}$ =24,7 %) терміни тужавіння відтягуються на 15 хв порівняно з СЕМ І 42,5 R. Суперцеоліт у кількості 50 мас.% в складі цементу підвищує НГТ до 38,5 %, сприяє зниженню водовідділення до 3,3 %, початок і кінець тужавіння настає через 195 і 215 хв відповідно. Вапняк у кількості 50 мас. % в складі в'язучого дозволяє знизити водопотребу цементного тіста до 26,0 %,  $K_{06}$ =6 %, початок і кінець тужавіння скорочуються до 155 і 215 хв. Рання міцність при стиску двокомпонентних цементів знижується в 3,8...5,6 раз порівняно з СЕМ І 42,5 R, проте через 90 діб тверднення міцність шлако- і цеолітвмісних цементів зростає на 11 %.

3. Методом математичного планування експерименту визначено оптимальні склади комбінованих пуцоланових добавок КПД-02 (ЗВ:СЦ =0,46:0,54) і КПД-03 (ЗВ:СЦ:МК =0,6:0,3:0,1). За рахунок синергетичного ефекту від поєднання ЦЗМ, які характеризуються різними властивостями, отримано показники водовідділення і водопотреби комбінованих пуцоланових добавок, що відповідають значенням СЕМ І 42,5 R. Встановлено, що 10 % МК в складі КПД-03 сприяє збільшенню показника пуцоланової активності у ранньому віці на 12 %.

4. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання низькоемісійних змішаних цементів типу СЕМ IV/B 32,5 R та МС 22,5Х за рахунок оптимізації речовинного та гранулометричного складів неклінкерних складників різної дисперсності та генезису. Результати ДТА і РФА підтверджують, що активний  $\text{SiO}_2$  суперцеоліту більш реакційноздатний порівняно з  $\text{SiO}_2$  інших пуцоланових добавок, тому реакція з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  активно протікає у ранній і пізній період тверднення. Це призводить до утворення додаткової кількості С-S-H-гелю і сприяє збільшенню відносного обсягу внутрішніх гідратних новоутворень.

5. Для низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5 R ( $S_{\text{пит}}=6850 \text{ см}^2/\text{г}$ ), одержаного шляхом роздільного помелу, границя міцності при стиску через 2 та 28 діб складає 15,0 та 41,2 МПа згідно з ДСТУ Б EN 196-1:2007, що відповідає СЕМ IV/B 32,5 R ДСТУ Б EN 197-1:2015; при цьому НГТ=31,5 % і об'ємний коефіцієнт водовідділення складає 9,1 %. Низькоемісійний змішаний цемент для будівельних розчинів ( $S_{\text{пит}}=5800 \text{ м}^2/\text{г}$ ), який одержаний за технологією сумісного помелу суперцеоліту і вапняку, характеризується міцністю через 7 і 28 діб тверднення 17,6 і 30,2 МПа, що дозволяє класифікувати його як ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004. Методом диференційної калориметрії встановлено, що для СЕМ IV/B 32,5 R теплота гідратації через 24 год (148 Дж/г) зменшується в 1,55 рази порівняно з СЕМ I 42,5 R, що дозволяє розроблений пуцолановий цемент позначити згідно з ДСТУ Б EN 197-1 – СЕМ IV/B (P-V-D) 32,5 R– LH. Відзначено, що низькоемісійний змішаний цемент СЕМ IV/B 32,5 R характеризується вищою сульфатостійкістю порівняно з СЕМ I 42,5 R.



## РОЗДІЛ 4

### МОДИФІКОВАНІ БЕТОНИ І БУДІВЕЛЬНІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ

#### **4.1. Дослідження впливу модифікаторів на фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів**

Бетон як конструкційний матеріал здатний вирішувати комплекс найскладніших задач у будівництві, проте для забезпечення потреб ринку виникає необхідність розширення його функціонального призначення та підвищення екологічності. В технології сучасних бетонів одним з методів покращення їх будівельно-технічних властивостей є модифікування хімічними добавками, що базується на положеннях фізико-хімії поверхневих явищ і теорії контактних взаємодій [1, 6, 85, 87, 103]. У той же час, зниження клінкер-інтенсивності бетону досягається за рахунок застосування цементозаміщуючих матеріалів, які дозволяють замінити частину високоенергоємного портландцементного клінкеру [45, 73, 101, 152, 154]. Таким чином, важливим є вивчення сумісної дії хімічних модифікаторів і цементозаміщуючих матеріалів на будівельно-технічні властивості бетонів.

Досліджено вплив модифікованої комбінованої пуцоланової добавки КПД-М2 на фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів (ДБЗ) рухомістю 110..115 мм. Заміщення 25 мас. % СЕМ І 42,5R модифікованою пуцолановою добавкою призводить до зниження В/Ц з 0,39 до 0,27, що супроводжується збільшенням міцності протягом усього періоду тверднення порівняно з контрольним ДЗБ на основі портландцементу (рис. 4.1). Підвищення вмісту КПД-М2 до 50 мас. % в складі змішаного цементу призводить до незначної втрати міцності через 2 доби тверднення, проте уже через 7 діб – міцність дрібнозернистого бетону на основі змішаного цементу є вищою

порівняно з контрольним складом. Через зменшення вмісту в складі змішаного цементу СЕМ І 42,5R до 25 мас. % утворюється менша кількість  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  під час його гідратації, тому швидкість пуцоланової реакції сповільнюється і механічні показники ДБЗ на основі змішаного цементу з клінкер-фактором 0,25 знижуються.

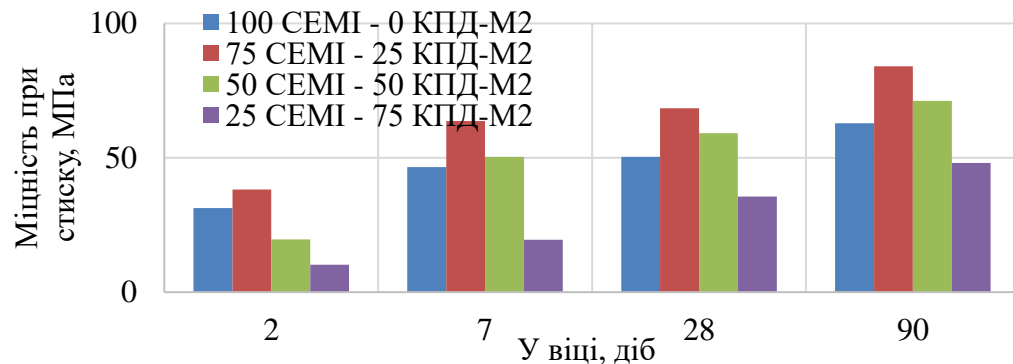


Рисунок 4.1 – Вплив КПД-М2 на механічні властивості дрібнозернистого бетону

При дослідженні ефективності механо-хімічної активації низькоемісійних змішаних цементів встановлено, що використання суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу у поєднанні з прискорювачем тверднення ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) дозволяє збільшити рухливість суміші ДБЗ з 153 мм до 290. При зниженні водоцементного відношення на 20 % міцність при стиску через 7 діб тверднення забезпечується на рівні бетону на основі портландцементу СЕМ І 42,5R (табл. 4. 1).

Таблиця 4.1 – Вплив механо-хімічної активації низькоемісійного змішаного цементу на фізико-механічні властивості дрібнозернистого бетону

Склад цементу	$S_{\text{пит}}$ , см <sup>2</sup> /г	В/Ц	РК, мм	Міцність при стиску, МПа			Затрати на помел, кВт·год/т	Емісія CO <sub>2</sub> кг/т
				2	7	28		
СЕМ І 42,5R	3900	0,5	153	30,1	43,8	50,6	42	865
50 % СЕМ І 42,5R + 50 % КПД-02 + 1 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,5 % PCE	8000	0,5	290	12,8	23,8	35,0	56	520
		0,4	145	26,3	46,6	62,5		

Використання суперпластифікаторів нової генерації значною мірою дозволяє підвищити ефективність низькоемісійних змішаних цементів. Розплив конуса при додаванні 1,0 % PCE до складу дрібнозернистого бетону на основі змішаного цементу (50 мас. % СЕМ I + 50 мас. % КПД-02) при В/Ц=0,5 зростає з 144 до 280 мм. Таким чином, технологічний ефект, отриманий від додавання суперпластифікатора, становить  $\Delta PK=94\%$  без зниження міцності при стиску. За рахунок водоредукуючого ефекту ( $\Delta B/C=20\%$ ) технічний ефект ( $\Delta R_{ct}$ ) через 2, 7 і 28 діб відповідно становить 31, 27 і 27 % (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вплив суперпластифікатора PCE на міцність дрібнозернистого бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу

Master Glenium 430 ACE, мас, %	В/Ц	PK, мм	Міцність при стиску, МПа		
			2	7	28
-	0,5	144	11,9	32,5	43,7
1,0	0,5	280	11,9	33,5	48,7
1,0	0,4	144	15,6	38,8	54,4

Для покращення властивостей будівельних розчинів до їх складу вводяться добавки повітровтягувальної дії, що відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-65-97 «Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Класифікація». Контрольний склад приготовано на основі низькоемісійного змішаного цементу для будівельних розчинів, стандартного монофракційного піску, при В/Ц=0,41 для забезпечення розпливу конуса 110 мм. Міцність через 2; 7 і 28 діб становить 8,6; 17,3 і 33,1 МПа відповідно (табл. 4.3).

При введенні 0,1 мас.% MasterAIR 81 до складу розчину на основі низькоемісійного змішаного цементу (Ц:П=1:3) при В/Ц=0,41 розплив конуса збільшується на 10 % і становить 121 мм, отже спостерігається пластифікуючий ефект. Міцність цементно-піщаного розчину у ранньому віці через 2 доби тверднення

становить 8,0 МПа. При зменшенні В/Ц до 0,38 досягається початковий розплив конуса 110 мм і рання міцність становить 12,0 МПа, а через 7 і 28 діб тверднення 21,2 і 35,1 МПа.

Таблиця 4.3 – Вплив модифікатора повітровтягувальної дії Master Air 81 (BASF) на фізико-механічні властивості низькоемісійного цементу для будівельних розчинів

Кількість ПВ, мас.%	В/Ц	РК, мм	Границя міцності на стиск, МПа, через, діб		
			2	7	28
-	0,41	110	8,6	17,3	33,1
0,1	0,41	121	8,0	15,5	22,8
0,1	0,38	110	12,0	21,2	30,0

Таким чином, введення добавок повітровтягувальної дії забезпечує пластичність суміші та необхідну щільність цементної матриці. Комбіноване використання цементозаміщуючих матеріалів з полікарбоксилатними суперпластифікаторами дозволяє збільшити текучу здатність цементного тіста (технологічний ефект), збільшити міцність на стиск через зниження співвідношення В/В (технічний ефект) та зниження вмісту цементу в бетоні (екологічний та економічні ефекти).

Одержання ефективних модифікованих бетонів досягається за рахунок використання цементозаміщуючих матеріалів у складі змішаного цементу (або як окремих складників) і суперпластифікаторів нової генерації, які дозволяють забезпечити щільну структуру бетону. Тому вплив комбінованої пуцоланової добавки КПД-03 на фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів (Ц:П=1:2) досліджено двома шляхами: при заміщенні СЕМ І 42,5 R і як добавки-наповнювача замість частини піску, і різному дозуванні суперпластифікатора. Витрата води для одержання контрольного складу суміші дрібнозернистого бетону із заданою рухомістю 180...200 мм на основі СЕМ І 42,5 R становить 600 кг/м<sup>3</sup> бетону, міцність

при стиску через 2; 7; 28 і 180 діб тверднення становить 37,6; 67,2; 76,0 і 96,3 МПа. При заміні 50 мас. % (300 кг/м<sup>3</sup> бетону) СЕМ І 42,5 R комбінованою пуцолановою добавкою витрата води зростає до 252 кг/м<sup>3</sup> бетону, міцність при стиску знижується у всі терміни тверднення на 30...54 % порівняно з контрольним складом.

При заміщенні такою самою кількістю КПД-03 частини піску спостерігається зростання витрати води (табл. 4.4) до 294 кг/м<sup>3</sup> бетону, при цьому міцність знижується лише у ранньому віці на 8 %, а через 28 діб тверднення – міцність на 2,6 МПа є вищою порівняно з контрольним складом на основі СЕМ І 42,5 R.

Таблиця 4.4 – Комбінована пуцоланова добавка в складі дрібнозернистого бетону

Позначення	СЕМ І 42,5 R, кг	КПД-03, кг	Вода, кг	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
				2	7	28	180
Контрольний	600	-	240	37,6	67,2	76,0	96,3
СЕМ І+КПД-03	300	300	252	17,6	33,5	53,2	84,3
Пісок + КПД-03	600	300	294	35,2	62,4	78,6	105,7

В роботах Дворкіна Л. Й., Баженова Ю. М., Varma M.B. [64-66] показано, що з метою забезпечення довговічності бетонних і залізобетонних конструкцій важливим є зниження витрати води під час проектування складу бетону. Для самоущільнювальних бетонів вміст води в складі бетонної суміші повинен бути менше 200 кг/м<sup>3</sup> бетону [67]. Це досягається за рахунок раціонально підбраного складу бетону і хімічних добавок. З метою зниження водовмісту в складі дрібнозернистих бетонів досліджено вплив суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Master Genium 430 ACE (PCE) у кількості 0,75 і 1,50 % на фізико-механічні властивості ДБЗ. Для складів дрібнозернистих бетонів з витратою СЕМ І 42,5 R 600 кг/м<sup>3</sup> бетону (контрольний) і при заміщенні частини піску стрімке

зниження водовмісту досягається при дозуванні РСЕ 0,75 % – на 27,5 і 26,2 % відповідно (рис. 4.2).

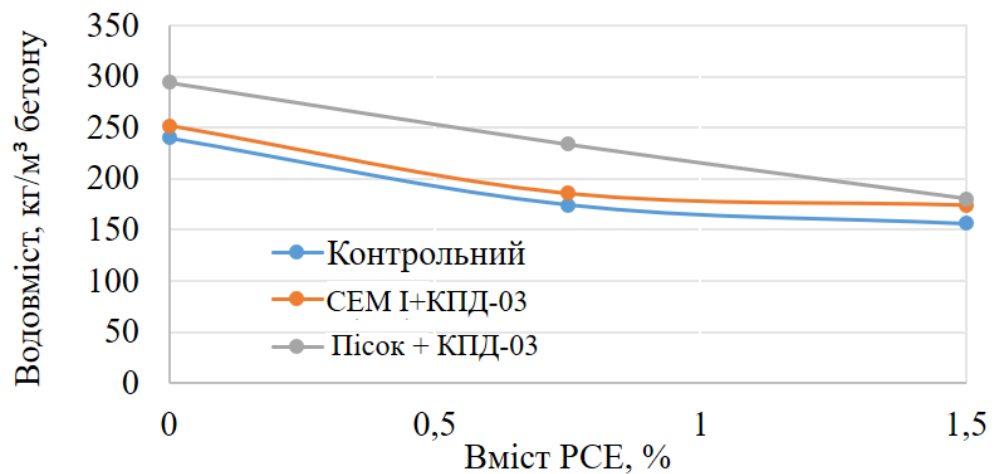


Рисунок 4.2 – Вплив суперпластифікатора полікарбоксилатного типу на вміст води в складі дрібнозернистого бетону для забезпечення РК=170..200 мм

При збільшенні витрати РСЕ до 1,50 % для даних складів дрібнозернистого бетону витрата води на 1 м<sup>3</sup> бетону для забезпечення заданої рухливості знижується лише на 28,5...35,0 %. Для складу дрібнозернистого бетону на основі СЕМ I+КПД-03, в якому 50 мас. % СЕМ I 42,5 R замінено комбінованою пуцолановою добавкою, спостерігається прямолінійна залежність між вмістом РСЕ і води для забезпечення рухливості бетону 170...200 мм. Встановлено, що водовміст при дозуванні 0,75 і 1,50 % знижується на 20,0 і 38,7 % відповідно. Таким чином, рівняння залежності між вмістом води і кількістю суперпластифікатора Master Genium 430 ACE для одержання дрібнозернистих бетонів з рухливістю 180...200 мм мають вигляд:

$$V_{\text{Контрольний}} = 42,667 n_{\text{РСЕ}}^2 - 120 n_{\text{РСЕ}} + 240; R^2 = 1 \quad (4.1)$$

$$V_{P(\text{Пісок:КПД-03})} = 48 n_{\text{РСЕ}}^2 - 124 n_{\text{РСЕ}} + 252; R^2 = 1 \quad (4.2)$$

$$V_{P(\text{СЕМ I+КПД-03})} = -76 n_{\text{РСЕ}} + 293; R^2 = 0,9991 \quad (4.3)$$

Зниження вмісту води в розрахунку на 1 м<sup>3</sup> бетону супроводжується зростанням міцності при стиску дрібнозернистих бетонів. Експериментальні дані вказують, що

найвищі показники міцності дрібнозернистого бетону на основі СЕМ І 42,5 R (контрольний склад) досягаються при застосуванні 0,75 % РСЕ (рис. 4.4). В той же час, для складів дрібнозернистого бетону, що містять комбіновану пуцоланову добавку замість частини цементу або піску, максимальні значення міцності при стиску досягаються при використанні 1,20..1,50 % РСЕ.

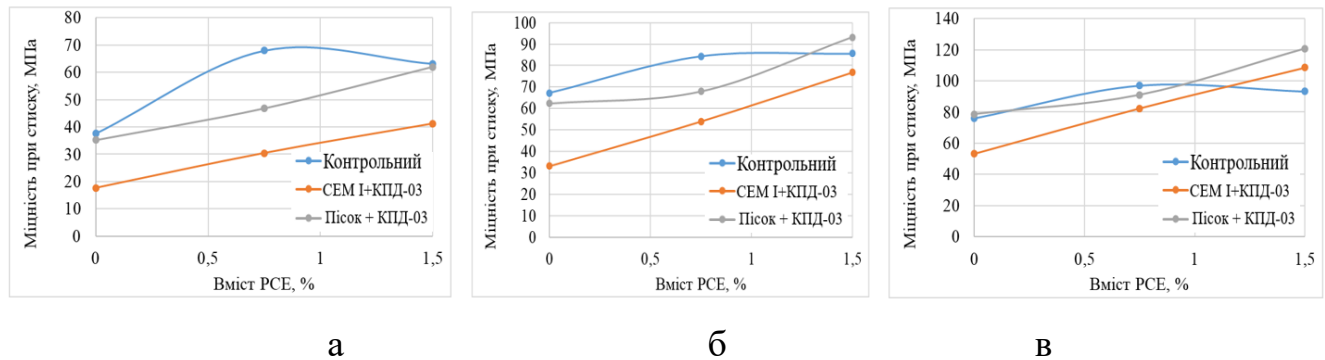


Рисунок 4.3 – Дослідження впливу суперпластифікатора на міцність при стиску дрібнозернистого бетону через 2 доби (а), 7 діб (б) і 28 діб (в)

На рис. 4.3, в показано, що при застосуванні РСЕ у кількості 1,20...1,50 %, міцність дрібнозернистих бетонів з вмістом КПД-03 через 28 діб тверднення є вищою порівняно з бетонами на основі СЕМ І 42,5 R без ЦЗМ. Відзначено, що при заміщенні портландцементу комбінованою пуцолановою добавкою рання міцність знижується, при цьому через 28 діб тверднення для складу із вмістом 1,50 % РСЕ міцність при стиску досягає 108,6 МПа.

Таким чином, застосування 1,20...1,50 % суперпластифікатора від маси цементу в технології виробництва бетонів з вмістом комбінованої пуцоланової добавки є ефективним і дозволяє одержати вищі показники міцності дрібнозернистого бетону, особливо у пізньому віці тверднення, порівняно з бетоном на основі СЕМ І 42,5 R з дозуванням РСЕ до 1,20%.

## 4.2. Проектування складів екоефективних модифікованих бетонів на основі змішаних цементів

Забезпечення ефективного зернового розподілу крупного і дрібного заповнювача важкого бетону у поєднанні із активною комбінованою пуцолановою добавкою дозволяє отримати компактну упаковку зерен матриці бетону.

Технологія екоефективних бетонів передбачає зниження витрати портландцементного клінкеру ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) на одиницю міцності (МПа) бетону. За даними К. L. Scrivener та ін. [139], питома витрата клінкеру повинна бути в межах 2-5  $\text{кг}/\text{МПа}$  для проектної міцності бетону 60 МПа. Це можливо досягти за рахунок оптимального фракційного складу бетонної суміші (крупний заповнювач – дрібний заповнювач – мікронаповнювачі – активні мінеральні добавки - портландцемент) і зниженого водоцементного відношення за рахунок використання суперпластифікаторів нової генерації.

З метою забезпечення щільної структури бетону підібрано оптимальний склад дрібного і крупного заповнювачів згідно польської методики PN-B-06265:2018-10 (рис. 4.4). Співвідношення між піском Жовківського родовища та щебенем фракцій 2,5-5,0; 5,0-10,0; 10,0-20,0 становить 1,00:0,37:0,91:1,17 відповідно. Крива повних залишків на ситах з розміром отворів 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0 мм одержаної суміші крупного і дрібного заповнювача повністю входить в область допустимих значень і є плавною.

Найнижчий показник водопотреби 0,34 важкого бетону забезпечується при використанні змішаного цементу на основі 75 мас. % СЕМ I +25 мас. % КПД-03 при витраті РСЕ 1,0 %, при цьому марка за руливістю S3 зберігається (табл. 4.5).



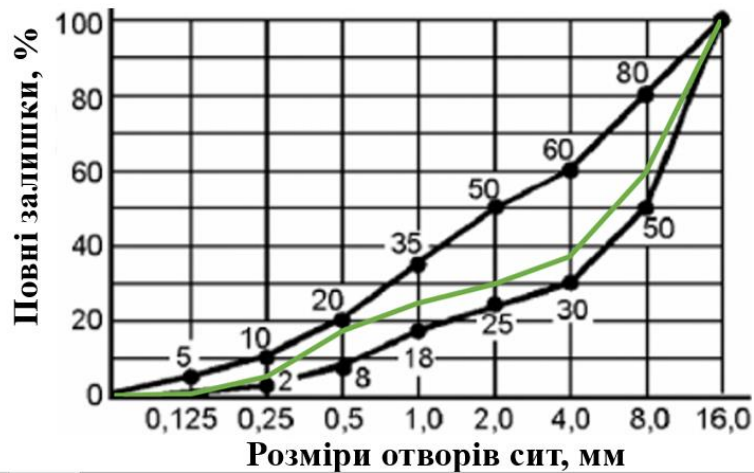


Рисунок 4.4 – Область зернового складу заповнювачів для бетонів

Таблиця 4.5 – Склади модифікованих бетонних сумішей

Позначення	СЕМ І 42,5 R	75 мас. % СЕМ І + 25 мас. % КПД-03	50 мас. % СЕМ І + 50 мас. % КПД-03
СЕМ І 42,5 R, кг	350	263	175
КПД-03, кг	-	87	175
В/В, %	0,37	0,34	0,46
РСЕ, %	1,0	1,0	1,2

Для забезпечення оптимальних технологічних і технічних параметрів важкого бетону на основі змішаного цементу 50 мас. % СЕМ І + 50 мас. % КПД-03 витрату суперпластифікатора прийнято 1,2 %. Фізичний підхід проектування складу бетонної суміші через оптимізацію фракційного складу її компонентів і вплив ефективного суперпластифікатора забезпечують високі показники ранньої міцності при стиску 47,7 і 24,2 МПа модифікованих екоефективних бетонів з вмістом 25 мас. % і 50 мас. % КПД-03 в складі змішаного цементу відповідно (табл. 4.6). Це дозволило знизити питому витрату клінкеру на одиницю міцності запроєктованих екоефективних

модифікованих бетонів з 3,9 до 2,6...2,9 кг/(м<sup>3</sup>·МПа), CO<sub>2</sub>-інтенсивність – з 3,4 до 2,2...2,5 кг CO<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·МПа). Вуглецевий слід 1 м<sup>3</sup> модифікованого бетону на основі СЕМ І 42,5 R становить 303 кг CO<sub>2</sub>, в той час як для модифікованих бетонів на основі змішаних цементів бетонів з вмістом 25 мас. % і 50 мас. % КПД-03 в їх складі – 238 і 171 кг CO<sub>2</sub> відповідно.

Таблиця 4.6 – Показники якості модифікованих бетонів на основі змішаних цементів

Позначення	СЕМ І 42,5 R	75 мас. % СЕМ І + 25 мас. % КПД-03	50 мас. % СЕМ І + 50 мас. % КПД-03
Густина, кг/м <sup>3</sup>	2440	2432	2421
Осадка конуса, см	12	15	15
Міцність, МПа			
через 2 доби	51,1	47,7	24,2
через 28 діб	90,9	99,3	60,1
Питома витрата портландцементного клінкеру на одиницю проектної міцності, кг/МПа			
через 2 доби	6,8	5,5	7,2
через 28 діб	3,9	2,6	2,9

За рахунок зниження вмісту води при введенні суперпластифікатора полікарбоксилатного типу, відстані між частинками в'язучого в початковий період структуроутворення зменшуються і продукти гідратації швидше заповнюють поровий простір, тому з віком тверднення забезпечується щільна структура модифікованого бетону на основі змішаних цементів (рис. 4.5).

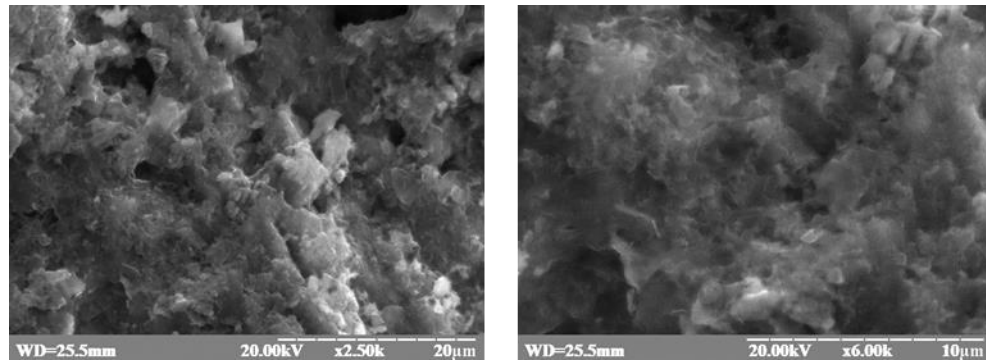


Рисунок 4.5 – Мікроструктура модифікованого бетону з вмістом 25 % КПД-03 в складі змішаного цементу через 28 діб тверднення

### 4.3. Самоущільнювальні бетони на основі низькоемісійних змішаних цементів

Технологія самоущільнювальних бетонів (СУБ) передбачає економію енергоресурсів (відмова від вібрування) і скорочення тривалості вкладання бетонної суміші за рахунок високої її рухливості [5, 35, 140]. Такі бетони характеризуються високими показниками технологічності, щільності структури та довговічності за рахунок значного вмісту цементозаміщуючих матеріалів, пониженого водоцементного (водо-в'язучого) відношення – 0,5 (0,35) і комплексних модифікаторів. Оскільки такі модифіковані бетони вимагають підвищеної витрати цементу, зростає їх вартість і питома витрата клінкеру на одиницю міцності бетону. Тому, показано ефективність одержання самоущільнювальних бетонів (Ц:П:Щ=1:1,27:1,69) на основі низькоемісійного цементу СЕМ IV/B 32,5 R з витратою 525 кг/м<sup>3</sup> бетону, оскільки вартість і клінкер-фактор такого типу цементу є нижчі порівняно з портландцементом СЕМ I 42,5R.

Для забезпечення технологічних властивостей самоущільнювального бетону використано суперпластифікатор полікарбосилатного типу, повітровтягуювальну

добавку і стабілізатор в'язкості фірми Sika у кількості 1,5; 0,1 і 0,1 % відповідно, що дозволило забезпечити низьке водоцементне відношення ( $V/C=0,30$ ). Середня густина самоущільнювального бетону становила  $2250 \text{ кг/м}^3$ , вміст утягнутого повітря, що визначався з допомогою приладу LP-Topf – 6,0 %.

**Діаметр розпливу конуса самоущільнювальних бетонних сумішей.** Рухомість бетонної суміші визначено за розпливом конуса Абрамса (рис. 4.6). Діаметри розпливу становлять  $D_1=790$  і  $D_2=820$  мм, що відповідає класу за розпливом FS3 згідно EN 12350-5.

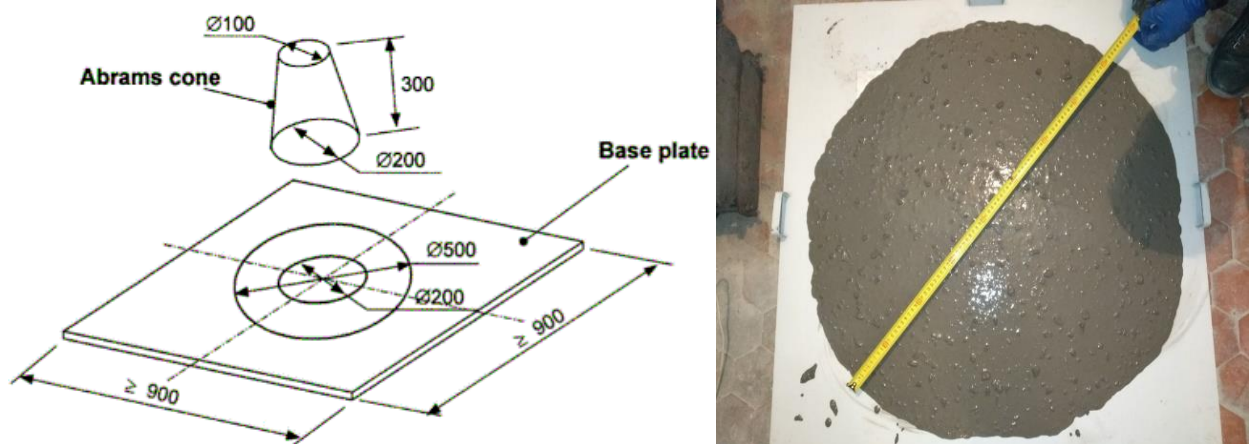


Рисунок 4.6 – Розплив конуса Абрамса

**Умовна в'язкість самоущільнювальної бетонної суміші.** За часом витікання бетонної суміші з прямокутної воронки (рис. 4.7) до першого перериву у потоці визначали умовну в'язкість. Для самоущільнювального бетону на основі низькоемісійного цементу СЕМ IV/В 32,5 R час витікання становив – 9,2 с, що відповідає класу VF2.



Рисунок 4.7 – Прямокутна воронка для визначення умовної в'язкості самоущільнювальної бетонної сіміші

**Долаюча здатність самоущільнювальної бетонної суміші.** Аналіз розтікання бетонної суміші з вертикальної площини на горизонтальну при подоланні перешкод (3 стержня) проводили з допомогою L-подібного ящика (рис. 4.8). Встановлено, що бетонна суміш на основі СЕМ IV/B 32,5 R займає об'єм ящика рівномірно – відсутній перепад висот на початку і в кінці ящика. Час заповнення – 8 с. За показниками текучості встановлено, що бетонна суміш відноситься до класу PL2.

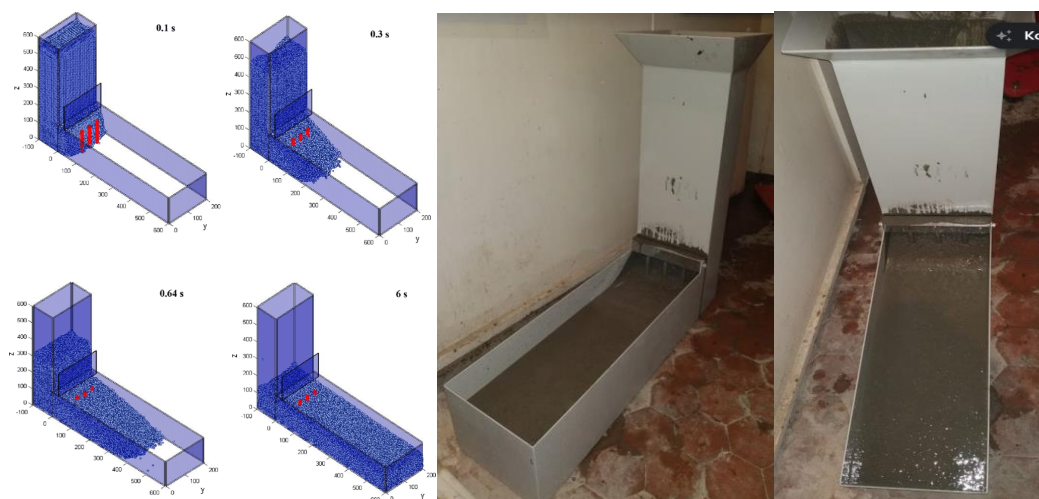


Рисунок 4.8 – Визначення долаючої здатності бетонної суміші за допомогою L-подібного ящика

Також, оцінку долаючої здатності самоущільнювального бетону на основі змішаного цементу СЕМ IV/В 32,5 R проведено з використанням J-кільця (16 стержнів), оскільки такий тип бетону часто використовується при бетонуванні густоармованих конструкцій (рис. 4.9). Згідно розпливу конуса, який становить 71 см, даний бетон відноситься до класу SF<sub>j</sub>3.

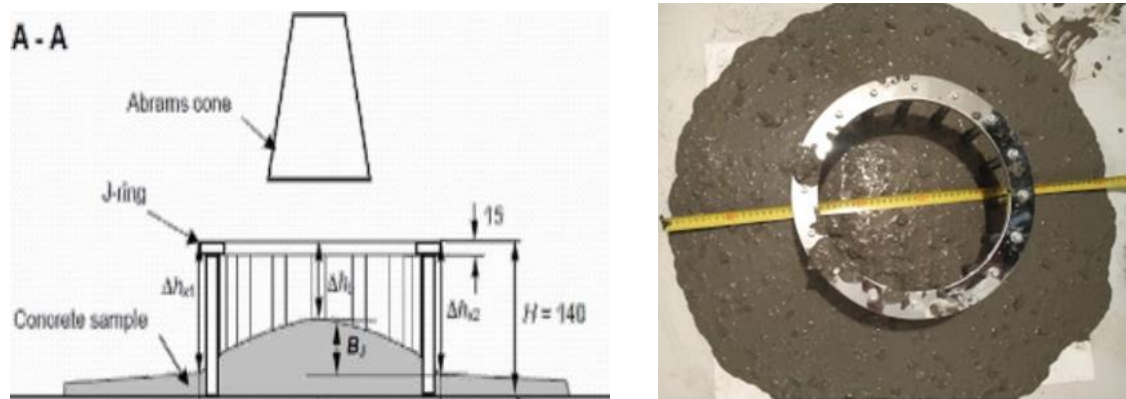


Рисунок 4.9 – Розплив конуса з блокуючим J-кільцем

**Міцність.** Відповідно до результатів експериментальних випробувань самоущільнювальних бетонів на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/В 32,5 R встановлено, що при використанні модифікаторів поліфункціональної дії (суперпластифікатор, добавка повітровтягувальної дії, стабілізатор в'язкості) одержуються литі бетонні суміші (РК=805 мм) без водо- та розчиновідділення. Міцність при стиску через 2, 7 і 28 діб становить 19,5, 44,6 і 76,4 МПа відповідно, що відповідає класу міцності С45/55.

**Показники деформативності.** Призмova міцність зразків призм самоущільнювальних бетонів на основі СЕМ IV/В 32,5 R через 28 діб тверднення в нормальних умовах становить 45,5 МПа, модуль пружності  $35,4 \cdot 10^3$  МПа (діапазон значень згідно ДБН В.2.6-98 33,0...36,0 для бетону класу С45/55), коефіцієнт Пуассона 0,17 (рис. 4.10).



Рис. 4.10 – Визначення показників деформативності самоущільнювального бетону відповідно до ДСТУ Б В.2.7-217:2009 (а) та його зруйнований зразок (б)

Показники якості (конструктивності складу, технологічності та призначення) самоущільнювальної бетонної суміші та бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5 R наведені в табл. 4.7.

Оскільки для зведення сучасних густоармованих монолітних конструкцій, виготовлення залізобетонних виробів складної форми без використання вібраційного укладання бетонних сумішей актуальним є використання високоефективних самоущільнювальних бетонів, показано можливість використання низькоемісійних змішаних цементів для такого типу сумішей. Вміст високодисперсних цементозаміщуючих матеріалів (суперцеоліт, мікрокремнезем) та золи-винесення, що характеризується пластифікуючим ефектом, в складі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5 R та використання комплексних хімічних добавок при проектуванні складів самоущільнювальних бетонів забезпечує одержання однорідних модифікованих бетонних сумішей з стабільними показниками технологічності та високої водоутримувальної здатності.

Таблиця 4.7 – Показники якості самоущільнювальних бетонів на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5 R

Показники	Одиниці вимірювання	Значення показника для бетонів
В/Ц		0,30
Середня густина бетонної суміші, $\rho$	кг/м <sup>3</sup>	2250
Повітровміст суміші бетонної у неущільненому стані	%	6,0
Розплив конуса Абрамса, РК	мм	805
Розплив конуса з блокуючим J-кільцем, РК	см	71
Умовна в'язкість	с	9,2
Долаюча здатність, $h_1/h_2$		1,0
Міцність на стиск $f_{cm}$ , у віці, діб		
2	МПа	19,5
7		44,6
28		76,4
Оцінка питомої міцності, $f_{cm2}/f_{cm28}$		25,5
Модуль пружності, $E \cdot 10^{-3}$	МПа	35,4
Призмova міцність, $R_{пр}$	МПа	45,5
Коефіцієнт Пуассона, $\nu$	-	0,17
Водопоглинання, %		2,7
Морозостійкість, марка F		200



#### 4.4. Показники якості модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів

Важкий бетон за своїм основним призначенням є конструкційним матеріалом і тому повинен характеризуватися поліфункціональними властивостями, в тому числі міцністю, відповідними деформаційними характеристиками та стійкістю в умовах експлуатації, тобто морозо- та корозійною стійкістю, водонепроникністю. Для дослідження показників якості модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів запроектовано бетони на основі цементу СЕМ IV/B 32,5 при В/Ц=0,46, витрата суперпластифікатора Master Glenium становить 1,2 % від маси цементу. Склад бетону за масою Ц:П:Щ = 1:1,87:3,6. Аналогічний склад модифікованого бетону запроектовано на основі низькоемісійного змішаного цементу МС 22,5Х при В/Ц=0,56. Проектування складу бетонної суміші проводили розрахунково-експериментальним методом визначення складу важкого бетону згідно із ДСТУ Б В.2.7-215:2009. Витрати матеріалів на 1 м<sup>3</sup> бетону наведені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Склади модифікованих бетонів на основі низькоемісійних цементів

№	Тип цементу	Витрата компонентів на 1 м <sup>3</sup> важкого бетону				
		Цемент, кг	Щебінь, кг	Пісок, кг	Вода, кг	Добавка, %
1	СЕМ IV/B 32,5	350	1260	650	157,5	1,2
2	МС 22,5Х	350	1260	650	195,0	1,2

**Консистенція бетонної суміші.** Для досягнення марки за легкоукладальністю бетонної суміші S3 згідно ДСТУ Б В.2.7-176:2008 водоцементне відношення важкого бетону на основі СЕМ IV/B 32,5 і МС 22,5Х становлять 0,46 і 0,56 відповідно (табл. 4.9). За рахунок високого наповнення цементозаміщуючими матеріалами

низькоемісійних цементів розчино- і водовідділення бетонних сумішей на основі СЕМ IV/B 32,5 і МС 22,5Х не спостерігалось.

Таблиця 4.9 – Показники свіжовиготовлених модифікованих бетонних сумішей згідно ДСТУ Б В.2.7-176:2008

№	Тип цементу	В/Ц	Осадка конуса, см	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Вміст повітря, %
1	СЕМ IV/B 32,5	0,46	15,0	2420	3,4
2	МС 22,5Х	0,56	10,5	2345	4,5

**Міцність важкого бетону.** Клас міцності важких бетонів на основі СЕМ IV/B 32,5 R і МС 22,5Х визначали за показниками руйнівного навантаження на стиск через 28 діб тверднення згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008. Зниження водовмісту до 157,5 кг/м<sup>3</sup> бетонної суміші за рахунок введення сеперпластифікатора і використання змішаного цементу, що містить 50 мас. % КПД-03, забезпечує високі показники міцності на стиск модифікованого бетону на основі СЕМ IV/B 32,5 R – 24,2; 40,4 і 60,1 МПа через 2; 7 і 28 діб тверднення відповідно, що відповідає класу С35/45 (рис. 4.11). Міцність при стиску важкого бетону на основі МС 22,5Х через 2; 7 і 28 діб тверднення становить 5,1; 9,6 і 20,6 МПа відповідно (клас бетону за міцністю С12/15).

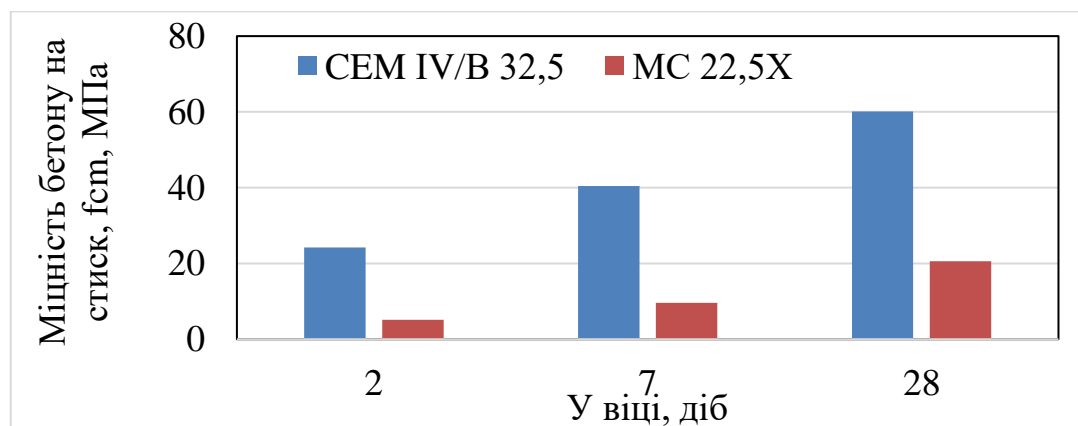


Рисунок 4.11 – Міцність на стиск модифікованих бетонів

**Водопоглинання та пористість.** Пори в структурі модифікованих бетонів, що утворюються під час замішування або внаслідок випаровування води в цементному камені, мають негативний вплив на довговічність бетону [4, 19, 21]. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-170:2008 визначено водопоглинання бетону за масою і кінетикою його водопоглинання – показники пористості. Відповідно до результатів досліджень, водопоглинання модифікованого бетону ( $W_m$ ) на основі СЕМ IV/B 32,5 R через 96 год насичення водою становить 2,60 % (табл. 4.10), середній розмір пор модифікованого бетону  $\lambda_1=0,95$  при однорідності  $\alpha=0,5$ .

Таблиця 4.10 – Водопоглинання модифікованого бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5R

Час, год	0,25	1,00	24,00	96,00
Водопоглинання, $W_m$ , %	0,87	1,47	2,38	2,60

**Водонепроникність.** Важкий бетон на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5 R з високою ранньою міцністю (витрата цементу – 350 кг/м<sup>3</sup> бетону), марки за легкоукладальністю бетонної суміші S3, відповідає марці за водонепроникністю W10 (глибина проникності 38-40 мм, табл. 4.11).

Таблиця 4.11 – Глибина проникнення води під тиском важкого бетону на основі СЕМ IV/B 32,5 R

№ зразка	Глибина просочення води, мм	Фактична марка за водонепроникністю, W
1	38	10
2	40	10
3	44	8

**Показники деформативності.** Деформативні та механічні властивості модифікованого бетону класу С35/45 на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/В 32,5 R визначали відповідно до ДСТУ Б В.2.7-217:2009 при випробуванні призм 100x100x400 мм та кубів 100x100x100 мм через 28 діб тверднення в нормальних умовах (рис. 4.12, а, б). Призмova міцність модифікованого бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу становить 54,5 МПа, модуль пружності  $30,9 \cdot 10^3$  МПа (діапазон значень згідно ДБН В.2.6-98 30,5...34,0 для бетону класу С35/45), коефіцієнт Пуассона 0,18.



а



б

Рисунок 4.12 – Визначення деформативних властивостей модифікованого бетону (а) та його зруйнований зразок (б)

**Морозостійкість.** Морозостійкість модифікованого бетону на основі змішаного цементу СЕМ IV/В 32,5 R визначали через 28 діб тверднення в нормальних умовах за прискореною методикою згідно ДСТУ Б В.2.7-49-96. Важкий бетон на основі низькоемісійного змішаного цементу з витратою цементу –  $350 \text{ кг/м}^3$  бетону, марки за легкоукладальністю бетонної суміші S3, випробуваний прискореним методом для

визначення морозостійкості, після 4 циклів заморожування та відтавання відповідає марці за морозостійкістю F150 (втрата міцності 4,4 %, рис. 4.13).

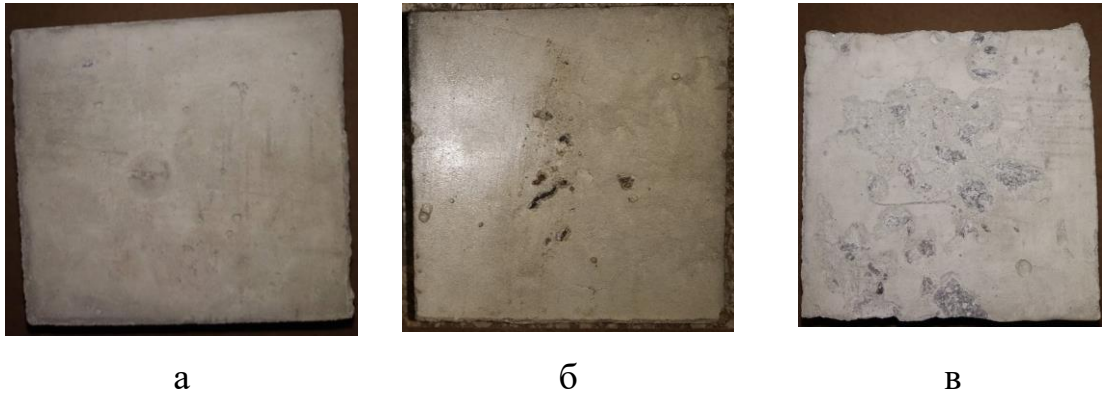


Рисунок 4.13 – Зовнішній вигляд зразків модифікованого бетону на основі СЕМ IV/B 32,5 R під час визначення марки за морозостійкістю після 2 (а), 3 (б) та 4 (в) циклів поперемінного заморожування та відтавання

#### **4.5. Будівельні розчини на основі низькоемісійних цементів та дослідження їх технологічних і фізико-механічних властивостей**

При проектуванні складів будівельних розчинів застосовано розроблений низькоемісійний змішаний цемент для мурування МС 22,5Х. Для визначення оптимального вмісту низькоемісійного змішаного цементу, а також кількості хімічної добавки, забезпечення необхідних фізико-механічних властивостей проведено математичне планування експерименту. Експериментальні дослідження виконували у відповідності з планом двофакторного тривірневого експерименту (табл. 4.12). За фактори, що змінювалися, прийнято витрату цементу в складі будівельного розчину (витрата 275-465 кг на 1 м<sup>3</sup> піску) ( $X_1$ ) та вміст повітревтягувальної добавки ПВ (0 – 2,0 мас.%) ( $X_2$ ). В якості дрібного заповнювача використано пісок Миколаївського родовища з модулем крупності 1,4.

Таблиця 4.12 – Характеристика планування експерименту

Характеристика	Параметри планування	
	Витрата цементу, кг ( $X_1$ )	Вміст ПВ, мас. % ( $X_2$ )
Головний рівень “0”	370	0,11
Нижній рівень “-1”	275	0
Верхній рівень “+1”	465	0,22
Інтервал варіювання	95	0,11

При плануванні експерименту були вибрані наступні параметри:

$Y_{в/ц}$  – водоцементне відношення розчинової суміші;

$Y_{R_{ct} 7}$  – міцність розчину через 7 діб тверднення у нормальних умовах, МПа;

$Y_{R_{ct} 28}$  – міцність розчину через 28 діб тверднення у нормальних умовах, МПа.

Аналіз отриманих математичних залежностей, а також їх графічна інтерпретація дозволяють визначити оптимальний склад будівельного розчину. На основі отриманих коефіцієнтів складені рівняння регресії досліджуваних функцій:

$$Y_{в/ц} = 0,84 - 0,14x_1 - 0,138x_2 - 0,02x_1^2 - 0,065x_2^2 + 0,05x_1x_2;$$

$$Y_{R_{ct} 7} = 3,83 - 1,317x_1 - 0,083x_2 + 0,85x_1^2 - 1,35x_2^2 - 0,025x_1x_2;$$

$$Y_{R_{ct} 28} = 8,411 - 3,517x_1 - 0,3x_2 - 2,383x_1^2 - 4,167x_2^2 - 0,15x_1x_2.$$

Аналіз представлених коефіцієнтів рівняння регресії дозволяє зробити ряд технологічних висновків. Як видно з результатів досліджень збільшення витрати цементу до 465 кг на м<sup>3</sup> піску (коефіцієнт  $b_1$ ) позитивно впливає на міцність будівельного розчину. В той же час збільшення добавки ПВ (коефіцієнт  $b_2$ ) призводить до зниження міцності будівельного розчину. Введення максимальної кількості добавки (коефіцієнт  $b_{22}$ ) супроводжується збільшенням В/Ц, при цьому міцність розчину знижується (рис. 4.14).

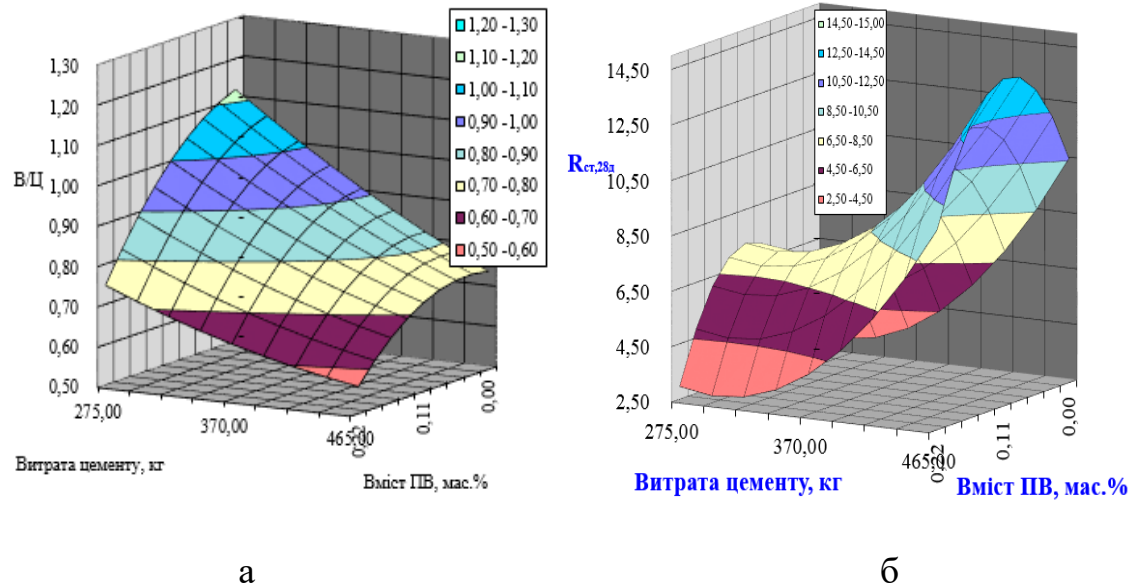


Рисунок 4.14 – Ізопараметричні діаграми впливу витрати цементу та вмісту ПВ у складі будівельного розчину на В/Ц (а) і міцність при стиску через 28 діб тверднення (б)

Графічна інтерпретація даних експериментально-статистичного моделювання в заданому інтервалі зміни кількісного співвідношення компонентів у будівельному розчині свідчить, що оптимальний вміст МС 22,5Х становить 390 кг на 1 м<sup>3</sup> піску та комбінованої хімічної добавки пластифікуюче-повітровтягувальної дії – 0,11 мас. %, за якої забезпечується висока рухомість системи та одержується необхідна марка за міцністю М100. За оптимального співвідношення між компонентами будівельного розчину створюється можливість економії низькоемісійного цементу та одержання при цьому високорухомої системи та необхідної міцності будівельного розчину.

Аналізом необхідного комплексу показників якості будівельного розчину (Ц:П=1:3) на основі низькоемісійного змішаного цементу з вмістом ЦЗМ 60 мас. % показано, що найбільш повно вимогам для проектної марки за міцністю на стиск М100 відповідають склади на основі ЦБР 300, модифіковані комплексними добавками пластифікуючи-повітровтягувальної дії, що забезпечує порівняно із складним розчином підвищену легковкладальність розчинових сумішей (марка за рухомістю

П8). Результатами досліджень встановлено, що при рухомості розчинових сумішей 7,5 см (марка за рухомістю П8) модифіковані будівельні розчини характеризуються запроєктованою маркою М100 при середній густині розчинової суміші 1840 кг/м<sup>3</sup>.

Збереженість властивостей розчинових сумішей забезпечується, зокрема за рахунок використання повітровтягувальних добавок-модифікаторів. Розроблені склади розчинів на основі цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 відповідають запроєктованій марці за рухомістю П8 протягом 3 годин.

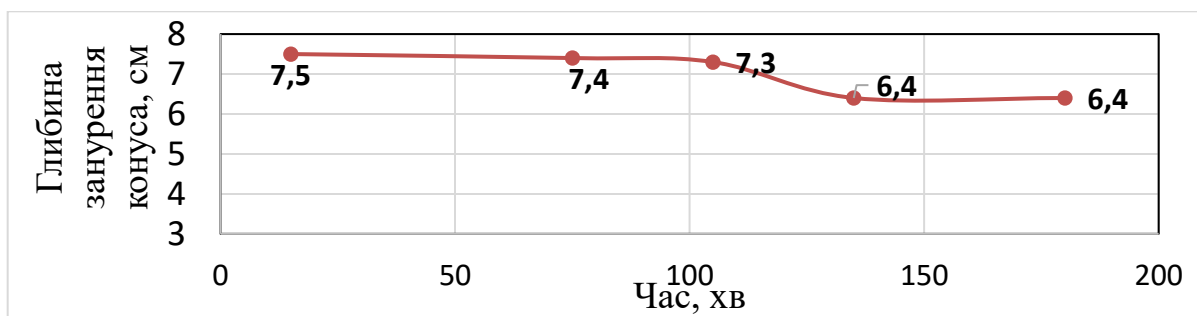


Рис. 4.15 – Кінетика зміни рухливості модифікованого будівельного розчину

Водопоглинання за масою будівельного розчину на основі ЦБР 300 з добавкою повітровтягувальної дії досліджено відповідно до ДСТУ Б В.2.7-170-2008 з використанням зразків-кубів 7,07x7,07x7,07 см, висушених до сталої маси. Водопоглинання зразка будівельного розчину становить 15,13 % після стабілізації через 15 діб насичення водою. Дослідження деформативних властивостей модифікованих розчинів свідчать, що призмova міцність розчину на основі МС 22,5Х при Ц:П=1:3 становить 14,87 МПа, модуль пружності  $17,1 \cdot 10^3$  МПа та коефіцієнт Пуасона 0,19.

Показники якості, які визначалися згідно загальноприйнятих методик, модифікованої розчинової суміші та будівельного розчину на основі низькоемісійного змішаного цементу ЦБР 300 приведено в табл. 4. 13.



Таблиця 4.13 – Номенклатура показників якості модифікованої розчинової суміші (марка за рухомістю П8) та будівельного розчину (склад Ц:П=1:3, марка за міцністю М100)

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення показника
Рухомість розчинової суміші	см	7,5
Термін придатності розчинової суміші, Ж	год	3
Вміст повітря у розчинової суміші	%	11,5
Консистенція	см	3,5
Розплив конуса	мм	235
Розшаровуваність,	%	0,6
Міцність на стиск розчину, $R_c$	МПа	10,2
Коефіцієнт розм'якшення, $K_r$		0,97
Модуль пружності, $E \cdot 10^3$	МПа	17,1
Призмova міцність, $R_{пр}$	МПа	8,7
Коефіцієнт Пуасона, $\nu$		0,19
Середня густина розчину, $\rho$	кг/м <sup>3</sup>	1840
Пористість розчину, П	%	36,55
Висолоутворення	-	немає
Водопоглинання за масою, $W_m$	%	15,13

Висока функціональність будівельних розчинів на основі низькоемісійного змішаного цементу визначається також терміном придатності розчинової суміші в необхідних межах при забезпеченні повної відповідності експлуатаційних показників нормативним вимогам для будівельних мурувальних розчинів. Такі будівельні розчини характеризуються пониженим висолоутворенням. Отже, модифіковані будівельні розчинові суміші характеризуються покращеною легковкладальністю, однорідністю, подовженим терміном придатності при запроектованій марці за міцністю будівельного розчину, а також забезпечують якість кладки.

### Висновки до розділу

1. Показано, що використання суперпластифікаторів нової генерації значною мірою дозволяє підвищити ефективність низькоемісійних змішаних цементів СЕМ IV/B 32,5 R в складі дрібнозернистих бетонів. Встановлено, що технологічний ефект, отриманий від додавання суперпластифікатора полікарбосилатного типу, становить  $\Delta R_K=94\%$  без зниження міцності при стиску. За рахунок водоредукуючого ефекту ( $\Delta B/C=20\%$ ) технічний ефект ( $\Delta R_{ст}$ ) через 2, 7 і 28 діб відповідно становить 31, 27 і 27%. Встановлено, що застосування комбінованої пуцоланової добавки КПД-03 в складі дрібнозернистого бетону замість частини цементу при додаванні РСЕ у кількості 1,20..1,50% дозволяє одержати вищі показники міцності через 28 діб тверднення порівняно з бетонами на основі СЕМ I 42,5 R без цементозаміщуючих матеріалів.

2. Встановлено, що забезпечення ефективного зернового розподілу крупного і дрібного заповнювача важкого бетону у поєднанні із активною комбінованою пуцолановою добавкою дозволяє отримати компактну упаковку зерен

цементної матриці бетону. Відзначено, що за рахунок зниження вмісту води при введенні суперпластифікатора полікарбонатного типу, відстані між частинками в'язучого в первинний період структуроутворення зменшуються і продукти гідратації швидше заповнюють міжзерновий простір. Це забезпечує високі показники ранньої міцності при стиску 47,7 і 24,2 МПа модифікованих екоефективних бетонів з вмістом 25 мас. % і 50 мас.% КПД-03 в складі змішаного цементу відповідно. Питома витрата клінкеру на одиницю міцності запроєктованих клінкер-ефективних модифікованих бетонів становить 2,6...2,9 кг/(м<sup>3</sup>·МПа), СО<sub>2</sub>-інтенсивність – 2,2...2,5 кг СО<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·МПа).

3. Показано ефективність одержання самоущільнювальних бетонів (Ц:П:Щ=1:1,27:1,69) на основі низькоемісійного цементу СЕМ IV/B 32,5 R з витратою 525 кг/м<sup>3</sup> бетону при В/Ц=0,30. За рахунок оптимізованого гранулометричного складу низькоемісійного змішаного цементу і раціонально підібраних модифікаторів, забезпечується стабільність показників технологічності, а саме діаметрів розпливу конуса Абрамса D1=790 і D2=820 мм (клас FS3 згідно з EN 12350-5), показника умовної в'язкості 9,2 с (клас VF2), долаючої здатності за заповненням L-подібної форми протягом 8 с (клас PL2) і за розпливом конуса 71 см при використанні блокуючого J-кільця (клас SF<sub>3</sub>). Відзначено високі показники міцності – через 2;7 і 28 діб тверднення міцність при стиску становить 19,5; 44,6 і 76,4 МПа відповідно, що відповідає класу міцності С45/55. Питома витрата клінкеру на одиницю міцності – 3,4 кг/(м<sup>3</sup>·МПа); відповідно СО<sub>2</sub>-інтенсивність самоущільнювального бетону становить 2,9 кг СО<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·МПа).

4. Реалізація принципів проектування модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів дозволяє отримати комплекс якісно нових показників (легкоукладальність, понижене тепловиділення, підвищена корозійна стійкість, атмосферостійкість та ін.), що забезпечують технологічний, технічний, економічний та екологічний ефекти. Клінкер-ефективні бетони класу міцності С35/45 на основі СЕМ IV/B 32,5R (клінкер-фактор 0,65-0,45) характеризуються

водонепроникністю W10 та морозостійкістю F150, що визначає забезпечення довговічності конструкцій, зниження їх вартості на всіх етапах життєвого циклу і істотним зниженням питомої витрати клінкеру на одиницю міцності – до 2,9 кг/(м<sup>3</sup>·МПа); відповідно CO<sub>2</sub>-інтенсивність клінкер-ефективних бетонів складає 2,5 кг CO<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·МПа).

5. Проведено проектування складів будівельних розчинів на основі низькоемісійного змішаного цементу для мурування МС 22,5Х методом математичного планування експерименту. Встановлено, що при оптимальному вмісті цементу (390 кг на 1 м<sup>3</sup> піску) та комплексної хімічної добавки пластифікуюче-повітровтягувальної дії Master Air 81 (0,11 мас. %) забезпечується висока рухомість розчину та одержується необхідна марка за міцністю М100. За рахунок зменшення кількості Са(ОН)<sub>2</sub>, який у процесі гідратації змішаного цементу активно зв'язується суперпуцоланою в міцні гідратні утворення, будівельні розчини характеризуються пониженим висолоутворенням. Експериментальними дослідженнями підтверджено, що модифіковані будівельні розчинові суміші на основі МС 22,5Х характеризуються покращеною легковкладальністю, однорідністю, подовженим терміном придатності при запроектованій марці за міцністю будівельного розчину.

## РОЗДІЛ 5

### ПРОМИСЛОВИЙ ВИПУСК НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ ЗМІШАНИХ ЦЕМЕНТІВ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ БЕТОНІВ І БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ НА ЇХ ОСНОВІ

#### **5.1. Промисловий випуск комбінованої пуцоланової добавки і дослідно-промислова апробація модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів**

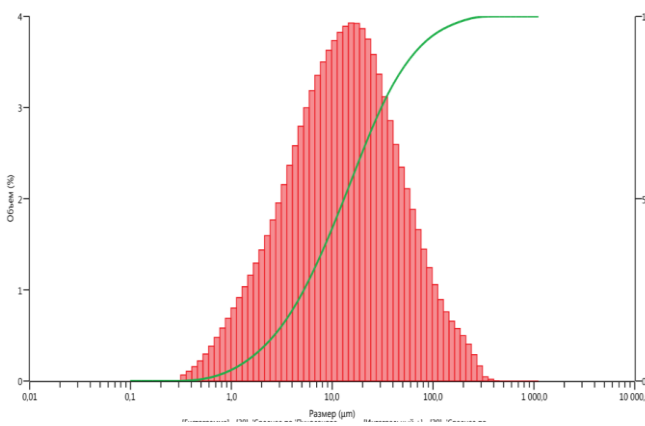
Зниження викидів вуглекислого газу під час виробництва цементу в основному досягається за рахунок використання цементозаміщуючих матеріалів, які не потребують випалу і характеризуються високою, зазвичай, розмелоздатністю. Також варто зазначити, що затрати на виробництво таких мінеральних добавок, як правило, є нижчі порівняно з виробництвом звичайного портландцементу СЕМ І 42,5R.

На ТзОВ «Ферозіт» виготовлено комбіновану пуцоланову добавку (КПД-03) в кількості 50 т на основі золи-винесення, цеолітового туфу і мікрокремнезему (Додаток Б). Фізико-механічні характеристики комбінованої пуцоланової добавки подано в табл. 5.1. Пуцоланову активність КПД-03 (рис. 5.1, рис. 5.2) визначали згідно EN 450-1:2009.

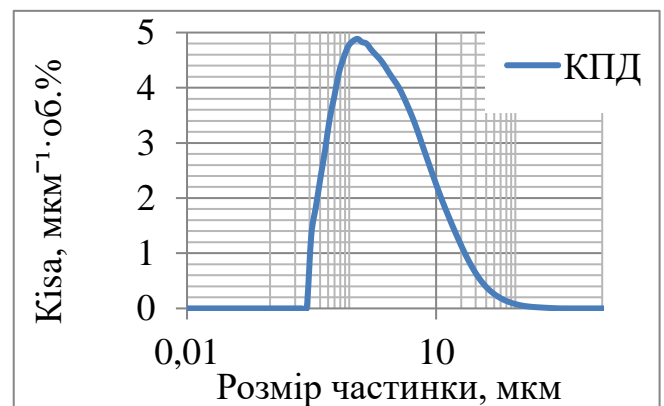
За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даної комбінованої пуцоланової добавки вимогам ДСТУ Б В.2.7-128:2006 «Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови. Зміна № 1».

Таблиця 5.1 – Фізико-механічні характеристики комбінованої пуцоланової добавки

Основні показники	Вимоги стандарту ДСТУ Б В.2.7-128:2006	Значення
Тонина помелу за питомою поверхнею, $S_{\text{пит}}$ , $\text{см}^2/\text{г}$	-	11500
Тонина помелу за залишком на ситі $A_{008}$ , мас.%	< 12,0	1,1
Кінець тужавіння, діб	$\leq 7$	2
Водостійкість виготовленого зразка	Збереження чіткості країв	Збережено чіткість країв
Значення критерію Стьюдента	$\geq 2,07$	30,0
Пуцоланова активність, %		
- 28 діб	$\geq 75,0$	111
- 90 діб	$\geq 85,0$	135
Водовідділення, $K_{\text{об}}$ , %	-	6,4



а



б

Рисунок 5.1 – Гранулометричний склад (а) і коефіцієнт поверхневої активності (б) комбінованої пуцоланової добавки

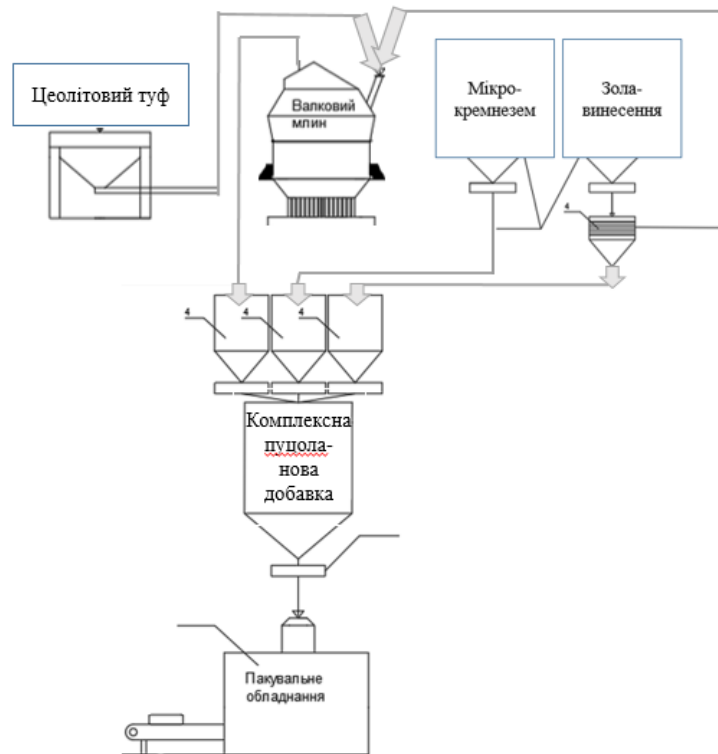


Рисунок 5.2 – Технологічна схема виробництва КПД-03 на ТзОВ «Ферозіт»

Впровадження дослідної партії комбінованої пуцоланової добавки в кількості 50 т проведено на ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ» для бетонування конструкції бетонної основи під час капітального ремонту спортивного майданчика у СЗШ №54 на вул. Хвильового, 16 у м. Львові (Додаток В). При вкладанні модифікованого бетону класу С30/35 з вмістом комбінованої пуцоланової добавки (200 кг/м<sup>3</sup> бетонної суміші) було вирішено ряд технологічних завдань, а саме забезпечення легкоукладальності та однорідності бетонних сумішей, седиментаційної стійкості, корозійної стійкості, міцності бетону при стиску. Загальний об'єм вкладеного модифікованого бетону – 100 м<sup>3</sup>. Для одержання модифікованого бетону марки класу міцності С30/35 використано портландцемент ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (200 кг/м<sup>3</sup> бетонної суміші) та комбіновану пуцоланову добавку (200 кг/м<sup>3</sup> бетонної суміші), що була виготовлена на ТзОВ «Ферозіт».

В якості заповнювачів застосовано пісок Миколаївського родовища ( $M_k=1,3$ ) та щебінь Вирівського родовища фракції 5-20. З метою забезпечення марки за рухомістю S4 модифікованих бетонів вводили суперпластифікатор ViscoCrete (1,0 %). Результати випробувань модифікованого бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Результати випробувань модифікованого бетону класу міцності С30/35

Найменування показників якості бетону	Проектне значення	Значення
В/В, В/Ц	-	0,45 (0,90)
Густина, кг/м <sup>3</sup>	2200-2500	2350
Осадка конуса, см	16..21	16,5
Збереженість, год	2,0	2,5
Кількість залученого повітря, %	≤ 8	3,0
Водопоглинання, %	-	2,9
Міцність через 2 доби, МПа	-	13,9
Міцність через 28 діб, МПа	≥ 45,8	47,3
Питома витрата портландцементного клінкеру на одиницю проектної міцності, кг/МПа	-	4,0

Застосування комбінованої пуцоланової добавки в поєднанні з суперпластифікатором полікарбосилатного типу забезпечує одержання клінкер-ефективних бетонів (ефективність клінкеру 4,0 кг/МПа), що відповідають заданими показникам якості при відсутності водо- та розчинівідділення.



## 5.2. Промисловий випуск цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (цемент для мурування МС 22,5Х) та дослідно-промислова апробація будівельних розчинів на його основі

Низькоемісійний змішаний цемент для будівельних розчинів виготовляли з використанням сучасної і ефективної технології помелу в замкнутому циклі. Такий підхід сприяє оптимізації гранулометричного складу змішаних цементів. Технологічна схема одержання змішаних цементів представлена на рис. 5.3.

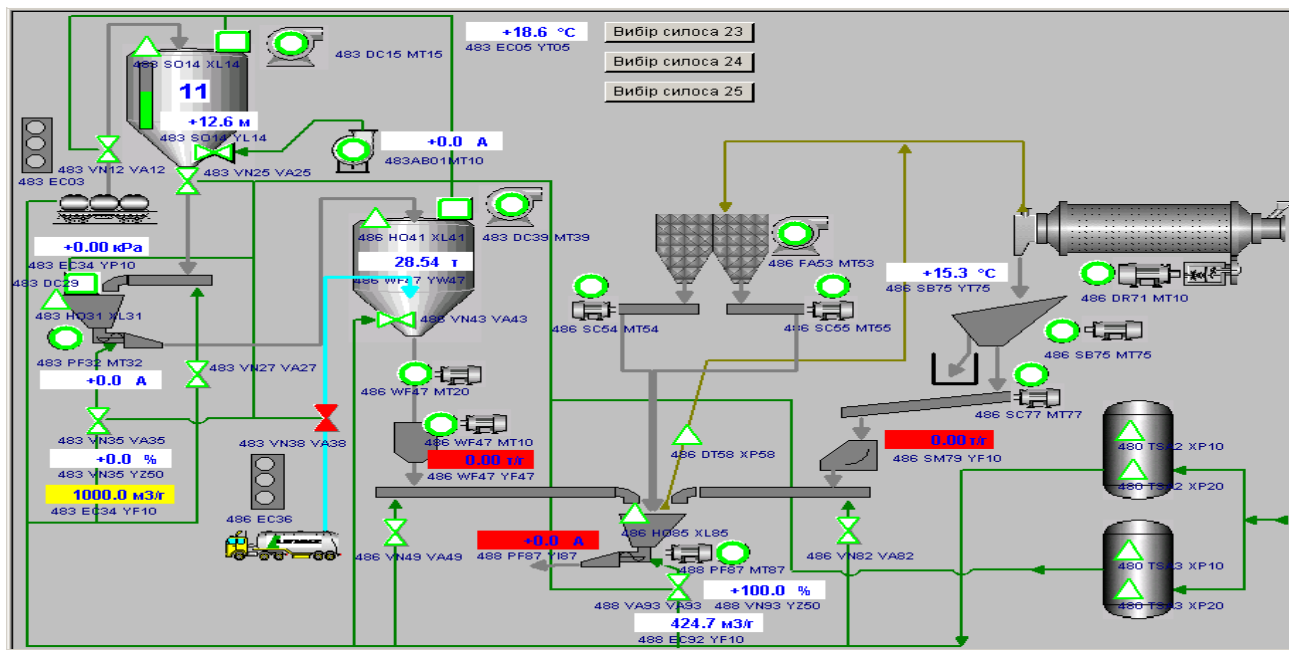


Рисунок 5.3 – Технологічна схема виробництва низькоемісійного змішаного цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 на ПрАТ «ІваноФранківськцемент»

За рахунок використання пуцоланової мінеральної добавки цеолітового туфу Сокирницького родовища і як карбонатного мікронаповнювача – вапняку Дубівецького родовища знижується собівартість низькоемісійного цементу ЦБР 300 і

викиди  $\text{CO}_2$  під час його виробництва порівняно із портландцементами I і II типу з вмістом клінкеру 65-100 %. Виробництво цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 здійснювалось сумісним помелом портландцементного клінкеру, цеолітового туфу, вапняку та гіпсового каменю в кульовому млині 4,2x13,0 м з сепаратором фірми “Cristian Pfeiffer”, що працює за закритим циклом помелу (Додаток Г).

Цемент для будівельних розчинів (ЦБР) одержано тонким помелом у кульових млинах портландцементного клінкеру, гіпсу та природніх цементозаміщуючих матеріалів. Згідно з даними гранулометричного аналізу (табл. 5.3) для низькоемісійного цементу ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004 (МС 22,5Х ДСТУ Б EN 413-1:2015) вміст фракцій  $\text{Ø}5$ ;  $\text{Ø}10$ ;  $\text{Ø}20$ ,  $\text{Ø}60$  мкм становить 32,62; 46,43; 62,30; 88,66%, а розмір зерен  $D_v(10)$ ,  $D_v(50)$ ,  $D_v(90)$  відповідає 1,12; 11,19; 62,2 мкм. Вміст активної фракції цементу ( $\text{Ø} < 10$  мкм) дорівнює 46,43 %. Максимум на диференційній кривій розподілу частинок цементу ЦБР 300 за розмірами відповідає 3,59 мкм (рис. 5.4, а). Максимальне значення коефіцієнта поверхневої активності  $K_{isa}$  для ЦБР 300 становить  $8,6 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$  для фракції 0,314 мкм. При зростанні розміру частинок до 5 мкм  $K_{isa}$  зменшується в 3,1 рази (рис. 5.4, б).

Таблиця 5.3 – Гранулометричний склад цементу ЦБР 300 (МС 22,5Х)

Цемент	$\text{Ø} < 1$ мкм, %	$\text{Ø} < 5$ мкм, %	$\text{Ø} < 10$ мкм, %	$\text{Ø} < 20$ мкм, %	$\text{Ø} < 60$ мкм, %	$D_v$ (10), мкм	$D_v$ (50), мкм	$D_v$ (90), мкм
ЦБР 300 (МС 22,5Х)	8,81	32,62	46,43	62,30	88,66	1,12	11,9	62,2

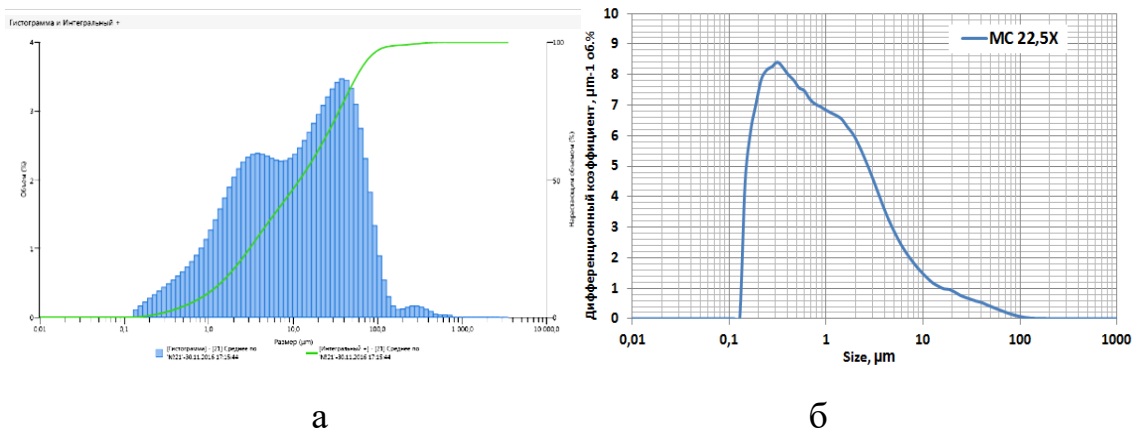


Рисунок 5.4 – Інтегральна та диференційна криві розподілення частинок (а) і коефіцієнт поверхневої активності (б) цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (мурувального цементу МС 22,5Х)

Під час помелу змішаного цементу введення цеоліту до портландцементного клінкеру дозволяє покращити на 12 % розмелоздатність, при цьому застосування добавки вапняку дозволяє підвищити активність таких цементів за рахунок оптимізації їх гранулометричного складу із забезпеченням більш широкого діапазону розподілу зерен за фракціями і тим самим досягнути зменшення об'єму пустот між зернами клінкеру. Покращена здатність карбонатних порід до помелу з можливим деяким зниженням енерговитрат на помел цементу, зумовлює і більш високу ефективність двоступеневого помелу низькоемісійних цементів, при якому попередньо подрібнений клінкер домелюється з карбонатною добавкою. Вапняк є особливо ефективним при тонкому подрібненні. Внаслідок цього забезпечується більш широкий діапазон розподілу зерен за фракціями, що дозволяє збагатити систему [14]. Фізико-механічні випробування виготовленого цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (МС 22,5Х) проведені в центральній заводській лабораторії ПрАТ "Івано-Франківськцемент" на метрологічно повіреному обладнанні, результати яких наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Фізико-механічні властивості цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (цемент для мурування МС 22,5Х згідно з ДСТУ Б EN 413-1:2015)

Основні показники	Вимоги стандарту ДСТУ Б В.2.7-124-2004	Значення	Вимоги стандарту ДСТУ Б EN 413-1:2015	Значення
Тонина помелу за питомою поверхнею, $S_{\text{пит}}$ , $\text{см}^2/\text{к}$	-	5800	-	5800
Тонина помелу за залишком на ситі $A_{008}$ , мас. %	$< 12,0$	4,0	$\leq 15,0$	4,0
Терміни тужавіння, хв:				
- початок	$\geq 600$	110	$\geq 100$	110
- кінець	$\leq 720$	200	-	200
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає	-	немає
Міцність на стиск, МПа				
- 2 доби	-	8,6	-	4,1
- 7 діб	$\geq 15,0$	17,6	$\geq 7,0$	13,1
- 28 діб	$\geq 30,0$	30,2	$\leq 22,5$	23,5
Водовідділення, $K_{\text{об}}$ , %	$\leq 30$	4,95		4,95

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даного цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 вимогам ДСТУ Б В.2.7-124-2004 «Цемент для будівельних розчинів. Технічні умови». Цемент для мурування МС 22,5Х відповідає вимогам ДСТУ Б EN 413-1:2015 «Цемент для мурування. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності».

Проведено дослідно-промислову апробацію будівельних розчинів на основі низькоемісійного змішаного цементу ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124:2004 (цемент для мурування МС 22,5Х ДСТУ Б EN 413-1:2015) ПрАТ «Івано-Франківськцемент» у кількості 28 т на ТзОВ «Вестбетонбуд» (вул. Кругла) для проведення мурувальних та штукатурних робіт стін житлових будинків на будівельних об'єктах корпорації „Карпатбуд” по вул. Кругла, м. Львів (Додаток Д). Для приготування будівельних розчинів використано пісок Миколаївського родовища (модуль крупності  $M_k=1,27$ , насипна густина  $\rho=1390$  кг/м<sup>3</sup>).

Для вирішення технологічних завдань забезпечення легкоукладальності (марка за рухомістю П8) розчинової суміші та необхідної міцності (М75) будівельного розчину використано добавки повітровтягувальної дії. Дана технологія передбачає виробництво модифікованих розчинових сумішей без використання вапна.

Розчинова суміш виготовлялась на будівельному майданчику і характеризувалась маркою за рухомістю П8 (глибина занурення конуса від 5 до 8 см), зберігала необхідну марку за рухомістю і не розшаровувалась протягом 4,0 год з моменту її приготування. Склади розчину містили повітровтягувальну добавку, форміат кальцію як протиморозну добавку або готувалися без введення модифікаторів. Характеристика розчинових сумішей і результати випробувань наведено в табл. 5.5.

Розчинові суміші для мурувальних робіт використовувались при зведенні огорожувальних цегляних стін житлового будинку (м. Львів, вул. Кругла). При цьому забезпечується висока пластичність та якість розчинових сумішей без розшарування, що дозволяє виключити вапно з їх складу. Завдяки дії повітровтягувальної добавки, яка сприяє зменшенню відкритих пор у затверділому розчині, він стає більш щільним, менше вбирає вологу, стійкіший до дії атмосферних опадів та багаторазових циклів заморожування.

Таблиця 5.5 – Дослідження властивостей розчину з об'єкту по вул. Кругла (витрата ЦБР 300 – 300 кг/м<sup>3</sup>)

№ з/п	Модифікатор	Температура тверднення, °С	Вв.п, %	РК,мм	Рухливість, см	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Границя міцності на стиск, у віці, діб, МПа			Марка розчину
							4	7	28	
1	ПВ	15-18	14	210	9	1735	4,5	6	11,2	М100
2	ПВ	15-18	13	210	9,5	1785	5	7,7	15,7	М150
3	-	14-15	-	200	7	1820	2,4	3,9	7,53	М75
4	-	15-18	-	230	8	1802	2,22	3,22	7,55	М75
5	Форміат Кальцію	14-15	13,7	190	7,9	1795	-	3,0	7,2	М50
6	Форміат Кальцію	-10...+3	13,7	190	7,9	1795	-	2,8	6,8	М50

Робочий процес приготування будівельного розчину для мурувальних робіт на основі ЦБР 300 і мурувальні роботи на даному об'єкті показано на рис. 5.5.



Рисунок 5.5 – Приготування мурувального розчину на основі ЦБР 300 на будівельному майданчику (вул. Кругла)

Життєздатність будівельного розчину на основі ЦБР 300 – більше трьох годин, що дозволяє готувати його у великих об'ємах для транспортування на значні відстані. Також перевагою такого розчину є відсутність розшаровання і збереженість рухливості без повторного додавання води.

### **5.3. Техніко-економічне обґрунтування ефективності використання низькоемісійних змішаних цементів і модифікованих бетонів на їх основі**

Технологія одержання низькоемісійних змішаних цементів базується на раціональному підборі речовинного складу цементозаміщуючих матеріалів за рахунок поєднання високоактивних пуцолан (суперцеоліт, мікрокремнезем) з низькоактивними (зола-винесення) і мікронаповнювачами (вапняк). З метою визначення економічної ефективності виробництва і застосування комплексних пуцоланових добавок, визначено собівартість основних складників цементів з

врахуванням, що вартість теплової і електроенергії, а також податку на викиди вуглекислого газу становлять 1 Мдж = 0,34 грн, 1 кВт·год = 0,84 грн, 1 т CO<sub>2</sub> = 120,00 грн відповідно (табл. 5. 6). Викиди CO<sub>2</sub> під час виробництва цементозаміщуючих матеріалів (30..100 кг CO<sub>2</sub>/т матеріалу), що у десятки раз менше порівняно з портландцементним клінкером (865 кг CO<sub>2</sub>/т матеріалу). Визначено, що собівартість розроблених комбінованих пуцоланових добавок КПД-02 і КПД-03 нижча на 1065,44 і 376,24 грн/т порівняно з портландцементним клінкером. Також, собівартість КПД-02 є нижчою порівняно з гранульованим доменним шлаком, суперцеолітом і мікрокремнеземом за рахунок вмісту золи-винесення, собівартість якої 270,40 грн/т.

Таблиця 5. 6 – Собівартість основних складників цементів

Матеріал	S <sub>пит</sub> , см/т	Собівартість матеріалу, грн/т	Теплова енергія, МДж	Електро- енергія*, кВт·год	Податок на CO <sub>2</sub> , грн/т	Собівар- тість, грн/т
Портландцементний клінкер	3500	200,00	1088,00	34,44	103,80	<b>1426,24</b>
ГДШ	5000	880,00	0,00	80,64	12,00	<b>972,64</b>
Суперцеоліт	12000	350,00	0,00	50,40	10,80	<b>411,20</b>
Зола-винесення	4300	250,00	0,00	16,80	3,60	<b>270,40</b>
Вапняк	10500	170,00	0,00	80,64	12,00	<b>262,64</b>
Мікрокремнезем	150000	7500,00	0,00	0,00	0,00	<b>7500,00</b>
КПД-02	8670	346,40	0,00	8,40	6,00	<b>360,80</b>
КПД-03	11500	1035,60	0,00	8,40	6,00	<b>1050,00</b>

\* Затрати електроенергії на помел в кульовому млині або змішування

Таким чином, визначивши собівартість основних складників цементів, розраховано собівартість виробництва змішаних цементів (рис. 5. 6). Цінова категорія області змішаних цементів класу міцності 32,5 R – 1336...894 грн/т



цементу, при цьому вартість знижується при використанні пуцоланової добавки замість ГДШ.

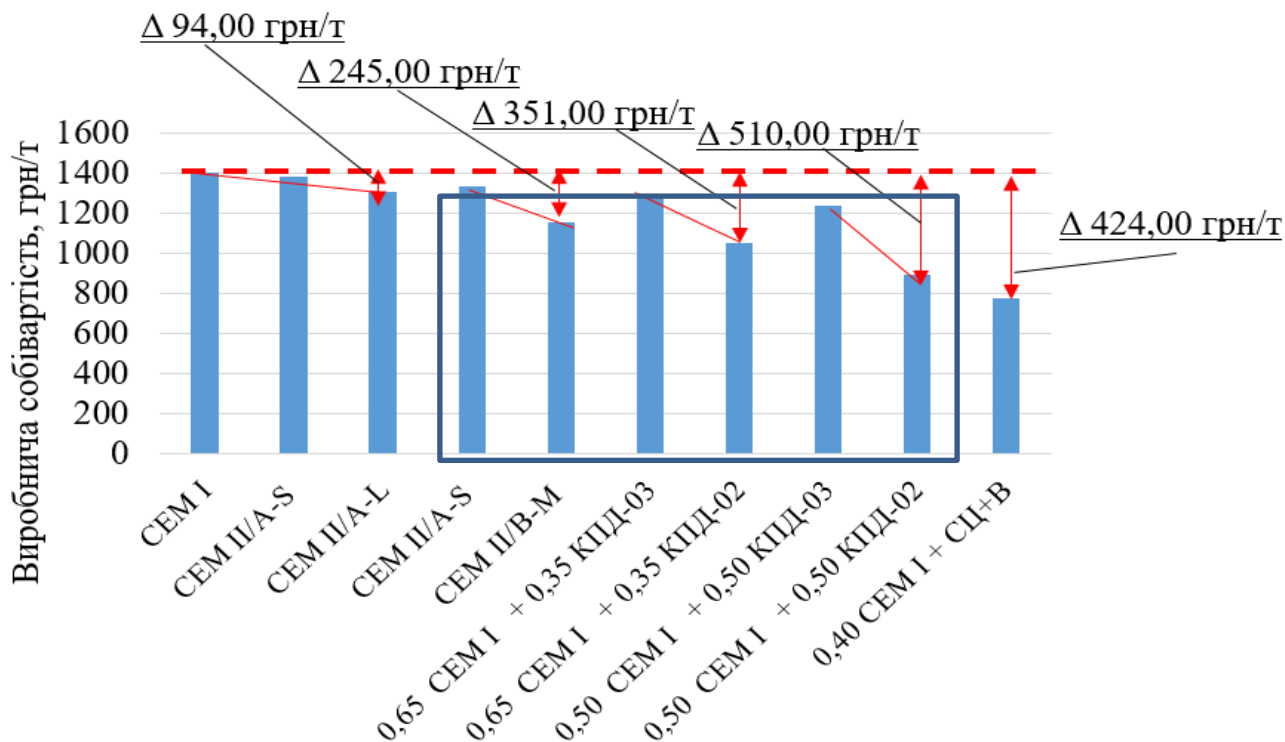


Рис. 5. 6 – Виробничі собівартості змішаних цементів

Розрахунок економічної ефективності від виробництва низькоемісійних змішаних цементів виконано у відповідності до “Інструкції по визначенню економічної ефективності використання в будівництві нової техніки, винаходів і рацпропозицій” СН 509-78 за формулою:

$$E = (C_1 - C_2) \cdot A, \quad (5.1)$$

де  $E$  – економічний ефект від впровадження нової технології, грн;

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

$A$  – обсяг виробництва.

Виробнича собівартість 1 т низькоемісійного змішаного цементу для мурувальних робіт МС 22,5Х складає  $C_2 = 780,00$  грн. Таким чином, економічний ефект від виробництва 600 т МС 22,5Х (ЦБР 300) порівняно з портландцементами, які часто використовують в технології виробництва будівельних розчинів,

СЕМ II/A-S 32,5 R ( $C_1 = 1336,00$  грн, 556 грн/т) і СЕМ II/B-M 32,5 R ( $C_3 = 1159,00$  грн, 379 грн/т) складає 333,000 і 227,400 тис. грн відповідно, екологічний ефект становить – 259,7 кг  $CO_2$ /т.

Собівартість 1 т портландцементу СЕМ I 42,5R складає  $C_4 = 1404,00$  грн. Собівартість 1 т низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5 R складає  $C_5 = 1238,00 \dots 894,00$  грн. Питомий економічний ефект при випуску низькоемісійного пуцоланового цементу з клінкер-фактором 0,50 за рахунок використання природного цеоліту, золи-винесення та мікрокремнезему складає 166...510 грн/т, викиди  $CO_2$  знижуються на 409 кг/т порівняно з портландцементом СЕМ I 42,5 R.

Відповідно до витрат основних компонентів бетонної суміші їх вартості, проведено розрахунок вартості бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/B 32,5 R і СЕМ I 42,5 R (табл. 5.7). Економічний ефект від впровадження модифікованого бетону склав 144 грн/м<sup>3</sup>, питомий ефект впровадження – 14,400 тис. грн.

Таблиця 5.7 – Собівартість бетонної суміші

Назва матеріалів	СЕМ I 42,5 R			СЕМ IV/B 32,5 R		
	Витрата на 1 м <sup>3</sup> , кг	Ціна, грн/кг	Вартість, грн	Витрата на 1 м <sup>3</sup> , кг	Ціна, грн/кг	Вартість, грн
Цемент, т	400	2,82	1128,00	200	2,82	564,00
Пісок	560	0,40	224,00	560	0,40	224,00
Щебінь 5-20	1040	0,60	624,00	1040	0,60	624,00
РСЕ (1,0 % від маси цементу)	4,0	48	192,00	4,0	48	192,00
КПД-03	-	-	-	200	2,10	420,0
Вода	180	0,01	1,80	180	0,01	1,80
		Разом	2169,8		Разом	2025,8
Економічний ефект, грн/м <sup>3</sup>						<b>144,00</b>
Екологічний ефект, кг $CO_2$ /м <sup>3</sup>						173,00

Таким чином, використання бетонних сумішей з комплексними модифікаторами на основі низькоемісійних цементів забезпечує одержання бетонів з покращеними будівельно-технічними властивостями. При цьому створюється можливість підвищення рухомості бетонних сумішей для одержання самоущільнювальних бетонів, що сприяє зниженню затрат на віброущільнення під час бетонування складних конструкцій.

Розчини будівельні готуються відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-23-95 за технологічною документацією, затвердженою у встановленому порядку. Сучасний будівельний ринок пропонує споживачу цементу, які відрізняються не лише виробниками, але вмістом клінкеру, мінеральними добавками, додатковими компонентами, а також областю застосування. Так як портландцементний клінкер є найбільш енергоємним матеріалом у цементному в'язучому, то зниження його вмісту дозволяє знизити і вартість як цементу, так і розчину на його основі.

Відповідно до ДСТУ Б В.2.7-46:2010 цементу загальнобудівельного призначення класифікуються на 5 типів, з яких широко застосовуються для будівельних мурувальних і штукатурних розчинів портландцементу типу II (ПЦ II/А-Ш-400, ПЦ II/Б-К-400) та типу III (ШПЦ III/А, ШПЦ III/Б). Характерно, що одним з найбільш вживаних портландцементів для виготовлення розчинів є композиційний портландцемент ПЦ II/Б-К-400. В той же час, в нормах програмного комплексу АВК-5 для приготування мурувальних розчинів М25 і М50 вказаний цемент М300. Згідно з нормою Е8-6-4 АВК-5 для зведення 1 м<sup>3</sup> кладки зовнішньої цегляної стіни при висоті поверху понад 4 м витрачається 0,25 м<sup>3</sup> мурувального розчину М50, а до 4 м (норма Р8-6-1 АВК-5) – 0,24 м<sup>3</sup> розчину М25 на основі цементу М300. На даний час, цемент марки за міцністю М300 типу ШПЦ III виробляється ПАО «ХайдельбергЦемент Україна». При цьому, використання шлакопортландцементів типу ШПЦ III для виготовлення будівельних розчинів не забезпечує необхідну легковкладальність та водоутримувальну здатність розчинових сумішей.

Несуча здатність мурованих цегляних конструкцій залежить від міцності цегли, якості і марки будівельного розчину і повинна забезпечувати при виконанні

будівельних робіт монолітність мурування, здатного витримувати передбачене проектом навантаження. Для зведення цегляних стін застосовують цементні розчини марок М50, М75, М100. Як видно з рис. 5. 6, а, для складного будівельного розчину марки М75 витрата портландцементів марок М500, М400, М300 складає відповідно 195, 240 та 310 кг на 1 м<sup>3</sup> розчину.

Експериментальними дослідженнями встановлено витрати спеціального цементу ЦБР 300 при проектуванні будівельних розчинів марок М25...М100. Як видно з рис. 5.7, б, для отримання будівельного розчину (марка за рухливістю П8) марок за міцністю М25, М50, М75, М100 витрата ЦБР 300 становить 212, 280, 350, 432 кг на 1 м<sup>3</sup> розчину відповідно. Введення комбінованої добавки повітровтягувальної дії дозволяє зменшити витрату в'язучого на 1 м<sup>3</sup> розчину для всіх складів.

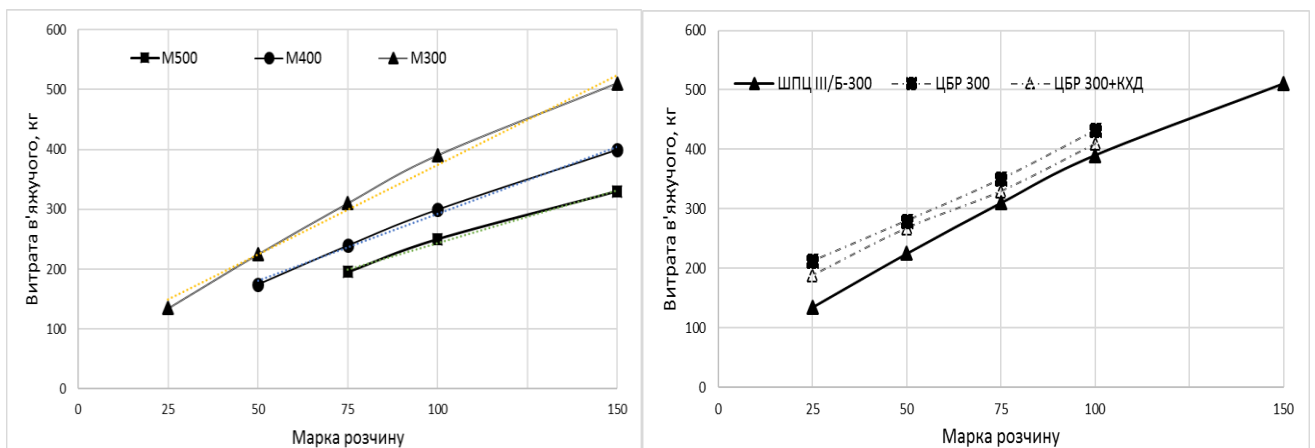


Рисунок 5.7 – Витрата звичайних (а) і низькоемісійних (б) цементів на 1 м<sup>3</sup> розчину

Проведено порівняння витрат ЦБР 300 з витратами цементу М300, які наведені в СП 82-101-98, і експериментально встановленими витратами для ПЦ II/Б-К-400 ПрАТ «Івано-Франківськцемент». Результати порівняльних досліджень наведено на рис. 5. 8. Криві витрат, побудовані відповідно до СП 82-101-98, характеризуються кутом нахилу, який властивий для марки в'язучого. Якщо взяти ці криві як еталон, то експериментальні дані вказують на перевитрату чи економію

досліджуваного в'язучого. Отже, для розчинів на основі ЦБР 300 без введення модифікуючої добавки перебитрата відповідно до базового становить близько 100 кг. Введення добавки-модифікатора змінює криву витрат, і порівняння ведеться відповідно базового цементу М400 СП 82-101-98, так як змінився кут нахилу прямої з перебитратом 150 кг. За кривими витрат на основі ЦБР 300 з добавкою і без неї видно, що введення модифікатора знижує витрати в'язучого.

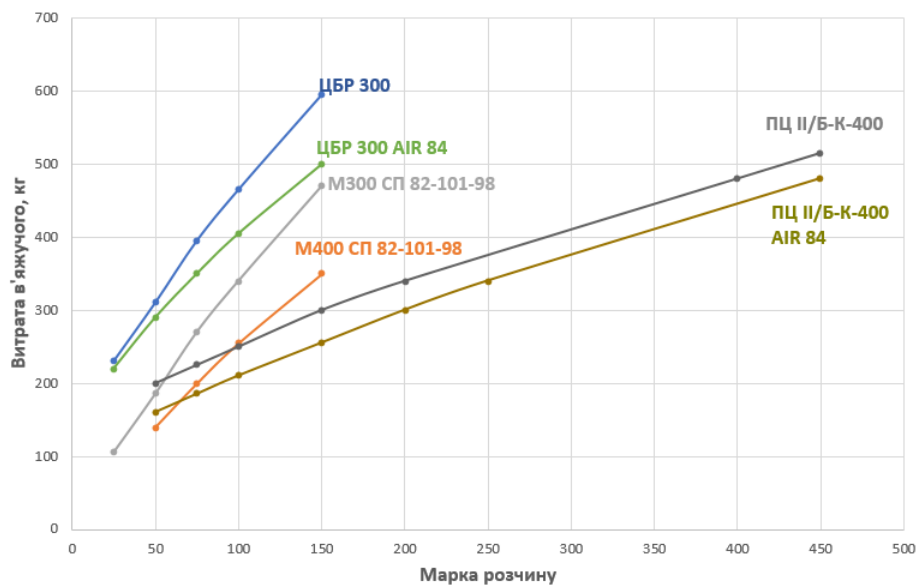


Рисунок 5.8 – Вплив модифікатора на витрати ЦБР 300 та ПЦ II/Б-К-400 для одержання будівельних розчинів відповідної марки за міцністю при стиску

На основі отриманих результатів було визначено одиничну вартість будівельного розчину М75 на основі ЦБР 300 і з добавкою Master Air 81. Розрахунок проведено в кошторисній програмі АВК-5 3.4.1.1 (Додаток Є).

## Висновки до розділу

1. Проведено промисловий випуск комбінованої пуцоланової добавки за технологією роздільного помелу на ТзОВ «Ферозіт», встановлено технологічну і економічну доцільність її виробництва. Дослідно-промисловою апробацією модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів з використанням комбінованої пуцоланової добавки проведено підприємством ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ» для бетонування фундаменту під час капітального ремонту спортивного майданчика у СЗШ №54 на вул. Хвильового, 16 у м. Львові, економічна ефективність від впровадження розробки склала 144,00 грн на 1 м<sup>3</sup> бетону, екологічний ефект – 173,00 CO<sub>2</sub>/м<sup>3</sup>.

2. На ПрАТ "Івано-Франківськцемент" проведено випуск промислової партії низькоемісійного цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004 (цемент для мурування МС 22,5Х ДСТУ Б EN 413-1:2015) в кількості 600 т, який було використано для приготування розчинових сумішей при зведенні огорожувальних цегляних стін житлового будинку у місті Львові на ТзОВ «ВЕСТБЕТОНБУД».

3. Визначено економічну ефективність виробництва комплексних пуцоланових добавок КПД-02 і КПД-03, що становить 1065,44 і 376,24 грн/т відповідно, при тому суттєво знижуються викиди вуглекислого газу під час їх підготовки до використання – до 50 кг CO<sub>2</sub>/т готового продукту. Встановлено, що економічний ефект від виробництва 600 т МС 22,5Х (ЦБР 300) відносно портландцементу СЕМ ІІ/А-S 32,5 R складає 333,000 тис. грн, а композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М 32,5 R – 227,400 тис. грн, екологічний ефект відносно вказаних цементів становить – 259,7 кг CO<sub>2</sub>/т цементу.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено наукове завдання одержання клінкер-ефективних бетонів і будівельних розчинів за рахунок розроблення низькоемісійних змішаних цементів. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступне:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання ефективних бетонів і будівельних розчинів з раціональним використанням матеріальних і енергетичних ресурсів та зменшенням негативного впливу на навколишнє середовище за рахунок розроблення низькоемісійних змішаних цементів (клінкер-фактор 0,40 – 0,50), які отримуються шляхом змішування звичайного портландцементу (СЕМ І 42,5R) з активними мінеральними добавками різних типів, що відносяться до цементозаміщуючих матеріалів, оптимізації їх гранулометричного складу та використанням модифікаторів пластифікуюче-повітровтягувальної дії.

2. Досліджено гранулометричний розподіл частинок за розміром основних складників змішаних цементів та встановлено, що ГДШ і зола-винесення характеризуються нижчим вмістом реакційноздатних частинок розміром менше 10 мкм порівняно з СЕМ І 42,5 R, суперцеолітом і мікрокремнеземом. Показано, що за рахунок високої дисперсності коефіцієнт поверхневої активності мікрокремнезему ( $325,30 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ ) у десятки рази більший порівняно з основними складниками змішаного цементу ( $3,47..6,89 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ ). Низькі показники  $K_{isa}$  є причиною сповільнення кінетики наростання міцності змішаних цементів з вмістом малоактивних ЦЗМ, проте збільшення частки вискодисперсних фракцій має суттєвий вплив на їх фізичні властивості і економічні показники. Підтверджено, що підвищення вмісту реакційноздатних частинок гранульованого доменного шлаку забезпечує зростання індексу активності ГДШ (SAI) на 35 %, проте супроводжується збільшенням енергозатрат з 50 до 140 кВт·год/т. Проведеними дослідженнями пуцоланової активності золи-

винесення, суперцеоліту і мікрокремнезему за поглинанням CaO згідно EN 450-1:2009 та відповідно до методики «norma włoska» встановлено, що зола-винесення, зокрема через недостатній вміст фракції 0-5 (16,98 %), характеризується низькими показниками пуцоланової активності (поглинання CaO – 16 мг/г,  $PSAI_{90}=0,80$  % та показники міцності вапняно-пуцоланового тіста  $R_{зг}=0,6$  МПа;  $R_{ст}=1,8$  МПа) порівняно з суперцеолітом і мікрокремнеземом.

3. Експериментальними дослідженнями підтверджено, що використання одного типу ЦЗМ для одержання низькоемісійних змішаних цементів з клінкер-фактором 0,50 супроводжується значним впливом на фізичні властивості бінарних цементів, а також зниженням їх ранньої міцності. Методом математичного планування експерименту проведено оптимізацію складу суміші ЦЗМ і визначено оптимальні склади комбінованих пуцоланових добавок на основі КПД-02 (ЗВ:СЦ=0,46:0,54, НГТ=31,5 %,  $K_{06}=13,5$  %,  $PSAI_{28}=94$  %,  $PSAI_{90}=126$  %) та КПД-03 (ЗВ:СЦ:МК=0,6:0,3:0,1, НГТ=33,0 %,  $K_{06}=6,4$  %,  $PSAI_{28}=99$  %,  $PSAI_{90}=134$  %). Показано, що за рахунок додавання суперпластифікатора полікарбосилатного типу і механічної активації у вібротоліні одержано модифіковану комплексну пуцоланову добавку КПД-М2, яка характеризується пониженими показниками водопотреби (25,0 %) і водовідділення (2,7 %) при зростанні пуцоланової активності згідно EN 450-1:2009 через 28 і 90 діб тверднення до 124 і 144 %. Встановлено, що при заміщенні до 25 мас. % портландцементу СЕМ І 42,5 R на КПД-03 клас міцності для змішаного цементу зберігається. При збільшенні концентрації КПД-03 до 50 мас. % одержується низькоемісійний змішаний цемент класу 32,5 R, а при вмісті суперцеоліту і вапняку у кількості 60 мас. % – низькоемісійний змішаний цемент для будівельних розчинів класу міцності 22,5.

4. Показано, що внаслідок довготривалої пуцоланової реакції між високоактивними суперцеолітом, золю-винесення та  $Ca(OH)_2$  стимулюються процеси утворення гідратних фаз у міжзерновому просторі та відбувається ущільнення мікроструктури цементуючої матриці. Реакція кальцію гідроксиду з  $SiO_2$  суперцеоліту активно протікає у пізній період тверднення. Відзначено, що



значна кількість контактів між зернами в системі «ГДШ – КПД-02» сприяє утворенню щільної структури з низькою пористістю, що має значний вплив на механічні властивості штучного каменю з високим вмістом ЦЗМ. Досліджено, що у ранній період структуроутворення НЗЦ інтенсивне утворення дрібнодисперсних кристалів еtringіту сприяє з'єднанню зерен у неклінкерній частині, а з віком тверднення відбувається ущільнення мікроструктури, яке забезпечується  $A_{Fm}$ - і  $A_{Ft}$ - фазами в масі гелеподібної фази C-S-H.

5. Дослідження впливу кількості модифікованої КПД-М2 у складі змішаних цементів на фізико-механічні властивості дрібнозернистих бетонів (з рухливістю 110...115 мм) показують, що за рахунок пластифікуючої дії КПД-М2 знижується водо-в'язуче відношення до 0,26 і пришвидшуються гідратація НЗМ з клінкер-фактором 0,75 і 0,50. Відзначено зростання кінетики наростання міцності, оскільки уже через 7 діб тверднення міцність при стиску ДБЗ із вмістом 25 і 50 мас. % КПД-М2 перевищує міцність ДБЗ на основі СЕМ І 42,5 R без модифікаторів. Аналіз ефективності комплексних модифікаторів при визначенні технологічних показників і дослідженні кінетики набору міцності дрібнозернистих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів дозволяє зробити висновок, що використання КПД-02 і КПД-03 у поєднанні з РСЕ, є більш економічно і технологічно вигідне порівняно із застосуванням КПД-М2 і НЗЦ після механо-хімічної активації, оскільки не затрачаються кошти на додатковий помел, а кількість органічних модифікаторів можна корегувати в складі ДБЗ відносно витрати в'язучого для забезпечення проектних показників бетону.

6. Реалізація принципів створення модифікованих бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів дозволяє отримати комплекс якісно нових показників, що забезпечують технологічний, технічний, економічний та екологічний ефекти. Клінкер-ефективні бетони на основі СЕМ IV/B 32,5R характеризуються підвищеною водонепроникністю (W10) та морозостійкістю (F150), що визначає збільшення довговічності конструкцій, зниження їх вартості на всіх етапах життєвого циклу і суттєвим зниженням питомої витрати клінкеру на одиницю міцності – 2,9 кг/(м<sup>3</sup>·МПа); CO<sub>2</sub>-інтенсивність клінкер-ефективних

бетонів складає  $2,5 \text{ кг CO}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$ . Підтверджено можливість одержання самоущільнювальних бетонів (Ц:П:Щ=1:1,27:1,69) на основі низькоемісійного цементу СЕМ IV/B 32,5 R з витратою  $525 \text{ кг/м}^3$  бетону при  $V/C=0,30$ . Відзначено високі показники міцності самоущільнювальних бетонів – через 2; 7 і 28 діб тверднення міцність при стиску становила 19,5; 44,6 і 76,4 МПа відповідно, що відповідає класу міцності С45/55. Питома витрата клінкеру на одиницю міцності –  $3,4 \text{ кг/}(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$ ; відповідно  $\text{CO}_2$  – інтенсивність самоущільнювального бетону складає  $2,9 \text{ кг CO}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{МПа})$ .

7. Експериментальними дослідженнями підтверджено, що при використанні цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 та комплексних добавок пластифікуюче-повітровтягувальної дії забезпечується висока пластичність та якість розчинових сумішей з мінімальним розшаруванням (0,6 %). Модифікована розчинова суміш проектної марки М100 з середньою густиною  $1820 \text{ кг/м}^3$ , зберігає необхідну марку за рухомістю (П8) і не розшаровується протягом 3,0 год з моменту її приготування. Ефект повітровтягування забезпечує збільшення об'єму розчинової суміші на 20 % порівняно з контрольним розчином аналогічного складу без добавки. Завдяки аерації затверділий розчин стає більш щільним, менше вбирає вологу, стійкіший до дії атмосферних опадів та багаторазових циклів заморожування та відтавання. Дослідженнями деформативних властивостей встановлено, що призмова міцність розчину (Ц:П=1:3) на основі ЦБР 300 становить 14,87 МПа, модуль пружності –  $17,1 \cdot 10^3 \text{ МПа}$  та коефіцієнт Пуассона – 0,19. Загальна пористість аерованого розчину складає 32,7 % (відкрита – 15,5%, закрита – 17,2%). Збільшення закритої пористості підвищує довговічність кладки за рахунок зменшення водопоглинання і підвищення морозостійкості.

8. Проведено випуск дослідної партії комбінованої пуцоланової добавки КПД в кількості 50 т на ТзОВ «Ферозіт». На ПрАТ «Івано-Франківськцемент» реалізовано випуск промислової партії низькоемісійного цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004 (цемент для мурування МС 22,5Х ДСТУ Б EN 413-1:2015) в кількості 600 т. При зведенні огорожувальних цегляних стін житлового будинку у м. Львові підприємством ТзОВ «ВЕСТБЕТОНБУД»

використано розчинові суміші для мурувальних робіт на основі низькоемісійного змішаного цементу ЦБР 300 (МС 22,5Х). На ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ» проведено бетонування фундаменту під час капітального ремонту спортивного майданчика у СЗШ №54 на вул. Хвильового, 16 у м. Львові, з використання модифікованих бетонів класу С30/35 на основі низькоемісійного змішаного цементу СЕМ IV/В 32,5 R, ефективність від впровадження розробки складає 144 грн на 1 м<sup>3</sup> бетону. Питомий економічний ефект при випуску СЕМ IV/В 32,5R і МС 22,5Х складає 166,00 і 379,00 грн/т порівняно з СЕМ I 42,5R і СЕМ II/В-М 32,5 R відповідно.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Айчин П.-К., Уилсон В., Миндесс С. Эволюция строительного бетона в Канаде – 50 лет опыта и современные вызовы // *Цемент и его применение*. 2019. № 2. С. 88–94.
2. Бабич Є. М., Кочкаръов Д. В., Філіпчук С.В. Основні положення розрахунку захисних фортифікаційних споруд // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. 2018. Вип. 36. С. 72-80.
3. Бабіч М., Рунова Р., Кріпка Л. Європейські стандарти на цемент: практика впровадження : метод. посіб. Харків : АВЦУ «Укрцемент», ПП «Юнісофт», 2016. 72 с.
4. Баженов Ю. М. Технология бетона (3-е изд) : уч. пособие для вузов. Москва : АВС, 2003. 499 с.
5. Баженов Ю. М., Воронин В. В., Алимов Л. А. та ін. Высококачественные самоуплотняющиеся бетоны с использованием отходов сжигания угля // *Вестник МГСУ*. 2017. № 12 (111, Т. 12). С. 1385–1391.
6. Баженов Ю. М., Федюк Р.С., Лесовик В.С. Обзор современных высокоэффективных бетонов // *Наукоемкие технологии и инновации* : эл. сб. докладов Междунар. науч.-практ. конф. 29 апреля 2019 г. Белгород, Россия, 2019. С. 45–49.
7. Бамбура А. Н., Шишкина А. А. Влияние коллоидных поверхностно-активных веществ на деформативные свойства мелкозернистых бетонов // *Наука та будівництво*. 2017. № 1. С. 14–18.
8. Барабаш І. В., Зубченко Н. А. Властивості бетонів на активованому композиційному в'язучому // *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури*. 2015. Вип. 1. С. 9–13.
9. Бондаренко О. П. Швидкотверднучі лужні шлакопортландцементи та бетони на їх основі : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.23.05. Київ, 2009. 21 с.

10. Борзяк О. С., Чепурна С. М. Гідратація портландцементу в присутності добавки високодисперсної крейди // *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. 2018. № 175. С. 110–117.
11. Бутт Ю. М. Технология цемента и других вяжущих материалов : учеб. пособие для вузов. Москва : Стройиздат, 1976. 407 с.
12. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества : учебник, 3-е изд., перераб. и доп., репринтное воспроизведение издания 1979 г. Москва : ЭКОЛИТ, 2011. 480 с.
13. Гев'юк І. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць*. 2015. Вип. 31. С. 61–67.
14. Гев'юк І. М. Мультимодальні композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та модифіковані бетони на їх основі: автореф. дис. канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2018. 21 с.
15. Глуховский В. Д., Рунова Р. Ф., Максунев С. Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. К.: Вища школа, 1991. 243 с.
16. Гоц В. І. Ефективні будівельні матеріали та вироби на основі активованих паливних зол і шлаків : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : 05.23.05. Київ, 2009. 38 с.
17. Гоц В. І., Ковальчук О. Ю., Говдун Я. О. Вплив мінеральних добавок на сульфатостійкість портландцементу // *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. 2019. № 183. С. 71–80.
18. Гоц В. І., Ластівка О. В. Фізико-механічні властивості шлаколужного цементу та бетону на його основі з використанням відходу флотації золотовмісної руди // *Вісник ОДАБА*. 2016. Вип. 63. С. 48–53.
19. Гоц В. І., Павлюк В. В., Шилук П. С. Бетони і будівельні розчини : підручник, вид. 2-ге, допов. і перероб. Київ : Основа, 2016. 567 с.
20. Гуняк О. М. Високоміцні бетони транспортного призначення з підвищеною довговічністю : авт. канд. техн. наук: 05.23.05. Львів, 2019. 25 с.

21. Дворкін Л. Й. Проектування складів бетонів (Методи, приклади, вправи) : навчальний посібник. Київ : Видавничий дім «Кондор», 2018. 616 с.
22. Дворкін Л. Й., Житковський В. В., Марчук В. В., Степасюк Ю. О., Скрипник М. М. Ефективні технології бетонів та розчинів із застосуванням техногенної сировини : монографія. Рівне : НУВГП, 2017. 424 с.
23. Дворкін Л. Й., Лаповська С. Д. Будівельне матеріалознавство : підручник. Київ : Видавничий дім «Кондор», 2017. 472 с.
24. Дворкін Л. Й., Марчук В. В. Композиційні цементы низької водопотреби і бетони на їх основі // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. 2015. Вип. 31. С. 59–67.
25. ДСТУ Б EN 197-1:2015 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2011, IDT). [Чинний від 01.07.2016]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіон України, 2016.
26. ДСТУ Б EN 413-1:2015 Цемент для мурування. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності (EN 413-1:2011, IDT). [Чинний від 01.07.2016]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіон України, 2016.
27. ДСТУ Б В.2.7–124–2004. Цемент для будівельних розчинів. Технічні умови. [Чинний від 01.04.2005]. Вид. офіц. Київ : ДЕРЖБУД України, 2005.
28. ДСТУ Б В.2.7–46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. [Чинний від 01.09.2011]. Вид. офіц. Київ : Мінрегіонбуд України, 2011.
29. Житковський В. В. Підвищення ефективності протиморозних добавок до бетону за рахунок комплексу із суперпластифікатором // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. 2015. Вип. 31. С. 183–190.
30. Зв'язуюче: пат. 116303 Україна. № а201610807; заявл. 27.10.2016; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4. 3 с.
31. Іващишин Г. С. Фізико-механічні властивості низькоемісійних багатокомпонентних цементів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва*. 2018. № 888. С. 59–64.

32. Каприелов С. С., Батраков В. Г., Шейнфельд А. В. Способ приготовления водной суспензии микрокремнезема: патент на изобретение, Россия. С04В 35/14, С04В 24/22. опубл. 1997. 7 с.
33. Каприелов С. С., Шейнфельд А. В. Некоторые особенности механизма действия органо–минеральных модификаторов на цементные системы // *Сейсмостойкое строительство. Безопасность сооружений*. 2017. № 1. С. 40–46.
34. Каприелов С. С., Шейнфельд А. В. Влияние состава органоминеральных модификаторов бетона серии “МБ” на их эффективность // *Бетон и железобетон*. 2001. № 5. С. 11–15.
35. Кіракевич І. І. Суперпластифіковані цементуючі системи для самоущільнювальних бетонів з швидким наростанням міцності : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2012. 21 с.
36. Ковальський В. П., Сідлак О. С. Використання золи–виносу ТЕС у будівельних матеріалах // *Вісник Сумського національного аграрного університету: Серія «Будівництво»*. 2014. Вип. 10 (18). С. 44–47.
37. Концепція реалізації державної політики у сфері зміни клімату на період до 2030 року : Розпорядження Каб. Мін. України від 07.12.2016 № 932–р.
38. Кривенко П. В., Пушкарева Е. К., Гоц В. И., Ковальчук Г. Ю. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков : монография. Киев : ООО «Экспресс–Полиграф», 2012. 258 с.
39. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Барановський В. Б. та ін. Будівельне матеріалознавство : підручник. Київ : Видавництво Ліра–К, 2012. 624 с.
40. Кривенко П. В., Рунова Р. Ф., Саницкий М. А., Руденко И. И. Щелочные цементы : монография. Киев : Основа, 2015. 448 с.
41. Кропивницька Т. П. Пластифіковані цементи та будівельні мурувальні розчини на їх основі : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2011. 23 с.
42. Кропивницька Т. П., Івацішин Г. С., Семенів Р. М. Низькоемісійні багатокомпонентні цементи в технології будівельних розчинів // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2017. Вип. 68. – С. 70–75.

43. Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва*. 2013. № 755. С. 214–220.
44. Марущак У. Д. Наномодифіковані надшвидкотверднучі цементуючі системи та високофункціональні бетони на їх основі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2019. 39 с.
45. Марчук В. В. Ефективні бетони та розчини на основі золівмісних композиційних цементів з добавками поліфункціональних модифікаторів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.23.05. Рівне, 2014. 21 с.
46. Овчаренко Г. И. Новый принцип получения высокоморозостойких бетонов // *Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона*. 2018. № 9. С. 245–248.
47. Овчаренко Г. И., Свиридов В. Л. Цеолиты в строительных материалах : учебное пособие. Барнаул : АлтГТУ, 1995. 102 с.
48. Овчаренко Д. Стан та перспективи розвитку будівельної галузі України // *Траектория науки*. 2015. № 1. С. 2.9–2.20.
49. Пашенко А. А., Мясников А.А., Мясникова Е. А. и др. Физическая химия силикатов : учебник для вузов. Москва : Высш. шк., 1986. 368 с.
50. Пашенко А. А., Мясникова Е.А., Саницкий М.А. и др. Теория цемента : монография. Киев : Будівельник, 1991. 169 с.
51. Позняк О. Р., Луцюк І. В., Якимечко Я. Б., Мельник В. М. Перспективи виробництва теплоізоляційного ніздрюватого бетону на основі композиційних в'язучих // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Теорія і практика будівництва*. 2019. № 912. С. 146–153.
52. Приймаченко А. С. Високоміцні сульфатостійкі бетони, модифіковані алюмосилікатними добавками : дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : 05.23.05. Київ, 2017. 147 с.



53. Пушкарьова К. К., Зайченко М. М., Плугін А. А. та інші. Енергоресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини та композиційні будівельні матеріали на їх основі : монографія. Київ : Задруга, 2014. 272 с.
54. Рунова Р. Ф., Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Носовський Ю. Л. В'язучі речовини : підручник. Київ : Основа, 2012. 448 с.
55. Русин Б. Г. Високофункціональні бетони на основі портландцементів, модифікованих ультрадисперсними мінеральними добавками : дис. канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2014. 153 с.
56. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Швидкотверднучі цементи з добавкою вапняку // *Будівельні матеріали та вироби*. 2019. № 1–2 (100). С. 18–23.
57. Саницький М. А., Соболев Х. С., Марків Т. Є. Модифіковані композиційні цементи : навч. посіб. Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2010. с. 132.
58. Саницький М. А., Соболев Х. С., Позняк О. Р. Бетони нового покоління та енергоощадні технології будівництва // *Вісник Львівського територіального відділення Академії будівництва України*. 2010. № 5/10. С. 164–171.
59. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Русин Б. Г. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості // *Будівельні матеріали та вироби*. 2017. № 5-6 (96). С. 18–21.
60. Семенів Р. М. Модифікування керамічної цегли та будівельного розчину зовнішніх стін будівель та споруд для підвищення їх експлуатаційної надійності : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2019. 23 с.
61. Сердюк В. Р., Сідлак О. С. Сучасні підходи по застосуванню методів активації золи виносу ТЕС для використання в промисловості будівельних матеріалів // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2015. № 60. С. 259–265.
62. Соболев Х. С. Модифіковані композиційні цементи з додатками поліфункціональної дії : автореф. дис. на здобуття ступеня д-ра техн. наук : 05.17.11. Львів, 2006. 31 с.

63. Соболь Х. С., Марків Т. Є., Петровська Н. І., Гуняк О. М. Активність полідисперсних мінеральних компонентів та їх роль у формуванні структури та міцності цементів // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: Теорія і практика будівництва. 2019. № 912. С. 175–182.
64. Соболь Х. С., Петровська Н. І., Терлига В. С., Ковальчук М. Б. Переваги застосування цеолітових туфів Сокирницького родовища у виробництві сучасних тампонажних матеріалів // *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2014. № 10. С. 4–9.
65. Сокольников В. Ю. Композиційні цементы з силікатними добавками різної структури : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.11. Київ, 2019. – 23 с.
66. Солодкий С. Й. Трещиностійкість бетонів на модифікованих цементах : монографія. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2008. 144 с.
67. Солодкий С. Й., Думич І. Ю., Турба Ю. В. Ефективність дорожніх основ під бетонні покриття із матеріалів, укріплених цементом // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: Теорія і практика будівництва. 2019. № 912. С. 183–186.
68. Стечишин М. С. Самоущільнювальні бетони, армовані дисперсними волокнами : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 2016. 20 с.
69. Стечишин М. С., Саницький М. А., Позняк О. Р., Бігун Г. Г. Фіброармовані самоущільнювальні бетони з високим вмістом золи виносення // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: Теорія і практика будівництва. 2015. № 823. С. 308–314.
70. Тимашев В. В., Колбасов В. М. Свойства цементов с карбонатными добавками // *Цемент*. 1981. № 10. С. 10–12.
71. Токарчук В. В., Сокольников В. Ю., Свідерський В. А. Особливості тверднення композиційних цементів з силікатними добавками різного походження // *Східно-європейський журнал передових технологій*. 2015. № 3/11 (75). С. 9–14.

72. Толмачов С. М. Дослідження сумісності суперпластифікаторів і цементів // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. 2015. Вип. 31. С. 176–182.
73. Урханова Л. А., Розина В. Е. Высокопрочный бетон с использованием золы-уноса и микрокремнезема // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2011. № 10 (57). С. 97–100.
74. Ушеров–Маршак А. В., Кабусь А. В. Функциональная совместимость в системе «Цемент–добавка» и возможности ее количественной оценки // *Инновации в бетоневедении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров* : сборник статей. 9–10 июня 2016 г. Минск, Беларусь, 2016. С. 16–21.
75. Ушеров–Маршак О. В., Кабусь О. В. Функціональна сумісність компонентів – фактор розвитку сучасного бетону (на прикладі добавок до бетону) // *Наука та будівництво*. 2018. № 1. С. 27–33.
76. Фаликман В. Р. Поликарбоксилатные гиперпластификаторы: вчера, сегодня, завтра // *Популярное бетоневедение*. 2009. № 2 (28). С. 86–90.
77. Хаба П. М. Лужноактивовані композиційні малогіпсові золомісні цементы та бетони на їх основі : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : 05.23.05. Львів, 1998. 21 с.
78. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Котів М. В., Чекайло М. В. Ефективність використання низькоенергоємних цементів для будівельних розчинів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва*. 2017. № 877. С. 121–125.
79. Шейніч Л. О., Іонов Д. С., Сопов В. П. Особливості процесів структуроутворення цементного каменю, модифікованого комплексно органічно–мінеральною добавкою // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2013. Вип. 52. С. 308–314.
80. Шнайдер М. Цементная промышленность на пути к «низкоуглеродному» будущему // *Цемент и его применение*. 2019. № 3. С. 52–61.

81. Шпынова Л. Г., Чих В. И., Саницкий М. А., Соболев Х. С., Мельник С. К. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня : монография. Львов : Вища школа, 1981. 160 с.
82. Якимечко Я. Б., Семененко Р. І., Чеканський Б. Б. Композиційні в'язучі та теплоізоляційні бетони на їх основі // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2015. № 812. С. 115–120.
83. Activity Report 2017 : Report. CEMBUREAU, 2018. 48 p.
84. Aïtcin P. C. Supplementary cementitious materials and blended cements // *Science and Technology of Concrete Admixtures*. 2016. P. 53–73.
85. Aïtcin P. C. The Influence of the Water/Cement Ratio on the Sustainability of Concrete // *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 2019. Vol. 5. P. 807-826.
86. Andrew R. M. Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production // *Earth Syst. Sci. Data*. 2018. № 10. P. 195–217.
87. Bazhenov Y., Alimov L., Voronin V. Concrete composites of double structure formation // *Theoretical Foundation of Civil Engineering : RSP 2017 – XXVI R-S-P Seminar 2017, Warsaw, Poland, August 21-25, 2017*. Warsaw, 2017. Vol. 117. P. 00015.
88. Bazhenov Y., Kozlova I., Nechaev K., Kryuchkova A. The use of finely ground slag in portland cement with mineral additives // *Topical Problems of Architecture, Civil Engineering and Environmental Economics : E3S Web of Conferences, Moscow, Russia, December 3-5, 2018*. Moscow, 2019. Vol. 91. P. 02044.
89. Bentz D. P., Aïtcin P.-C. The Hidden Meaning of Water- Cement Ratio // *Concrete International*. 2008. Vol. 30(5). P. 51-54.
90. Bentz D. P., Dura'n-Herrera A., Galvez-Moreno D. Comparison of ASTM C311 Strength Activity Index Testing versus Testing Based on Constant Volumetric Proportions // *Journal of ASTM International*. 2012. № 9 (1). P. 1–7.
91. Bentz D. P., Stutzman P.I., Zunino F. Low-Temperature Curing Strength Enhancement in Cement-Based Materials Containing Limestone Powder. *Materials and Structures*. 2017. №50. P. 177.

92. Binici H. The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP) // *Powder Technology*. 2007. P. 140–147.
93. Blikharskyy Z., Solodkyy S., Pozniak O., Markiv T. Effect of Natural Zeolite and Air-Entraining Agent on the Properties of High Strength Concretes // *Barometr Regionalny. Analizy i prognozy*. 2015. №2/13. P. 137–138.
94. Cement Sustainability Initiative : Report. CEMBUREAU, 2018. 66 p.
95. Chen J. J., Li L. G., Ng P. L., Kwan A. K. H. Effects of superfine zeolite on strength, flowability and cohesiveness of cementitious paste // *Cement and concrete composites*. 2017. № 83. P. 101–110.
96. Chłędzyński S. Garbacik A. Cementy wieloskładnikowe w budownictwie: monografia. Kraków : Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2008. 125 p.
97. Chłędzyński S., Garbacik A. Właściwości cementów wieloskładnikowych CEM V z dużą ilością dodatków mineralnych // *Bud., Tech., Arch.* 2007. № 2. P. 60–64.
98. Chung S. Y., Elrahman M. A., Sikora P., Rucinska T., Horszczaruk E., Stephan D. Evaluation of the Effects of Crushed and Expanded Waste Glass Aggregates on the Material Properties of Lightweight Concrete Using Image-Based Approaches // *Materials (Basel)*. 2017. № 10 (12). P. 1354.
99. De Weerd K. Separate grinding versus intergrinding // SINTEF REPORT. 2007. 30 p.
100. De Weerd K., Kjellsen K.O., Sellevold E., Justnes H. Synergy between Fly Ash and Limestone Powder in Ternary Cements // *Cement and Concrete Composites*. 2011. Vol. 33, 1. P. 30–38.
101. Deja J., Kołodziej Ł. Cementy i betony dla budownictwa przyszłości – Cements and concretes for the construction of the future. *Innowacyjne wyzwania techniki budowlanej* / red. Lech Czarnecki. Warszawa, 2017. P. 503–526.
102. EN 196 – 6: 2018. Methods of testing cement – part 6: Determination of fineness. Official Publication : Comite Europeen de Normalisation. 2018. P. 8.

103. Gerd B., Zajac M., Skocek J., Haha B. M. Development of composite cements characterized by low environmental footprint // *Jornal of Cleaner Production*. 2019. № 226. P. 503–514.
104. Giergiczny Z. Fly ash and slag // *Cement and Concrete Research*. 2019. №124. 105826 p.
105. Giergiczny Z. Nowe cementy i technologie wytwarzania spoiw alternatywnych. *VIII Międzynarodowa Konferencja DNI BETONU: materiały konferencyjne*, Wisła, Polska, 13-15 października 2012 r. Wisła, 2012. P. 1–14.
106. Giergiczny Z., Szybalski M. Nowelizacja normy EN 197–1 – trójskładnikowe cementy powszechnego użytku o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego. *Materiały budowlane*. 2014. №11. P. 3–5.
107. Gołaszewski J. Technologia betonu samozagęszczalnego a betonu zagęszczanego w sposób tradycyjny // *Przegląd budowlany*. 2019. №6. P. 28–36.
108. Gucluer K., Gunaydin O., Unal O., Bilen S. Use of Natural Zeolite with Fly Ash In Conventional Concrete Production // *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*. 2016. № 3 (2). P. 4119–4122.
109. Guo Y., Zhang T., Wei J. Evaluating the distance between particles in fresh cement paste based on the yield stress and particle size // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 142. P. 109–116.
110. Innovation in the cement industry : CEMBUREAU, 2017. 30 p.
111. Ivashchyshyn H., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Rusyn B. Study of low-emission multi-component cements with a high content of supplementary cementitious materials // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 4, № 6 (100). P. 39–47.
112. Janotka I., Martauz P., Bačuvčík M., Václavík V. Fundamental properties of industrial hybrid cement important for application in concrete // *Compressive Strength of Concrete, ed. by P. V. Kryvenko, IntechOpen*. 2019. 25 p.
113. Janotka I. and oth. Využitie ekocementov CEM V/ (A, B) druhu podľa EN 197–1 v konštrukčnom betóne. 2012. 154 p.

114. Kovac M., Sicakova A., Spak M. Testing the Supplementary Cementitious Material Based on GGBFS and Zeolite for Prediction of the Activity Index // *Proceedings of Environment, Green Technology, and Engineering International Conference*. 2018. №2 (20). 1287 p.
115. Krivenko P., Gots V., Petropavlovskiy O., Rudenko I., Konstantynovskiy O., Kovalchuk A. Development of solutions concerning regulation of proper deformations in alkali-activated cements // *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*. – 2019. № 5(6). P. 24–32.
116. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. Alkali–Sulfate Activated Blended Portland Cements // *Solid State Phenomena*. 2018. № 276. P. 9–14.
117. Krivenko P., Petropavlovskiy, O., Kovalchuk, O. A. Comparative study on the influence of metakaolin and kaolin additives on properties and structure of the alkali activated slag cement and concrete. *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. №1 (6–91). P. 33–39.
118. Kropyvnytska T., Rucinska T., Ivashchyshyn H., Kotiv R. Development of eco-efficient composite cements with high early strength // *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020. Vol. 47 : Proceedings of CEE 2019. Advances in resource-saving technologies and materials in civil and environmental engineering. P. 211–218.
119. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Geviuk I. Properties of Portland-composite cements with zeolite tuff // *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury*. 2018. № 3. P. 25–34.
120. Kropyvnytska T., Semeniv R., Ivashchyshyn H. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 116 : 6th International scientific conference "Reliability and durability of railway transport engineering structures and buildings" (Transbud-2017), Kharkiv, Ukraine, April 19–21, 2017.
121. Kryvenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Decorative multi-component alkali activated cements for restoration and finishing works // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 897. P. 45–48.

122. Kucherenko A. A., Kas'yanov A. L. The grade of concrete in early stages. Electromagnetic version // *Journal of Advanced Research in natural science*. 2017. №1. P. 37–41.
123. Kumar P. R., Reddy C. S., Baig M. S. Zmiany wytrzymałości na ściskanie betonu, w którym część cementu zastąpiono dodatkami mineralnymi // *Cement, wapno, beton*. 2014. № 1. P. 8–16.
124. Kuterassinska J., Krol A. New types of low-carbon cements with reduced Portland clinker content as a result of ecological actions of cement industry towards sustainable development // *Economic and Environment Studies*. 2016. №.16. P. 403–419.
125. Liu S., Yan P. Effect of Limestone Powder on Microstructure of Concrete // *Journal of Wuhan University of Techn.-Mater. Sci.* 2010. № (2). P. 328–331.
126. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton D. Supplementary cementitious materials // *Cement and Concrete Research*. 2011. №41. P. 1244–1256.
127. Ludwig H.–M. Future cements and their properties // *Cement International. Verlag Bau+Technik GmbH*. 2012. № 4. P. 81–89.
128. Makhloufi Z., Kadri E. H., Bouhicha M., Benaissa A. Resistans of limestone mortars with quaternary binders to sulfuric acid solution. *Construction and Building Materials*. 2012. №26. P. 497–504.
129. Malolepszy J., Stepień P. The Influence of Gaize Addition on Sulphate Corrosion of CEM II/A and CEM II/B Cements // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 108. P. 270–276.
130. Markiv T., Sobol, Kh., Franus M., Franus W. Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2016. №16. P. 554–562.
131. Marushchak U., Sanytsky M., Pozniak O., Mazurak O. Peculiarities of Nanomodified Portland Systems Structure Formation // *Chemistry & Chemical Technology*. 2019. № 4. P. 510–517.
132. Miller S. A., John V. M., Pacca S. A., Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 // *Cement and Concrete Research*. 2018. № 114. P. 115–124.



133. Muller M., Ludvig H-M., Haha M. B, Zajac M. Optimization of multi-component cements containing cement clinker, slag, fly ash, limestone. *IBAUSIL: 19th Internationale Baustofftagung* : 16-18 September 2015. Weimar, German, 2015. P. 449–456.
134. Oleskow M. The influence of particle size of granulated blast furnace slag on the hydration of slag Portland cement and its properties // *Cement and its application*. 2018. №6. P. 86–92.
135. Ömürden Genç. Energy-Efficient Technologies in Cement Grinding // *High Performance Concrete Technology and Applications*. 2016. P. 115–139.
136. Palm S., Wolter A. Strength development of multi-composite cements with optimized void filling // *Cement International*. 2012. № 1. P. 63–67.
137. Pawluk J., Zajd P. Znaczenie technologii przemiału w rozwoju wytrzymałości cementu hutniczego CEM III/A // *Cement Wapno Beton*. 2017. №2 (22/84). P. 138–144.
138. Pawluk T. Adamczyk Z., Paprotny W. Laserowy analizator uziarnienia // *Cement, wapno, beton*. 2000. № 4. P. 143–145.
139. Prokopski G., Marchuk V., Huts A. The effect of using granite dust as a component of concrete mixture // *Case Studies in Construction Materials*. 2020. Vol. 13. P. e00349-1–e00349-7.
140. Sabet F. A., Libre N. A., Shekarchi M. Mechanical and durability properties of self consolidating high performance concrete incorporating natural zeolite, silica fume and fly ash // *Construction and Building Materials*. 2013. № 44. P. 175–184.
141. Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kruts T., Horpynko O., Geviuk I. Design of rapid hardening quaternary zeolite-containing Portland-composite cements // *Key Engineering Materials*. 2018. № 761. P. 193–196.
142. Savchuk Y., Plugin A., Lyuty L., Pluhin O., Borziak O. Study of influence of the alkaline component on the physico-mechanical properties of the low clinker and clinkerless waterproof compositions // *7th International Scientific Conference "Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings"*. 2018. № 230. Article ID 03018.

143. Schnejder M. Technology developments in the cement industry // *Cement International*. 2015. № 1. P. 2–12.
144. Scrivener K. L., John V. M., Gartner E. M. et al. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*. 2018. Vol. 114. P. 2-26.
145. Shamshad A., Mohammad Sh., Sirajuddin A. Use of Ultrafine Slag in High Strength Concrete // *International Journal of Science and Research*. 2016. № 5/10. P. 1341–1344.
146. Shiju J., Snellings R., Cizera Ö. Activation of Portland cement blended with high volume of fly ash using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Cement and Concrete Composites*. 2019. № 104. P. 103417.
147. Sicakova A., Spak M., Kozlovska M., Kovac M. Long-Term Properties of Cement-Based Composites Incorporating Natural Zeolite as a Feature of Progressive Building Material // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017. № 2017. Article ID 7139481.
148. Smrčková E., Bačuvčík M., Janotka I. Basic characteristics of green cements of CEM V/A and V/B kind // *Advanced Materials Research*. 2014. № 897. P. 196–199.
149. Snellings R. Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials // *RILEM Technical Letters*. 2016. Vol. 1. P. 50–55.
150. Snellings R., Mertens G., Cizer Ö., Elsen J. Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X–ray powder diffraction // *Cement and Concrete Research*. 2010. Vol. 40. P. 1704–1713.
151. Snellings R., Mertens G., Elsen J. Supplementary Cementitious Materials // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2012. Vol. 74. P. 211–278.
152. Sobol K., Markiv T., Hunyak O. Effect of mineral additives on structure and properties of concrete for pavements // *SSP – Journal of Civil Engineering*. 2017. Vol. 12 (2). P. 95–100.
153. Solodkyy S., Kahanov V., Hornikovska I., Turba Y. A study of fracture toughness of heavyweight concrete and foam concrete reinforced by polypropylene fibre

for road construction // *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. №4/5 (76). P. 40–46.

154. Solodkyy S., Markiv T., Sobol K., Hunyak O. Fracture properties of high-strength concrete obtained by direct modification of structure // *6th International Scientific Conference “Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings”*. 2017. № 116. Article ID 01016.

155. Sroda B. Potencjal przemysłu cementowego w redukcji emisji CO<sub>2</sub> // *Budownictwo, technologie, architektura*. 2017. № 3/79. P. 72–74.

156. Taylor H. F. W. *Cement Chemistry* : 2<sup>nd</sup> edition. Thomas Telford Publishing, 1997. 459 p.

157. *Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry* // Report. International Energy Agency and Cement Sustainability Initiative, 2018. 66 p.

158. *The role of cement in the 2050 low carbon economy* : CEMBUREAU, 2013. 64 p.

159. Tkaczewska E. Metody badan aktywnosci pucolanowej dodatków mineralnych // *Materialy ceramiczne*. 2011. № 63 (3). P. 536–541.

160. Usherov-Marshak A. V., Kabus A.V. Functional kinetic analysis of the effect of admixtures on cement hardening // *Inorganic Materials*. 2016. №52 (4). P. 479–484.

161. Varma M. B. Effect of change in water cement ratio on wet density, dry density, workability and compressive strength of M–20 grade concrete // *International Journal of Engineering Research*. 2015. Vol. 5 (10). P. 43–59.

# ДОДАТКИ

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ*****Статті у наукових фахових виданнях України***

1. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Котів М. В., Чекайло М. В. Ефективність використання низькоенергоємних цементів для будівельних розчинів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва.* 2017. № 877. С. 121–125. ISSN 2520-2332.
2. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Русин Б. Г. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості // *Будівельні матеріали та виробу.* 2017. № 5-6 (96). С. 18–21. ISSN 2413-9890.
3. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Семенів Р. М. Низькоемісійні багатокомпонентні цементні в технології будівельних розчинів // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури.* 2017. Вип. 68. – С. 70–75. ISSN 2415-377X.
4. Іващишин Г. С. Фізико-механічні властивості низькоемісійних багатокомпонентних цементів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Теорія і практика будівництва.* 2018. № 888. С. 59–64. ISSN 2520-2332.

***Стаття у науковому періодичному виданні, що включене до міжнародних наукометричних баз***

5. Ivashchyshyn H., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Rusyn B. Study of low-emission multi-component cements with a high content of supplementary cementitious materials // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2019. Vol. 4, № 6 (100). P. 39–47. ISSN 1729-3774 (DOI:10.15587/1729-4061.2019.175472). Scopus.

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

6. Ivashchyshyn H., Kropyvnytska T., Kotiv R. Production engineering and properties of low-energy masonry cement // *7th International academic conference «GAC-2016».* 24-26 November 2016. Lviv, 2016. P.141–142.

7. Кропивницька Т. П., Котів Р. М., Іващишин Г. С. Малоенерговмісні багатокomпонентні цементи для будівельних розчинів // *Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві* : матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф. 17-18 листопада 2016 р. Одеса, 2016. С. 87–88.
8. Kropyvnytska T., Semeniv R., Ivashchyshyn H. Increase of brick masonry durability for external walls of buildings and structures // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 116 : 6th International scientific conference "*Reliability and durability of railway transport engineering structures and buildings*" (Transbud-2017), Kharkiv, Ukraine, April 19–21, 2017. ISSN 2261-236X (DOI: 10.1051/matecconf/201711601007). Scopus.
9. Кропивницька Т. П., Іващишин Г. С., Русин Б. Г., Котів Р. М. Сучасні низькоемісійні композиційні цементи // *Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві* : матеріали VII Міжнар. наук.-практ. конф. 17-18 травня 2018 р. Одеса, 2018. С. 172–174.
10. Ivashchyshyn H., Semeniv R. Multicomponent cements for masonry mortars in the low carbon economy // *World sustainable energy days* : international conference, 28 February – 2 March 2018. Wels, Austria, 2018. P. 1–7.
11. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Kotiv R., Ivashchyshyn H. Performance of low-carbon composite cements containing granulated blast furnace slag, zeolite and limestone // *20th Internationale Baustofftagung. Bundesrepublik Deutschland*. 12-14 September 2018. Weimar, German, 2018. Band 2. P. 451–459.
12. Kropyvnytska T., Kotiv R., Ivashchyshyn H. Nano-modified composite cements for mortars // *Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*. 30 October – 2 November 2018. Beijing, China, 2018. P. 403–416.
13. Ivashchyshyn H., Kropyvnytska T., Kirakevych I. Low-carbon blended cement with high content of supplementary cementitious materials // VIII Міжнародний молодіжний науковий форум "*Litteris et Artibus*" & 13-та Міжнародна конференція "*Молоді вчені до викликів сучасної технології*" : матеріали. 22-24 листопада 2018. Львів, 2018. С. 105–106.

14. Ivashchyshyn H., Horpynchenko O. Economic and environmental benefits of low-energy blended cements // *World sustainable energy days* : international conference, 27 February – 1 March 2019. Wels, Austria, 2019. P. 1–6.

15. Ivashchyshyn H., Rusyn B. Economic and environmental aspects of using low-carbon multicomponent cements // *Sustainability, economics and safety* : proceedings of the international seminar. 11-12 April 2019. Szczecin, Poland, 2019. P.45.

16. Шістка М., Іващишин Г., Кропивницька Т. П. Вплив цементозаміщуючих матеріалів на міцнісні властивості низькоемісійних цементів // *Фізичні процеси в енергетиці, екології та будівництві* : тези II Всеукр. наук.-практ. конф. здобувачів вищої освіти і молодих вчених. 11-12 квітня 2019 р. Одеса, 2017. С. 37–38.

17. Кropyvnytska T., Rucinska T., Ivashchyshyn H., Kotiv R. Development of eco-efficient composite cements with high early strength // *Lecture Notes in Civil Engineering. 2020. Vol. 47* : Proceedings of CEE 2019. Advances in resource-saving technologies and materials in civil and environmental engineering. P. 211–218. ISSN 2366-2557 (DOI: 10.1007/978-3-030-27011-7\_27). Scopus.

18. Іващишин Г. С., Русин Б. Г., Кіракевич І. І., Кілочко Н. Я. Вплив цементозаміщуючих матеріалів на міцність низькоемісійних цементів // *Теорія і методи будівельного матеріалознавства*: матеріали V Міжнар. наук.-практ. конф. 4-5 жовтня 2019 р. Харків, 2019. С. 4–6.

19. Саницький М. А., Іващишин Г. С., Русин Б. Г. Оптимізація складу багатокомпонентних цементів з високим вмістом цементозаміщуючих мінеральних добавок // *Моделювання та оптимізація будівельних композитів* : матеріали міжнародного семінару. 21-22 листопада 2019 р. Одеса 2019. С. 159–161.

### **Патент**

20. Зв'язуюче: пат. 116303 Україна. № а201610807; заявл. 27.10.2016; опубл. 26.02.2018, Бюл. №4. 3 с. (Патент на винахід).

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор з виробництва

ТзОВ «Ферозіт»

к.т.н. Терлига С. Ю.

“ ” 2019 р.



### А К Т

про випуск дослідної партії комплексної пуцоланової добавки на основі цементозаміщуючих матеріалів з пуцоланічними властивостями

Нами, представниками ТзОВ «Ферозіт» технічним директором Хітою С.І., начальником дослідно-технологічної лабораторії СБС Басалигою В.М., головним технологом СБС к.т.н. Мельником А.Я. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П., аспірантом Іващишин Г.С. складено даний акт в тому, що в травні 2019 р. на ТзОВ «Ферозіт» проведено випуск дослідної партії комплексної пуцоланової добавки (КПД) на основі цементозаміщуючих матеріалів з пуцоланічними властивостями згідно з ДСТУ Б В.2.7-128:2006 в кількості 50 тонн.

Для виготовлення пуцоланової добавки використано золу-винесення (60 %) Бурштинської ТЕС, цеолітовий туф (30 %) Сокирницького родовища та мікрокремнезем (10 %) торгової марки Elkem Microsilica Grade 940-U. Для визначення хімічного складу активних мінеральних добавок використовувався рентгено-флуоресцентний спектрометр типу ARL 9800 XP. Хімічний склад мінеральних добавок наведений в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад мінеральних добавок

Мінеральні добавки	Вміст оксидів, мас.%							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Зола-винесення	2,23	55,18	24,21	12,17	2,01	2,57	0,61	1,02
Цеолітовий туф	1,63	76,92	12,95	3,95	0,18	3,68	0,53	0,16
Мікрокремнезем	0,85	94,70	0,38	2,25	0,74	-	-	-

Фізико-механічні випробування виготовленої комплексної пуцоланової добавки проведено згідно з ДСТУ Б В.2.7-100: 2000 (табл. 2). Показники пуцоланової активності КПД визначено згідно з EN 450-1: 2009 як відношення



(%) міцності на стиск цементних призм, виготовлених з 75 мас. % СЕМ І і 25 мас. % КПД, до міцності на стиск цементних призм, виготовлених з 100 мас. % СЕМ І, при порівнянні в однаковому віці.

Таблиця 2

## Фізико-механічні характеристики комплексної пуцоланової добавки

Основні показники	Вимоги стандарту ДСТУ Б В.2.7-128:2006	Значення
Тонина помелу за питомою, $S_{\text{пит}}$ , $\text{м}^2/\text{кг}$	-	1150
Тонина помелу $A_{008}$ , мас. %	< 12,0	1,1
Терміни тужавіння, діб: - кінець	$\leq 7$	2
Водостійкість виготовленого зразка при витримуванні у воді впродовж не менше 3 діб	Збереження чіткості країв	Збережено чіткість країв
Значення критерію Стьюдента	$\geq 2,07$	30,0
Пуцоланова активність*, % - 28 діб - 90 діб	$\geq 75,0^*$ $\geq 85,0^*$	111 135
Водовідділення, $K_{\text{об}}$ , %	-	6,4

\* - EN 450-1:2009

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даної комплексної пуцоланової добавки вимогам ДСТУ Б В.2.7-128:2006 «Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови. Зміна № 1».

Представники ТЗОВ «Ферозіт»:

Технічний директор

Хіта С. І.

Головний технолог СБС

к.т.н. Мельник А. Я.

Начальник ДТЛ СБС

Басалига В.М.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»:

д.т.н., професор

Саницький М. А.

к.т.н., доцент

Кропивницька Т. П.

Аспірант

Іващишин Г. С.

## Додаток В



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор з виробництва  
ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ»

Семак П. М.

“13” 07 2019 р.

## А К Т

про впровадження результатів дисертаційної роботи  
на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
Іващишин Ганни Степанівни

Нами, представниками ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ» директором Семаком П. М., начальником будівельної дільниці Кулай Т.І. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П., аспірантом Іващишин Г.С. складено даний акт про те, що в період з 10 червня по 8 липня 2019 р. проведено випробування модифікованих бетонних сумішей на основі низькоемісійного змішаного цементу з проектною міцністю при стиску 45,8-52,4 МПа (клас бетону С30/35) для бетонування спортивного майданчика під час будівництва об’єкту: «Капітальний ремонт спортивного майданчика у СЗШ №54 на вул. Хвильового, 16 у м. Львові», підприємством ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ». При цьому було вирішено ряд технологічних завдань, а саме забезпечення легкоукладальності та однорідності бетонних сумішей, седиментаційної стійкості, корозійної стійкості, міцності бетону при стиску.

Загальний об’єм виготовленого бетону – 100 м<sup>3</sup>. Для одержання модифікованого бетону на основі низькоемісійних змішаних цементів для влаштування основи під спортивний майданчик застосовували ПЦ І-500Р-Н ПрАТ «Івано-Франківськцемент» (200 кг/м<sup>3</sup> бетонної суміші), комплексну пуцоланову добавку (200 кг/м<sup>3</sup> бетонної суміші), що була виготовлена на ТзОВ «Ферозіт», пісок Миколаївського родовища (Mк=1,3), щебінь Віровського родовища фракції 5-20 (В:П:Щ=1:1,4:2,6). З метою забезпечення марки за рухомістю Р4 модифікованих бетонів до їх складу вводили суперпластифікатор ViscoCrete (1,0 %). Результати випробувань модифікованого бетону на основі низькоемісійного змішаного цементу наведені в табл. 1.

Таблиця 1

## Результати випробувань модифікованого бетону

Найменування показників якості бетону	Проектне значення	Значення
В/В, В/Ц	-	0,45 (0,90)
Густина, кг/м <sup>3</sup>	2200-2500	2350
Осадка конуса, см	16..21	16,5
Збереженість, год	2,0	2,5
Кількість залученого повітря, %	≤ 8	3,0
Водопоглинання, %	-	2,9
Міцність через 2 доби, МПа	-	13,9
Міцність через 28 діб, МПа	≥ 45,8	47,3
Питома витрата портландцементного клінкеру на одиницю проектної міцності, кг/МПа	-	4,0

Застосування комплексної пуцоланової добавки та суперпластифікатора полікарбонатного типу забезпечує одержання еко-ефективних бетонів (ефективність клінкеру 4,0 кг/МПа), що відповідають заданими показникам якості при відсутності водо- та розчинівідділення.

Представники ТзОВ «ТПК»БУДСПОРТ»:

Директор

Начальник будівельної ділянки



Семак П. М.

Кулай Т.І.

Представники Національного університету "Львівська політехніка":

д.т.н., професор

Саницький М. А.

к.т.н., доцент

Кропивницька Т. П.

Аспірант

Іващишин Г. С.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”  
 Голова правління  
 ПрАТ “Івано-Франківськцемент”  
 М.Ф. Круць  
 “ 12 ” 0 2017 р.



### А К Т

про випуск промислової партії цементу для будівельних розчинів  
 ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004  
 (цемент для мурування МС 22,5Х ДСТУ Б EN 413-1:2015)

Нами, представниками ПрАТ “Івано-Франківськцемент” директором з виробництва Маковійчуком М.В., начальником управління з якості Горпинком О.Ф., начальником лабораторії і ВТК, к.т.н. Гев’юк І.М. та представниками Національного університету “Львівська політехніка” д.т.н., професором Саницьким М.А., к.т.н., доцентом Кропивницькою Т.П., аспірантом Іващишин Г.С. складено даний акт в тому, що в травні 2017 р. на ПрАТ “Івано-Франківськцемент” проведено випуск промислової партії цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124-2004 (цемент для мурування МС 22,5Х ДСТУ Б EN 413-1:2015) в кількості 600 тонн.

Для виготовлення цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (цемент для мурування МС 22,5Х) використовувався портландцементний клінкер нормованого мінералогічного складу, хімічний та мінералогічний склад якого наведений в табл. 1. В якості пуцоланової мінеральної добавки використано цеолітовий туф Сокирницького родовища та карбонатний мікронаповнювач – вапняк Дубівецького родовища. Для визначення хімічного складу основних складників використовувався рентгено-флуоресцентний спектрометр типу ARL 9800 XR. Хімічний склад мінеральних добавок наведений в табл. 2.

Таблиця 1

Хімічний та мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Вміст оксидів, мас. %								Мінералогічний склад, мас. %			
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
66,04	12,7	5,42	4,0	0,93	0,02	1,0	0,8	62,42	13,62	7,06	12,32

Таблиця 2

## Хімічний склад мінеральних добавок

Мінеральні добавки	S <sub>пит.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Вміст оксидів, мас.%							
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Цеолітовий туф	1280	1,54	72,85	11,48	2,58	0,51	2,44	1,25	0,03
Вапняк	720	52,60	4,50	1,05	0,34	0,54	0,18	-	0,14

Виробництво цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 здійснювалось сумісним помелом портландцементного клінкеру, гіпсового каменю, цеолітового туфу та вапняку в кульовому млині 4,2х13,0 м з сепаратором фірми "Cristian Pfeiffer", що працює за закритим циклом помелу.

Фізико-механічні випробування виготовленого цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (МС 22,5Х) проведені в центральній заводській лабораторії ПрАТ "Івано-Франківськцемент" на метрологічно повіреному обладнанні, результати яких наведені в табл. 3.

Таблиця 3

## Фізико-механічні властивості цементу для будівельних розчинів ЦБР 300 (цемент для мурування МС 22,5Х згідно з ДСТУ Б EN 413-1:2015)

Основні показники	Вимоги стандарту ДСТУ Б В.2.7-124-2004	Значення	Вимоги стандарту ДСТУ Б EN 413-1:2015	Значення
Тонина помелу за питомою, S <sub>пит.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	-	580	-	580
Тонина помелу A <sub>008</sub> , мас.%	< 12,0	4,0	≤ 15,0	4,0
Терміни тужавіння, хв:				
- початок	≥ 600	110	≥ 100	110
- кінець	≤ 720	200	-	200
Ознаки хибного тужавлення	немає	немає	-	немає
Міцність на стиск, МПа				
- 2 доби	-	8,6	-	4,1
- 7 діб	≥ 15,0	17,6	≥ 7,0	13,1
- 28 діб	≥ 30,0	30,2	≤ 22,5	23,5
Водовідділення K <sub>об</sub> , %	≤ 30	4,95		4,95

За результатами проведених досліджень встановлена відповідність фізико-механічних характеристик даного цементу для будівельних розчинів ЦБР 300

вимогам ДСТУ Б В.2.7-124-2004 «Цемент для будівельних розчинів. Технічні умови». Цемент для мурування МС 22,5Х відповідає вимогам ДСТУ Б EN 413-1:2015 «Цемент для мурування. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності»).

Розчинові суміші на основі цементу ЦБР 300 (МС 22,5Х) характеризуються покращеною легковкладальністю, однорідністю, подовженим терміном придатності при запроектованій марці за міцністю будівельного розчину, а також забезпечують якість цегляної кладки та стійкість до висолоутворення.

Представники ПрАТ «Івано-Франківськцемент»

Директор з виробництва



Маковійчук М.В.

Начальник управління з якості



Горпинко О.Ф.

Начальний лабораторії і ВТК, к.т.н.



Гев'юк І.М.

Представники Національного університету «Львівська політехніка»

д.т.н., професор



Саницький М.А.

к.т.н., доцент



Кропивницька Т.П.

Аспірант



Івацішин Г. С.

ЗАТВЕРДЖУЮ  
 Директор ТзОВ «ВЕСТБЕТОНБУД»  
 \_\_\_\_\_ Коцевич Ю.М.  
 «04» \_\_\_\_\_ 10 \_\_\_\_\_ 2017 р.

### АКТ

про впровадження спеціального цементу ЦБР 300 (МС 12,5Х)  
 ПАТ «Івано-Франківськцемент» для приготування  
 будівельних розчинів різного функціонального призначення

Ми, що нижче підписалися, представники ТзОВ «ВЕСТБЕТОНБУД» головний інженер Глухенький Р.В., виконроб Вовк О.І. та представники Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., професор Саницький М.А., к.т.н., доцент Кропивницька Т.П., аспірант Іващишин Г.С. склали даний акт про те, що на будівельних об'єктах корпорації будівельних підприємств „Карпатбуд” в період з 7 вересня 2016 р. по 23 вересня 2017 р. була використана партія спеціального цементу ЦБР 300 ДСТУ Б В.2.7-124:2004 (цемент для мурування МС 12,5Х ДСТУ Б EN 413-1:2015) ПАТ «Івано-Франківськцемент» для проведення мурувальних та штукатурних робіт стін житлових будинків у кількості 28 т. Для приготування будівельних розчинів використано пісок Миколаївського родовища (модуль крупності  $M_k=1,27$ , насипна густина  $\rho=1390 \text{ кг/м}^3$ ).

Для вирішення технологічних завдань забезпечення легковкладальності (марка за рухомістю П8) розчинової суміші та необхідної міцності (М75) будівельного розчину використано добавки повітровтягувальної дії. Дана технологія передбачає виробництво модифікованих розчинових сумішей без використання вапна.

Розчинова суміш виготовлялась на будівельному майданчику і характеризувалась маркою за рухомістю П8 (глибина занурення конуса від 5 до 8 см), зберігала необхідну марку за рухомістю і не розшаровувалась протягом 4,0 год з моменту її приготування.

У випробувальній лабораторії будівельних матеріалів і виробів (ВЛБМВ) НУ «Львівська політехніка» (свідоцтво про атестацію № РЛ 099/13) було визначено нормативні показники якості модифікованих будівельних розчинів згідно ДСТУ Б В.2.7-237:2010. Результати випробувань будівельних розчинів на основі цементу ЦБР 300 наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Показники якості модифікованих будівельних розчинів на основі спеціального цементу ЦБР 300 (проектна марка за міцністю М75)**

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення показника	
		нормативне	фактичне
Середня густина розчинової суміші	кг/м <sup>3</sup>	не менше 1500	1795
Розшарування	%	не більше 10	1,65
Розплив стандартного конуса	мм	-	190
Рухливість	см	8	7,9
Вміст втягнутого повітря	%	-	13,5
Водоутримувальна здатність	%	не менше 75	98
Міцність на стиск через 28 діб	МПа	7,5	8,9

Розчинові суміші для мурувальних робіт використовувались при зведенні огорожувальних цегляних стін житлового будинку (м. Львів, вул. Кругла). При цьому забезпечується висока пластичність та якість розчинових сумішей без розшарування, що дозволяє виключити вапно з їх складу. Завдяки аерації затверділий розчин стає більш щільним, менше вбирає вологу, стійкіший до дії атмосферних опадів та багаторазових циклів заморожування.

Спеціальний цемент ЦБР 300 (МС 12,5Х) також додавався до вапняного розчину для влаштування внутрішньої штукатурки (з розрахунку 100 кг на 1 м<sup>3</sup> вапняного розчину)

Акт підписали:

Представники ТзОВ «ВЕСТБЕТОНБУД»

гол. інженер

виконроб



Глухенький Р.В.

Вовк О.І.

Представники НУ «Львівська політехніка»

д.т.н., професор

к.т.н., доцент

аспірант



Саницький М.А.

Кропивницька Т.П.

Івашишин Г.С.



ДКПП 23.51.12

УКНД 91.100.10

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Проректор з наукової роботи  
Національного університету  
"Львівська політехніка"

І. В. Демидов

**Модифіковані низькоемісійні змішані цементи**  
**Технічні умови**


ТУ У 23.5-02071010-177:2020

(проект)


Без обмеження терміну дії

**РОЗРОБЛЕНО:**


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

  
Саницький М.А.  
«09» січня 2020 р.


Доцент кафедри будівельного виробництва  
к.т.н.

  
Кропивницька Т.П.  
«09» січня 2020 р.

Асистент кафедри будівельного виробництва  
к.т.н.

  
Русин Б. Г.  
«09» січня 2020 р.

Аспірант кафедри будівельного виробництва

  
Іващин Г. С.  
«09» січня 2020 р.

## ЗМІСТ

1. Сфера застосування .....	3
2. Нормативні посилання.....	3
3. Технічні вимоги.....	5
4. Вимоги до модифікованих низькоемісійних змішаних цементів .	7
5. Вимоги безпеки, охорони довкілля, утилізація.....	8
6. Правила приймання.....	9
7. Методи випробувань.....	10
8. Пакування, маркування, транспортування та зберігання.....	10
9. Гарантії виробника.....	11
Аркуш реєстрації змін.....	12

## **1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ**

Ці технічні умови поширюються на модифіковані низькоемісійні змішані цементи, що виготовляються на основі портландцементу ДСТУ Б EN 197-1:2008 СЕМ І 42,5, цементозаміщуючих матеріалів (зола-винесення, суперцеоліт, мікрокремнезем) та хімічних добавок, призначені для виробництва товарного і самоущільнювального бетонів при зведенні монолітних конструкцій у літній період, при виготовленні важких бетонів для підземного будівництва, фундаментів і промислових підлог, які піддаються впливу корозії, та ін.

## **2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ**

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

ДБН В.1.1-7:2002 Пожежна безпека об'єктів будівництва.

ДБН В.1.4-1.01-97 Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні.

ДБН В.1.4-2.01-97 Радіаційний контроль будівельних матеріалів та об'єктів будівництва.

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

ДСТУ 2296-93 Система сертифікації УкрСЕПРО. Знак відповідності. Форма, розміри, технічні вимоги та правила застосування.

ДСТУ 3273-95 Безпечність промислових підприємств. Загальні положення та вимоги.

ДСТУ Б EN 196-1 Методи випробування цементу – Частина 1: Визначення міцності.

ДСТУ Б EN 196-2 Методи випробування цементу – Частина 2: Хімічне аналізування цементу.

ДСТУ Б EN 196-3 Методи випробування цементу – Частина 3: Визначення строків тужавлення і рівномірності зміни об'єму.

ДСТУ Б EN 196-5 Методи випробування цементу – Частина 5: Визначення пуцоланічних властивостей пуцоланових цементів.

ДСТУ Б EN 196-6 Методи випробування цементу – Частина 6: Визначення тонкості помелу.

ДСТУ Б EN 196-7 Методи випробування цементу – Частина 7: Методи відбору та підготовки проб цементу.

ДСТУ Б EN 196-8 Методи випробування цементу – Частина 8: Тепло гідратації – Метод розчинення.

ДСТУ Б EN 196-9 Методи випробування цементу – Частина 9: Тепло гідратації. Напівдіабатичний метод.

ДСТУ Б EN 197-2:2000 Цемент – Частина 2: Оцінка відповідності .

ДСТУ Б EN 451-1 Метод випробування золи-винесення – Частина 1: Визначення вмісту вільного кальцій оксиду.

ДСТУ Б EN 933-9 Випробування геометричних властивостей заповнювачів – Частина 9: Оцінка дрібних заповнювачів – Випробування з метиленовою синькою.

ДСТУ Б EN 13639 Визначення загального органічного карбону у вапняку.

ISO 9277 Визначення питомої площі поверхні твердих речовин методом адсорбції газу – метод BET.

ДСТУ Б В.2.7-44-96 Цементи. Відбір і підготовка проб.

ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Цементи загально-будівельного призначення.

ДСТУ Б В.2.7-66-98 Технічні умови Цементи. Номенклатура показників.

ДСТУ Б EN 413-1:2015 Цемент для мурування. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності.

ДСТУ Б В.2.7-91-99 В'язучі мінеральні. Класифікація.

ДСТУ Б В.2.7-104-2000 Камінь і щебінь гіпсові і гіпсоангідритові для виробництва в'язучих матеріалів. Технічні умови.

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

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

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

ДСТУ Б В.2.7 -188:2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення тонкості помелу.

ДСТУ Б В.2.7 -189:2009 Будівельні матеріали. Пісок стандартний для випробувань цементів. Технічні умови.

ДСТУ Б В.2.7 -274:2011 Добавки для цементів. Класифікація.

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

ДСТУ Б В.2.7-23-95 Розчини будівельні. Загальні технічні умови

ДСТУ Б В.2.7-42-97 Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів.

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

ДСТУ Б В.2.7-171:2008 Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови.

ДСТУ ГОСТ 12.4.041-2006 ССБП. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги.

### **3. ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ**

#### **3.1. Загальні положення**

3.1.1. Модифіковані низькоемісійні змішані цементи повинні виготовлятися за технологією сумісного помелу або роздільного і наступним змішуванням складників відповідно цих технічних умов та технологічної документації, затвердженої в установленому порядку.

3.1.2. Для виробництва модифікованих низькоемісійних змішаних цементів використовують портландцемент СЕМ І 42,5 R на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу, пуцоланову добавку і комбіновану пуцоланову добавку, які одержуються за рахунок оптимізації гранулометричного і речовинного складів цементозаміщуючих матеріалів (зола-винесення, суперцеоліт, мікрокремнезем) та добавок пластифікуюче-прискорюючої дії.

#### **3.2. Вимоги до основних складників**

3.2.1. Основні складники модифікованих низькоемісійних змішаних цементів повинні відповідати діючим стандартам. Сумарна питома активність

природних радіонуклідів у матеріалах, що застосовуються, не повинна перевищувати встановленої ДБН В 1.4–1.01 для відповідного виду будівництва.

3.2.2. Для виготовлення низькоемісійних змішаних цементів використовують:

- портландцемент СЕМ І 42,5 ДСТУ Б EN 197-1;
- золу-винесення згідно з ДСТУ Б В 2.7-128;
- суперцеоліт згідно з ДСТУ Б В 2.7-128;
- мікрокремнезем згідно з ДСТУ Б В 2.7-128;
- суперпластифікатор полікарбонатного типу згідно з ДСТУ Б В.2.7-171;
- прискорювач тверднення  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  згідно з ДСТУ Б В.2.7-171.

3.2.3. Дозування всіх складників при виготовленні модифікованих низькоемісійних змішаних цементів ведеться за масою.

### 3.3. Класифікація і позначення

3.3.1. За речовинним складом модифіковані низькоемісійні змішані цементи відносяться до пуцоланових цементів СЕМ ІV/В, що містять 36...55 % цементозаміщуючих матеріалів (мікрокремнезем, пуцолани, золу-винесення), і відповідають вимогам ДСТУ Б EN 197-1:2015. Вид модифікованих низькоемісійних змішаних цементів залежить від використаних цементозаміщуючих матеріалів.

Таблиця 1 – Склади модифікованих низькоемісійних змішаних цементів з клінкер-фактором 0,50

Тип цементу	Позначення	Цементозаміщуючі матеріали, мас. %			Хімічні добавки, %
		Мікрокремнезем	Суперцеоліт	Зола-винесення	
СЕМ ІV	$L_c$ СЕМ ІV/В (P-V)	-	50		-
	$L_c$ СЕМ ІV/В (D-P-V)	50			-
	$ML_c$ СЕМ ІV/В (D-P-V)	50			1,5

3.3.2. За стандартною міцністю при стиску (у віці 28 діб) з нормуванням ранньої міцності (у віці 2 діб) модифіковані низькоемісійні змішані цементи

поділяють на класи з позначенням високої ранньої міцності 32,5 R і звичайної ранньої міцності 42,5 N.

**3.3.3.** Умовне позначення низькоемісійних змішаних цементів повинне включати позначення згідно з таблицею 1, клас за міцністю згідно з п. 3.3.2 та номер цих технічних умов:

**L<sub>c</sub>CEM IV/B (P-V) 32,5 R ТУ У 23.5-02071010-177:2020**

**L<sub>c</sub>CEM IV/B (D-P-V) 32,5 R ТУ У 23.5-02071010-177:2020**

**ML<sub>c</sub>CEM IV/B (D-P-V) 42,5 N ТУ У 23.5-02071010-177:2020**

#### **4. ВИМОГИ ДО МОДИФІКОВАНИХ НИЗЬКОЕМІСІЙНИХ ЗМІШАНИХ ЦЕМЕНТІВ**

4.1. Сумарна масова частка цементозаміщуючих матеріалів (зола-винесення, суперцеоліт, мікрокремнезем) в складах модифікованих низькоемісійних змішаних цементів не повинна перевищувати 50 мас. %.

4.2. Фізико-механічні характеристики модифікованих низькоемісійних змішаних цементів повинні відповідати вимогам, наведеним у таблиці 2.

**Таблиця 2 – Фізико-механічні вимоги**

Клас міцності	Міцність при стиску, МПа		Початок тужавлення, хв	Рівномірність зміни об'єму (розширення), мм
	Рання міцність	Стандартна міцність		
	2 доби	28 діб		
32,5 R	≥ 10,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≤ 10
42,5 N	≥ 10,0	≥ 42,5	≤ 62,5	

4.3. Модифіковані низькоемісійні змішані цементи повинні витримувати випробування на рівномірність зміни об'єму кип'ятінням у воді зразків цементного тіста. При визначенні рівномірності зміни об'єму згідно ДСТУ Б EN 196-3 розширення модифікованих низькоемісійних змішаних цементів не повинно перевищувати 10 мм.

4.4. За показниками втрати маси при прожарюванні, нерозчинного залишку, вмісту хлорид-іонів, вмісту сульфур триоксиду модифіковані низькоемісійні змішані цементи повинні відповідати вимогам ДСТУ Б EN 197-1.

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

## **5. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ, ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗАЦІЯ**

5.1. Ефективна сумарна питома активність природних радіонуклідів у сировинних матеріалах, що застосовуються, повинна відповідати вимогам ДБН Б.1.4-1.01. Радіаційний контроль виконують згідно з ДБН В.1.4-2.01.

5.2. Сировинні матеріали повинні бути дозволені до використання центральним органом виконавчої влади України в сфері охорони здоров'я і відповідати документам про якість.

5.3. Модифіковані низькоемісійні змішані цементи є пожежовибухобезпечними, не утворюють токсичних сполук в повітряному середовищі та стічних водах в присутності інших речовин та матеріалів. В стічних водах дають слаболужну реакцію.

5.4. Модифіковані низькоемісійні змішані цементи відносяться до IV класу небезпечності згідно з класифікацією за ГОСТ 12.1.007. Цементний пил виявляє фіброгенну і шкіроподразнюючу дію.

5.5. Вміст цементного пилу у виробничих приміщеннях не повинен перевищувати  $6 \text{ мг/м}^3$ . Періодичність контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони повинна відповідати вимогам ГОСТ 12.1.005.

5.6. Працівники, які виконують виробничі операції, що супроводжуються виділенням у повітряне середовище робочої зони цементного пилу, повинні застосовувати засоби індивідуального захисту згідно з ДСТУ ГОСТ 12.4.041, а саме спецодяг згідно з ГОСТ 27574, ГОСТ 27575, спецвзуття – ДСТУ 3835, захисні окуляри – ГОСТ 12.4.013, засоби захисту органів дихання – ГОСТ 12.4.028 і ГОСТ 12.4.034.

5.7. Параметри мікроклімату виробничих приміщень повинні відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042. 5.7. Виробничі приміщення повинні бути обладнані системами припливно-витяжної вентиляції, аспірації та опалення, елеватори і шнекові транспортери загерметизовані згідно з ДСТУ Б А.3.2-12, освітлення –



згідно з ДБН В.25-28.

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

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

5.10. Охорона ґрунту і поверхневих вод від забруднення промисловими відходами повинна здійснюватись згідно СанПиН 4630 та СанПиН 4690.

## **6. ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ**

6.1. Приймання модифікованих низькоемісійних змішаних цементів проводять згідно з розділом 7 ДСТУ Б В.2.7-112.

6.2. Виробник забезпечує проведення контролю всіх властивостей модифікованих низькоемісійних змішаних цементів, що гарантуються, у визначені терміни і у встановлених обсягах за стандартними методиками.

6.3. Приймально-здавальні випробування включають випробування кожної партії модифікованих низькоемісійних змішаних цементів за всіма показниками якості з мінімальною періодичністю згідно з ДСТУ Б В.2.7-46. Партією приймається кількість модифікованого низькоемісійного змішаного цементу одного складу, виготовлену з одних вихідних матеріалів на одному технологічному обладнанні протягом однієї зміни.

6.4. Кожна партія модифікованих низькоемісійних змішаних цементів (або частина її, що відвантажується одному споживачу) супроводжується документом про якість, в якому вказують: найменування і призначення продукції; найменування підприємства-виробника та його адресу; номер і дату видачі документа; дату виготовлення (число, місяць, рік); номер партії; масу нетто партії, що відвантажується, кг; запис про відповідність результатів приймально-здавальних випробувань; штамп служби технічного контролю (підпис

представника підрозділу підприємства-виробника, який відповідає за технічний контроль).

## **7. МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ**

7.1. Визначення фізико-механічних властивостей модифікованих низькоемісійних змішаних цементів проводять згідно з ДСТУ EN 196-1, ДСТУ EN 196-3, ДСТУ EN 196- 6, ДСТУ Б В.2.7-185.

7.2. Хімічний аналіз модифікованих низькоемісійних змішаних цементів здійснюють відповідно до ДСТУ Б В.2.7-202 та ДСТУ Б EN 196-2.

7.3. Будівельно-технічні властивості модифікованих низькоемісійних змішаних цементів визначають згідно з: ДСТУ Б В.2.7-186 (водовідділення), ДСТУ Б В.2.7-124 (водоутримання), ДСТУ Б В.2.7-239 (розшарування). Тепловиділення, деформації усадки і набухання, морозостійкість, тріщиностійкість та корозійну стійкість визначають згідно з чинною нормативно-технічною документацією.

## **8. ПАКУВАННЯ, МАРКУВАННЯ, ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ**

8.1. Пакування модифікованих низькоемісійних змішаних цементів здійснюють згідно з ДСТУ Б В.2.7-112.

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

8.3. Транспортування і зберігання модифікованих низькоемісійних змішаних цементів проводять згідно з ДСТУ Б В.2.7-112 з урахуванням ДБН Г.1-4. При завантаженні, транспортуванні і розвантаженні повинні бути прийняті заходи захисту від механічних пошкоджень.

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

## **9. ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА**

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

9.2. Замовник за домовленістю з виробником може одержати додаткову, крім зазначеної в паспорті, інформацію про характеристику партії.



## Додаток Є

Програмний комплекс АВК - 5 (3.4.1.1) укр.

1

4\_СД\_ЛСКЛ\_2-1-1

Будова - Капітальний ремонт

Об'єкт - Капітальний район

## Розрахунок одиничної вартості

**РН20-17-17 Готування важких кладкових цементних розчинів на основі МС 22,5Х (ЦБР 300), марка 75 (П8)**

Вимірник : 100м3

Складений в поточних цінах станом на 12 листопада 2019 року

№ п/п	Шифр ресурсу	Найменування витрат і ресурсів	Одиниця виміру	Кількість	Вартість, грн.	
					одиниці виміру	всього
1	2	3	4	5	6	7
1		<b>Зарплата</b>				
		Витрати труда робітників - будівельників	люд.-год	308,94	42,4	13099,06
		Середній розряд робіт - 2				
		<b>Разом:</b>				<b>13099,06</b>
2		<b>Вартість експлуатації машин і механізмів</b>				
	СН211-901-1	Розчинозмшувачі пересувні, місткість 150 л	<u>маш.-год</u>	<u>44,95</u>	<u>56,56</u>	<u>2542,37</u>
		Середній розряд робіт - 3,0	люд.-год	47,1975	46,56	2197,61
		<b>Разом:</b>				<b>2542,37</b>
		в т.ч. зарплата машиністів				2197,61
4		<b>Вартість матеріалів, виробів і конструкцій</b>				
	С111-1323 варіант 1	МС 22,5Х (ЦБР 300)	т	35	1800,00	63000,00
	С142-10-2	Вода	м3	29,1	10,00	291,00
	С1421-9552 варіант 1	Пісок Миколаївського родоїща	м3	139,8	560,00	78288,00
		<b>Разом:</b>				<b>141579,00</b>
		<b>Всього:</b>				<b>157220,43</b>

Склав \_\_\_\_\_ Івацішин Г. С.

Програмний комплекс АВК - 5 (3.4.1.1) укр.

2

4\_СД\_ЛСКЛ\_2-1-1

Будова - Капітальний ремонт

Об'єкт - Капітальний район

## Розрахунок одиничної вартості

**РН20-17-17 Готування важких кладкових цементних розчинів на основі МС 22,5Х (ЦБР 300) з добавкою Master Air 81, марка 75 (П8)**Вимірник : 100м<sup>3</sup>

Складений в поточних цінах станом на 12 листопада 2019 року

№ п/п	Шифр ресурсу	Найменування витрат і ресурсів	Одиниця виміру	Кількість	Вартість, грн.	
					одиниці виміру	всього
1	2	3	4	5	6	7
1		<u>Зарплата</u>				
		Витрати труда робітників - будівельників	люд.-год	308,94	42,4	13099,06
		Середній розряд робіт - 2				
		Разом:				13099,06
2		<u>Вартість експлуатації машин і механізмів</u>				
	СН211-901-1	Розчинозмішувачі пересувні, місткість 150 л	маш.-год	44,95	56,56	2542,37
		Середній розряд робіт - 3,0	люд.-год	47,1975	46,56	2197,61
		Разом:				2542,37
		в т.ч. зарплата машиністів				2197,61
4		<u>Вартість матеріалів, виробів і конструкцій</u>				
	С111-1323 варіант 1	МС 22,5Х (ЦБР 300)	т	32	1800,00	57600,00
	С142-10-2	Вода	м <sup>3</sup>	27,1	10,00	271,00
	С1421-9552 варіант 1	Пісок Миколаївського родоїща	м <sup>3</sup>	144,8	560,00	81088,00
	С1632-75 варіант 1	Master Air 81	л	0,35	70,00	24,50
		Разом:				138983,50
		Всього:				154624,93

Склав \_\_\_\_\_ Івацішин Г. С.

ЗАТВЕРДЖУЮ  
 Проректор  
 з науково-педагогічної роботи  
 НУ «Львівська політехніка»  
 \_\_\_\_\_ Давидчак О. Р.



### АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Іващишин Г. С.  
 на тему «Низькоемісійні змішані цементи та модифіковані бетони і будівельні  
 розчини на їх основі»

Нами, головою науково-методичної комісії спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія, к.т.н., доцентом Холодом П. Ф., завідувачем кафедри будівельного виробництва д.т.н., професором Саницьким М. А. складено даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Іващишин Г. С. впроваджені в навчальний процес на кафедрі будівельного виробництва, зокрема в курсах «Наукові дослідження в будівництві» (розділ «Проектування складу низькоемісійних змішаних цементів») і «Технології утилізації відходів у будівництві» (розділ «Модифіковані бетони на основі низькоемісійних змішаних цементів з вмістом золи-винесення»), що викладається для студентів спеціальності 192 Будівництво та цивільна інженерія. Використовуються результати дисертаційної роботи щодо дослідження фізико-механічних властивостей основних складників змішаних цементів і оптимізації складу цементозаміщуючих матеріалів для одержання низькоемісійних змішаних цементів з проектними будівельно-технічними властивостями, а також дослідження впливу хімічних добавок на показники якості бетонів на основі низькоемісійних змішаних цементів, що дозволяє утилізувати золу-винесення за рахунок поєднання з високоактивними ЦЗМ (суперцеолітом, мікрокремнеземом) і суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу.

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



Холод П. Ф.

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



Саницький М. А.