

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА І
АРХІТЕКТУРИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

РАЗСАМАКІН Андрій Вікторович

УДК 691.32

ДИСЕРТАЦІЯ

**ДЕКОРАТИВНІ РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ
ЛУЖНО-АКТИВОВАНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ**

Спеціальність: 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Галузь знань: 19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії вперше

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

Разсамакін Андрій Вікторович

_____ підпис

Науковий керівник Гоц Володимир Іванович, доктор технічних наук, професор

Київ-2026

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

РПБ	– реакційно-порошкові бетони
RPC	– Reactive Powder Concrete
В/Ц	– водо-цементне відношення;
В/Т	– водо-тверде відношення;
Р/В	– розчинно-в'язуче відношення;
Р/Ш	– розчинно-шлакове відношення;
ГДШ	– гранульований доменний шлак;
ЛСТМ	– лігносульфонат натрієвий технічний модифікований;
ЛАЦ	– лужно-активований цемент;
ПАР	– поверхнево-активна речовина;
КІС	– критична інфраструктура;
ТНФ	– тринатрійфосфат;
СДБ	– сульфатно-дріжджова бражка
ПЦ	– портландцемент
Мс	– силікатний модуль розчинних силікатів натрію
ТВО	– тепловолога обробка
П:Ц	– пісок : цемент
ЛАШПЦ	– лужно-активовані шлакопортландцементи
РФА	– рентгено-фазовий аналіз
КМЦ	– карбоксилметилцелюлоза натрію

АНОТАЦІЯ

Разсамакін А. В. "Декоративні реакційно-порошкові бетони на основі лужно-активованих шлакопортландцементів" – кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 "Будівництво та цивільна інженерія" (19 –Архітектура та будівництво). – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України, Київ, 2026.

У дисертаційній роботі показана можливість розробки, дослідження і ефективного використання лужно-активованих шлакопортландцементів та отримання на їх основі реакційно-порошкових бетонів з високими і надвисокими фізико-механічними, експлуатаційними, спеціальними та декоративними властивостями.

Аналіз сучасних тенденцій у світовому матеріалознавстві, військово-політична ситуації у світі, і в Україні зокрема, вказують на пріоритетність розробки і використання будівельних матеріалів з високими та надвисокими фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками, які здатні витримувати значні динамічні навантаження. Це, у першу чергу, цементи і бетони на їх основі. Існує попит і зацікавленість в отриманні подібних матеріалів. Але щоб забезпечити ефективність використання таких цементів у бетонах слід значно підвищити їх активність та формування комплексу спеціальних властивостей – високих пружно-пластичних характеристик, високої тріщиностійкості, ударної міцності, регульованих власних деформацій, морозостійкості, водонепроникності, здатності тверднути при від'ємних температурах та під водою, вогнестійкості, корозійної стійкості, низького тепловиділення і, не в останню чергу, декоративності та зручності використання, що може бути реалізована також і у форматі сухих будівельних сумішей.

Слід також відмітити, що декоративні цементні матеріали на основі білого портландцементу в Україні не виробляються, а імпортуються з інших країн.

Тому використання вискоелективних декоративних лужно-активованих цементів може стати життєво важливою альтернативою у виробництві білих та кольорових цементів. Вони здатні надавати ряд особливих властивостей – стабільність кольору, довговічність, високу адгезію тощо.

Основні сучасні світові тенденції спрямовані на підвищення вимог до багатофункціональності і довговічності будівельних матеріалів, підвищення ефективності використання цементів, зменшення енерговитрат і собівартості для підвищення їх експлуатаційних властивостей, підвищення їх екологічності та зменшення карбонатного сліду.

Відповідність дисертаційної роботи зазначеним тенденціям сприяє, з одного боку, становленню економіки замкненого циклу, направленої на забезпечення ефективності виробництва та збереження навколишнього середовища, а з іншого боку, підвищенню декоративних, фізико-механічних та експлуатаційних показників при зведенні нових та ремонті старих споруд загально-будівельного та спеціального, у т.ч. стратегічного призначення.

Доцільність виконання завдань, на вирішення яких спрямовано дисертаційну роботу, обґрунтована результатами попередніх досліджень вітчизняних та закордонних авторів при виконанні практичних розробок як в Україні, так і за кордоном. Відомі результати потребують систематизації та розвитку проблематики у напрямку управління як складом гідратних новоутворень цементного каменю, так і структури бетонів, здатних забезпечити необхідний рівень декоративних властивостей, механічну міцність, ударну стійкість та їх довговічність.

Таким чином, попит на неорганічні цементні матеріали та бетони на їх основі з вищевказаними властивостями високий. З врахуванням усього вищесказаного це однозначно обумовлює актуальність проблеми і необхідність її вирішення.

У дослідженнях, як алюмосилікатні компоненти в'яжучих композицій, були використані тонкодисперсний Дніпродзержинський доменний гранульований шлак і портландцемент типу ПЦІ класу 42,5N з питомою поверхнею 4100...4200 см²/г (за Блейном) із співвідношенням у шлакоцементній суміші 95:5, 75:25 і 55:45 (шлак : портландцемент).

Як лужний компонент використовувався метасилікат натрію пентагідрат ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) за CAS 497-19-8 у вигляді негігроскопічного порошку та у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/см³. У випадку використання лужного компонента у вигляді порошку суміш "шлак + портландцемент + порошок + добавка" замішувалася водою. У випадку використання розчину суміш "шлак + портландцемент + добавка" замішувалася водним розчином лужного компонента з $\rho = 1,24$ г/мл.

В якості лужного компонента використовувалося також розчинне високомодульне натрієве скло за CAS 1344-09-8 з $M_c = 2 \dots 3$ і $\rho = 1,35$ г/см³.

В якості регуляторів строків тужавлення і структуроутворення композицій з метасилікатом натрію використовувалася добавка ЛСТМ (лігносульфонат технічний модифікований натрієвий – $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$) за CAS 8061-51-6 у вигляді концентрованого розчину з $\rho = 1,25$, $K = 45\%$ і $pH = 9$.

Для регулювання строків тужавлення композицій на основі високомодульних натрієвих розчинних стекол з $M_c \geq 2$ використовувалися добавки тринатрійфосфату – $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (далі за текстом ТНФ) і гліцерину – $C_3H_8O_3$ або $C_3H_5(OH)_3$ за CAS 10101-89-0 з $\rho = 1,228$ г/см³. Сіль $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ була використана як модифікатор для підвищення стійкості високомодульних натрієвих силікатів до коагуляції при взаємодії зі шлаком (цементом) і, таким чином, для сповільнення тужавлення досліджуваних цементних композицій.

Як структуроутворюючі добавки для регулювання усадки та білизни лужно-активованого шлакопортландцементу та реакційно-порошкового бетону використовувався тонкодисперсний карбонат кальцію ($CaCO_3$) за CAS 471-34-1 з білизою 90% у порошкоподібній формі, тонкодисперсний діоксид титану TiO_2 (рутил) за CAS 13463-67-7, каолін класу КН 84 за CAS 1332-58-7,

застосовуваний у паперовій промисловості з білизною 84%. Також використовувалися пігменти мінерального походження.

Для мікроармування була використана поліпропиленова і кополімер-пропіленова фібра у кількості 3...4 кг/м³.

Як дрібний заповнювач у цементно-піщаних розчинах використовували стандартний пісок (ДСТУ Б В.2.7-189:2009) та річковий кварцовий пісок з $M_k = 1,16$.

Випробовування РПБ на ударну міцність (ударну в'язкість) виконувалося за методикою, викладеною у підручнику Будівельне матеріалознавство / за ред. Кривенка П.В. – Київ: Ліра-К, 2012. С.55.

Структурування композицій та фізико-механічні й експлуатаційні властивості в'язучих і бетонів контролювалось з використанням комплексу фізико-механічних (міцність, ударна міцність, усадка) та фізико-хімічних методик досліджень (РФА, зондовий аналіз мікроструктури цементного каменя на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі, калориметрія, гальвано-е.р.с., електроопір паст, контракція). Визначення білизні зразків виконувалось за допомогою спектрофотометра NS810 з діапазоном довжин хвиль 400...700 нм. Для порівняння використовувався зразок Ra1 9016 зі ступенем білизні $L = 98,85$.

Для оптимізації складів дрібнозернистих бетонів, зручності обробки отриманих даних було використано математичне планування експерименту типу ПФЕ-2³ та ПФЕ-3³, яке традиційно добре зарекомендувало себе у наукових дослідженнях.

У ході досліджень встановлені основні значимі фактори, здатні суттєво впливати на структурування лужно-активованих цементів у напрямку забезпечення високих фізико-механічних, експлуатаційних та спеціальних властивостей. Це алюмосилікатний склад цементу, параметри розчинних силікатів натрію (силікатний модуль, агрегатний стан, дозування) і природа модифікуючих добавок. Лужно-активовані цементы, в яких у якості лужного компоненту використовуються силікати натрію, вирізняються швидким

набором міцності, високою активністю, ударною міцністю, морозостійкістю. Це вказує на перспективність їх використання як основи для отримання реакційно-порошкових бетонів для захисту критичної інфраструктури.

Були виконані дослідження по регулюванню строків тужавлення цементів, активованих розчинними силікатами натрію з $M_c = 1$ ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$ – метасилікат натрію пентагідрат) і $M_c = 2 \dots 3$. Метасилікат натрію пентагідрат використовувався у двох агрегатних станах – у вигляді порошку і у вигляді водного розчину.

Для управління реологічними властивостями і строками початку тужавлення лужно-активованих цементів на основі метасилікату натрію була використана добавка ЛСТМ натрієвий.

Показано, що введення метасилікату натрію до цементу у вигляді водного розчину призводить до суттєво більшої інтенсифікації структуроутворюючих процесів і скорочення строків тужавлення у порівнянні з варіантом використання метасилікату натрію у вигляді порошку із замішуванням водою. Встановлено, що зростання вмісту портландцементу у шлако-цементній суміші також веде до відчутного скорочення строків тужавлення – у більшості випадків недопустимого з точки зору технологічних вимог.

Дослідження впливу добавки ЛСТМ показало можливість ефективного управління строками тужавлення за умови її використання не у рекомендованій нормативними документами кількості для традиційних клінкерних цементів (0,1...0,3%), а у підвищеній кількості – до 4%. У результаті отримано технологічно прийнятні строки початку тужавлення у межах 0–38...2–24 год.-хв. при використанні в якості лужного компоненту метасилікату натрію і добавки ЛСТМ у кількості 2...4%.

Залежно від агрегатного стану лужного компоненту отримано лужно-активовані шлакопортландцементи з активністю через 28 діб 56...65 МПа при порошковому введенні метасилікату натрію із замішуванням водою і 104,1...115,1 МПа при введенні метасилікату натрію у вигляді розчину.

Результати дослідження структуроутворення лужно-активованих шлакопортландцементних композицій (РФА, калориметрії, гальвано-е.р.с., опору паст, контракції) підтвердили вищенаведені висновки і знаходились у хорошій кореляції з отриманими технологічними і фізико-механічними характеристиками.

Отримання високоактивних лужно-активованих шлакопортландцементів дозволило перейти до розробки на їх основі і дослідження *декоративних* шлакопортландцементів.

Були виконані дослідження впливу відбілюючих добавок (TiO_2 і $CaCO_3$) та портландцементу у суміші "шлак + портландцемент" (із вмістом шлаку у цій суміші 45, 70 і 95%) на ступінь білизні в'язучих композицій та їх фізико-механічні властивості з використанням повного факторного експерименту типу ПФЕ-3² з функціями відгуку у вигляді білизні, строків початку тужавлення і міцності на стиск. Лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат у кількості 10%, у вигляді порошку із замішуванням водою.

За вимогами ДСТУ Б В.2.7-268-2011, для отримання білого кольору портландцементний клінкер білого цементу повинен мати білизну $\geq 68\%$. А для жовто-червоної гами і коричневого кольору кольорових цементів цей показник повинен бути $\geq 40\%$.

Згідно отриманим результатам, оптимальною можна вважати кількість добавки TiO_2 4...5%. У цьому випадку білизна лужно-активованого шлакопортландцементу на рівні 68% досягається при вмісті шлаку у лужно-активованому шлакопортландцементі не менше 75% (і до 25% портландцементу). Всі інші склади із вмістом шлаку до 55% і вмістом портландцементу до 45% мають білизну 48...65% й відповідають вимогам кольорових цементів жовто-червоної гами і коричневого кольору. Строки початку тужавлення – 34...73 хв.

Аналогічні якісні залежності спостерігаються і при використанні відбілюючої добавки $CaCO_3$ у кількості 24%.

Виконано оптимізацію складів лужно-активованих декоративних цементів за критерієм білизні залежно від кількості оксиду заліза у шлаку у межах 0,4...2,6% із забезпеченням при цьому білизні цементного каменю не нижче 70%. Врахований діапазон присутності оксидів заліза у шлаку 0,4...2,6% дозволяє використовувати усі відомі доменні шлаки України для отримання білих лужно-активованих цементів.

Дрібнозернисті бетони на основі білих лужно-активованих шлакових цементів складу 1:3, з метасилікатом натрію у вигляді порошку, із замішуванням водою і пігментованих забарвлюючою мінеральною добавкою, мають у віці 28 діб міцність на стиск 49,1...56,8 МПа, а через 180 діб – 66,8...67,5 МПа. Усі склади мають хорошу динаміку твердіння і, виходячи з міцності у віці 2 діб – 35...37 МПа, їх можна віднести до швидкотверднучих.

Встановлено, що значення усадки знаходяться у межах 0,54...0,77 мм/м. Найбільша усадка у складах з добавкою каоліну, найнижча – з добавкою кальциту.

Морозостійкість декоративних складів не нижча F200. Усі склади також стійкі до дії поперемінного замочування і висушування.

Склади з різними відбілювачами і пігментами різних кольорів успішно пройшли тест на стійкість кольору до ультрафіолетового опромінення і тепловологої обробки.

Усі зразки лужно-активованих дрібнозернистих бетонів, як контрольні, так і декоративні, пройшли випробування на висолоутворення з позитивним результатом. Для гарантованого виключення появи висолів (вицвітів) до складу декоративних розчинів вводилась водоутримуюча добавка КМЦ у кількості 0,25%.

Згідно з результатами випробувань цементно-піщаних розчинів складу 1:3, приготованих у лабораторних умовах, водоутримуюча здатність усіх складів, у тому числі і контрольних, є достатньо високою і знаходиться у межах 94,3...96,5%. Введення добавки КМЦ покращило ці показники до рівня 96,2...98,6%. Окрім підвищення водоутримуючої здатності, введення добавки

КМЦ сприяє покращенню реологічних властивостей суміші, підвищенню пластичності і зручності роботи з сумішшю та зменшує ризик появи висолів.

Оптимізація складів лужно-активованих шлакопортландцементів за фізико-механічними та декоративними ознаками дозволила перейти до розробки на їх основі реакційно-порошкових бетонів (РПБ).

На першому етапі досліджень була встановлена залежність міцності цементно-піщаних бетонів у різні строки твердіння від співвідношення "в'яжуче : пісок" у межах 1:3...1:1. Пісок річковий, кварцовий, з $M_k = 1,16$. Співвідношення "шлак:портландцемент" у шлакоцементній суміші 95:5. Лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат у вигляді порошку. Замішування суміші – водою.

Як і слід було очікувати, збільшення вмісту в'яжучої речовини у композиції веде до зростання міцності. Міцність на стиск складу 1:1 у віці 28 діб становила 87,5 МПа, складу 1:2 – 67,7 МПа, складу 1:3 – 49,8 МПа. А у віці 360 діб – 123,9; 94,6; 64,8 МПа відповідно. Найбільш високу міцність продемонстрував склад № 1 із співвідношення "в'яжуче : пісок" – 1 : 1, який і був прийнятий до подальших досліджень в якості реакційно-порошкового бетону.

Оптимізація фракційного складу річкового піску дозволила поліпшити показники міцності у всі терміни твердіння на 5...6%, очевидно, за рахунок більш щільної упаковки зерен заповнювача і зменшення водопотреби, пов'язаної зі зменшення питомої поверхні заповнювача.

Усі склади, як з оптимізованим фракційним складом піску, так і з не оптимізованим, продемонстрували особливо швидкий набір міцності на стиск – 35,7...40,0 МПа через 1 добу. Через 28 діб – 87,5...91,8, через 360 діб – 123,9...128,3 МПа.

Співвідношення міцності на стиск до міцності на згин складало загалом 5,3...5,9 у віці 28 діб і 5,8...6,5 через 360 діб, що свідчить про підвищену тріщиностійкість матеріалу.

Використання метасилікату натрію у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/мл суттєво інтенсифікувало структуроутворюючі процеси у порівнянні з порошковим варіантом використання метасилікату натрію і дозволило отримати супершвидкий набір міцності на стиск – 52,3...56,0 МПа через 1 добу, 73,8...76,3 МПа через 2 доби та 85,0...87,1 МПа через 3 доби. Активність у віці 28 діб становила 102,4...108,7 МПа, міцність через 360 діб – 124,8...141,4 МПа залежно від вмісту портландцементу у шлакопортландцементній суміші. Збільшення вмісту портландцементу прискорює набір міцності у ранні строки (до 3 діб), але дещо зменшує у більш віддалені терміни.

Дещо нижча активність в'язучої композиції при використанні порошку метасилікату натрію у порівнянні із замішуванням водним розчином метасилікату натрію, очевидно, пов'язана з витратами часу та енергії на розчинення порошку порівняно з водним розчином метасилікату, який з самого початку має більш високу лужність середовища і відразу ж вступає у взаємодію з компонентами в'язучої композиції. Це особливо помітно на ранніх стадіях твердіння. Однак, з часом ця різниця суттєво скорочується.

Розкрито вплив силікатного модуля розчинних силікатів натрію на міцність РПБ. Показано, що використанням розчинних силікатів натрію з $M = 2...3$ з присутністю у лужно-активованому шлакопортландцементі шлаку у межах 55...95% забезпечило отримання надшвидкотверднучих високоміцних реакційно-порошкових бетонів з міцністю на стиск через 3 години – 19,0...28,0 МПа, 1 добу – 40,0...45,7 МПа, через 7 діб – 69,2...95,3 МПа, через 28 діб – 77,7...129,8 МПа, через 90 діб – 82,7...138 МПа, через 180 діб – 84,8...141,5 МПа, через 360 діб – 88,2...144,6 МПа залежно від значення силікатного модуля розчинного скла і складу шлакопортландцементу. Оптимальним є використання розчинного натрієвого скла з $M_c = 2,5...2,6$.

Строки початку тужавлення склали 34...46 хв., але можливе їх подовження до 60...90 хв. за рахунок використання комплексної добавки "ТНФ + гліцерин".

Ударна (балістична) міцність зразків РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів склала через 28 діб 3354...4315 кДж/м³, на основі традиційного портландцементу – 3001 кДж/м³, а через 180 діб – 4413...4805 кДж/м³ і 4001 кДж/м³ відповідно.

Характер руйнування і більш високі показники ударної міцності РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів можуть бути пояснені особливостями фазового складу новоутворень з переважанням в них низькоосновних гідросилікатів кальцію та гідроалюмосилікатів змішаного Na-Ca складу, співвідношенням гелевидної та кристалічної складової гідравлічних новоутворень з переважанням гелевидної складової, що підтверджується й іншими авторам.

Крім того, бетони цього класу мають більш високі адаптаційні властивості і здатність до самозаліковування дефектів у вигляді тріщин, якщо вони з'являються у результаті екстремальних умов експлуатації.

Незалежно від складу, з часом ударна міцність усіх РПБ зростає.

Висока тріщиностійкість такого бетону підтверджується співвідношеннями міцності на стиск до міцності на згин у межах 5,3...5,9 у віці 28 діб.

У результаті аналізу проблеми усадочних деформацій РПБ як на основі традиційних клінкерних цементів, так і лужно-активованих зокрема, виявлено фактори управління власними деформаціями цих бетонів на основі в'язучої системи "гранульований доменний шлак + портландцемент + розчинні силікати натрію" із вмістом шлаку у системі 5...55%. Показано, що найбільш дієвими факторами протидії деформації усадки лужно-активованих цементів та РПБ на їх основі – є використання наномодифікуючих мінеральних добавок і присутність портландцементу у суміші "шлак + портландцемент. Вплив інших факторів, які є менш дієвими, зменшується у ряду: присутність фібри > температурно-вологісні умови тверднення > силікатний модуль розчинних силікатів > агрегатний стан розчинних силікатів натрію > гранулометрія заповнювача.

Виявлено, що ущільнення мікроструктури та інтенсифікація кристалізаційних процесів у цементній матриці досягається наномодифікуючою добавкою тонкодисперсного карбонату кальциту ($CaCO_3$), яка визначає зменшення усадки бетону у 1,6...1,7 рази до значень 0,55...0,7 мм/м на момент стабілізації через 90 діб тверднення. Крім того, зменшення розміру частинок кальциту з 8...10 мкм до 1...5 мкм зумовлює прискорення та поглиблення структуроутворюючих процесів реакційно-порошкових бетонів і додаткове зменшення деформацій на 5...6%. Позитивно на зниження деформацій усадки впливає і нано-добавка оксиду титану TiO_2 , яка у кількості 5% дозволила знизити усадку на 12...15%. Крім того, добавки нано- TiO_2 і $CaCO_3$ відчутно відбілюють в'язучу складову РПБ до рівня $\geq 70\%$, що дозволяє перевести РПБ до розряду декоративних.

Продемонстрована ефективність мікроармування РПБ поліпропіленовою та кополімер-пропіленовою фіброю у кількості 3...4 кг/м³, що дозволило знизити усадку на 30...35%. При цьому, фібра розміром 6...12 мм показала кращі результати, ніж фібра розміром 24 мм.

Перевірка впливу тепловологої обробки на деформативні властивості лужно-активованих цементів та РПБ показала її ефективність і позитивний вплив із зменшенням власних деформацій усадки на 15...20% у порівнянні зі зразками природного твердіння.

При використанні метасилікату натрію у вигляді *водного розчину* власні деформації усадки на момент стабілізації у віці 90 діб склали 0,98 мм/м. Використання метасилікату натрію у вигляді *порошку* дозволило зменшити усадочні деформації з 0,98 мм/м до 0,89 мм/м, тобто на 9,0%, у порівнянні з використанням метасилікату натрію у вигляді *розчину*.

Розкрито вплив силікатного модуля розчинних силікатів натрію на усадку та міцність РПБ. Встановлено, що зниження M_c з 3 до 1 призводить до зниження усадки з 1,13 до 0,98 мм/м.

Доведено, що оптимізація зернового складу заповнювача дозволяє додатково знизити усадку на 4...6% у порівнянні з контрольними зразками

бетону на не оптимізованому заповнювачі.

Показано, що комплексна дія вищеназваних факторів впливу (нано-добавки, мікроармування, тепловолога обробка, агрегатний стан лужного компоненту, силікатний модуль розчинних силікатів натрію, оптимізація гранулометрії заповнювача) дозволяє отримувати РПБ із власними деформаціями усадки у межах 0,5...0,6 мм/м, що співставно зі звичайними бетонами.

У результаті вказаних заходів отримано високоміцний лужно-активованій цементний реакційно-порошковий бетон класу міцності С80/95 з високою кінетикою ранньої міцності (52,3; 76,3; 85,0 МПа на 1, 2, 3 добу відповідно), високою тріщиностійкістю (з відношенням міцності на стиск до міцності на згин 5,3...5,9), зниженими деформаціями усадки (0,5...0,6 мм/м), високою атмосферостійкістю і морозостійкістю $\geq F300$, стабільними експлуатаційними характеристиками у часі. За швидкістю набору у ранні строки надшвидкотверднучий РПБ значно перевершує бетони на основі глиноземного цементу, супершвидкотверднучого портландцементу та цементу з низькою водопотребою маючи прийнятні деформації усадки. Враховуючи високі фізико-механічні, експлуатаційні та спеціальні характеристики отриманих РПБ, їх можна віднести до "високофункціональних".

Розкрито *технологічні аспекти отримання РПБ* на основі наномодифікованих лужно-активованих цементів.

Виявлено вплив *способу введення лужного компонента* (агрегатний стан – порошок / розчин) та складу шлаковміщуючого цементу на строки тужавлення – одного з основних технологічних факторів отримання РПБ. Використання метасилікату натрію ($M_c = 1$) у вигляді розчину забезпечило максимальне зменшення розчинно-в'язучого відношення і більш інтенсивний розвиток міцності бетону у порівнянні з використанням метасилікату у вигляді порошку – на 30,5%; 23,5%; 18,4%; 6,1% і 3,9%, забезпечуючи міцність на стиск 52,3; 85,0; 108,7; 136,1 і 141,4 МПа у віці 1, 3, 28, 180 і 360 діб відповідно. Усі композиції демонстрували стабільний і монотонний приріст довготривалої

міцності. Співвідношення міцності на стиск до міцності на згин у діапазоні 5,3...5,9 підтвердило високу в'язкість та тріщиностійкість бетону. Збільшення вмісту портландцементу у шлако-цементній в'язучій системі з 5 до 45% призводить до інтенсифікації набору міцності у ранні строки (до 3 діб) і скорочення термінів тужавлення. При використанні метасилікату натрію ($M_c = 1$), залежно від його агрегатного стану (порошок, розчин) та складу алюмосилікатної складової, строки початку тужавлення можуть складати 19...100 хв. А при введенні добавки ЛСТМ – 40...118 хв.

Показано, що РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів демонструють вищі балістичні характеристики у порівнянні з РПБ на основі традиційного портландцементу. Так, розроблені РПБ демонструють підвищення значень ключових властивостей у часі (порівняно з 28-добовим віком): міцність на стиск через 360 діб – до 141,4 МПа (підвищення на 30,1%) та 144,6 МПа (на 9,1%); ударна міцність через 180 діб – до 4413 кДж/м³ (підвищення на 31,6%) та 4805 кДж/м³ (на 11,3 %).

Виходячи з методу абсолютних об'ємів сировинних складових бетонної суміші, запропоновано *методику розрахунку складів* піщаних бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів, у тому числі реакційно-порошкових бетонів (РПБ) і бетонів для 3D-формування. Наприклад, витрата інгредієнтів на 1 м³ при співвідношенні "в'язуча речовина : пісок" – 1:1, використанні лужного компонента у вигляді порошку і замішуванні водою:

- в'язуча речовина (шлак + ПЦ + лужний компонент) – 1034 кг/м³;
- пісок річковий дрібний ($M_k = 1,16$) – 1034 кг/м³;
- вода – 220...230 л/м³;
- В/Т – 0,213...0,222.

Склад запроєктовано з врахуванням технології укладання бетонної суміші РПБ. За умови *впливу вібродії* при укладанні, вміст втягнутого повітря не перевищує 4...8% за об'ємом.

Розглянуто також використання РПБ для формування виробів методом екструзії або використання їх у 3D-принтерах з визначенням основних технологічних параметрів процесу. Встановлено, що консистенція бетонних сумішей має відповідати маркам за легкоукладальністю від S1 (осадка конусу 1...4 см) до V3 (жорсткість 6...10 с) залежно від об'єму та конфігурації виробу, типу екструдера (гвинтовий, шнековий), тиску та швидкості видавлювання суміші. Величини тиску та швидкості екструзії варіюються залежно від типу обладнання. Рекомендуються швидкотверднучі суміші зі строками початку тужавлення 25...40 хв. Суміші РПБ для 3D-друку повинні характеризуватися такими основними показниками: розплив за Сутгардом – 12...15 см (або на mini-slumpcone – 10...14 см), водоутримання $\geq 97\%$, швидкість тужавлення ≤ 20 хв. Враховуючи високу інтенсивність набору міцності РПБ, в т.ч. у ранні терміни, доведено можливість відмови від теплової обробки. В окремих спеціальних випадках, коли термообробка технологічно необхідна, доцільно обмежити температуру на рівні не вище 50°C. Це вказує на енергоефективність розроблених РПБ.

На основі отриманих у ході досліджень даних розроблені технологічні рекомендації щодо виробництва і експлуатації реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих цементів для захисту об'єктів критичної інфраструктури

Ключові слова: лужно-активовані декоративні шлакопортландцементи, реакційно-порошкові бетони, міцність, балістичні характеристики, усадка, методика розрахунку РПБ, технологічні рекомендації.

Список публікацій здобувача

1. P Krivenko, I Rudenko, O Konstantynovskyi, A Razsamakin Sustainable performance of alkali-activated blast furnace cement concrete with high freeze-thaw resistance. *OP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing*, 2023. 1254, 012003. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1254/1/012003> (Scopus).
2. Gelevera O., Razsamakin A., Rudenko I., Konstantynovskyi O., Smeshko V. *Development mix design alkali-activated cement powder concrete. Advances in Transdisciplinary Engineering. IOS Press, Vol.62. 2024. pp. 644–650.* doi: <https://doi.org/10.3233/ATDE241044> (Scopus).
3. Руденко І., Гоц В., Гелевера О., Разсамакін А. Управління термінами тужавлення шлаковміщуючих цементів, активованих метасилікатом натрію. *Будівельні конструкції. Теорія і практика*, 2023. 13, 110–123. <https://doi.org/10.32347/2522-4182.13.2023.110-123> (фахове видання).
4. Кривенко П. В., Руденко І. І., Гелевера О. Г., Разсамакін А. В. Вплив агрегатного стану лужного компоненту на властивості лужно-активованих цементів. *Збірник наукових праць "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди"*, №44, 2023. С.39-50. <https://doi.org/10.31713/budres.v0i44.05> (фахове видання).
5. Руденко І.І., Гелевера О.Г., Константиновський О.П., Смешко В.В., Разсамакін А.В. Реакційно-порошкові бетони на основі лужно-активованого цементу. *Збірник наукових праць "Будівельні конструкції. Теорія і практика"*. Вип.15. Київ: КНУБА, 2024. С.135-145. doi: <https://doi.org/10.32347/2522-4182.15.2024.135-145> (фахове видання).
6. Разсамакін А.В., Гоц В.І., Руденко І.І., Гелевера О.Г. Роль CaCO_3 у формуванні міцнісних і декоративних властивостей порошкового лужно-активованого шлакопортландцементного бетону. *Збірник наукових праць*

- "Сучасне будівництво та архітектура", №09. Одеса: ОДАБА, 2024. с.77-81. <https://doi.org/10.31650/2786-6696-2024-9-71-81> (фахове видання).
7. Руденко І.І., Гелевера О.Г., Разсамакін А.В. Вплив складу реакційно-порошкових лужно-активованих шлакопортландцементних бетонів на еволюцію їх властивостей. *Збірник наукових праць "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди"*, № 47, 2025. С.211-224. DOI:[10.31713/budres.v0i47.24](https://doi.org/10.31713/budres.v0i47.24) (фахове видання).
 8. Andrij RAZSAMAKIN The influence of technological factors on the properties of reaction powder concretes based on alkali-activated slag Portland cement/ *Збірник наукових праць "Будівельні конструкції. Теорія і практика"*. Вип.17. Київ: КНУБА, 2025. С.12-28. DOI: 10.32347/2522-4182.17.2025.12-28. (фахове видання).
 9. Gots V. I., Gelevera O. G., Razsamakin A. V. Provision of decorative and high performance properties to alkaline-activated slag portland cements (English). *Збірник тез міжнародної науково-технічної конференції "Структурування та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій"*. Одеса: ОДАБА, 2024. С. 28-31. https://drive.google.com/file/d/1jI7vWluCtPrF4HO4P4BpNs-_at6XPvwR/view.
 10. Razsamakin A.V., Gots V.I., Rudenko I.I., Gelevera O.G. The role of CaCO_3 in the formation of strength and decorative properties of powder alkaline-activated slag cement concrete: *Тези доповідей X Міжнародної науково-практичної конференції*. Загальна редакція – М.Г. Сур'янінов. Одеса: ОДАБА, 2024. С. 187-192. https://drive.google.com/file/d/1DJDK4CIgV1jfiEJlvIobfhk-5mHedf4_/view.

ABSTRACT

Razsamakin A. V. "Decorative reactive powder concretes based on alkali-activated slag Portland cements" – qualifying scientific work in manuscript form.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 192 "Construction and Civil Engineering" (19 – Architecture and Construction). – Kyiv National University of Construction and Architecture of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation demonstrates the possibility of developing, researching, and effectively using alkali-activated slag Portland cements and obtaining reaction-powder concretes with high and ultra-high physical, mechanical, operational, special, and decorative properties based on them.

An analysis of current trends in global materials science and the military-political situation in the world, and in Ukraine in particular, indicates the priority of developing and using building materials with high and ultra-high physical, mechanical, and operational characteristics that are capable of withstanding significant dynamic loads. These are, first and foremost, cements and concretes based on them [1, 2]. There is demand and interest in obtaining such materials. However, in order to ensure the effective use of such cements in concrete, it is necessary to significantly increase their activity and form a complex of special properties: high elastic-plastic characteristics, high crack resistance, impact strength, adjustable self-deformation, frost resistance, water resistance, the ability to harden at sub-zero temperatures and under water, fire resistance, corrosion resistance, low heat release, and, last but not least, decorative appeal and ease of use, which can also be implemented in the form of dry building mixtures.

It should also be noted that decorative cements based on white Portland cement are not produced in Ukraine, but are imported from other countries.

Therefore, the use of highly efficient decorative alkali-activated cements can become a vital alternative in the production of white and colored cements. They are

capable of providing a number of special properties, such as color stability, durability, high adhesion, etc.

The main global trends are aimed at increasing the requirements for the multifunctionality and durability of building materials, improving the efficiency of cement use, reducing energy costs and production costs to improve their operational properties, increasing their environmental friendliness, and reducing their carbonate footprint.

The dissertation's compliance with these trends contributes, on the one hand, to the establishment of a closed-cycle economy aimed at ensuring production efficiency and environmental protection, and, on the other hand, to improving decorative, physical, mechanical, and operational characteristics in the construction of new and repair of old general and special-purpose structures, including those of strategic importance.

The feasibility of the tasks addressed in the dissertation is substantiated by the results of previous studies by domestic and foreign authors in the course of practical developments both in Ukraine and abroad. The known results require systematization and development of the issues in the direction of managing both the composition of hydrated cement stone formations and the structure of concretes capable of providing the necessary level of decorative properties, mechanical strength, impact resistance, and durability.

Thus, there is a high demand for inorganic cementitious materials and concretes based on them with the above properties. Taking into account all of the above, this clearly determines the relevance of the problem and the need to solve it.

In studies, finely dispersed Dniprodzerzhynsk blast furnace granulated slag and Portland cement type PC1 class 42.5N with a specific surface area of 4100...4200 cm²/g (according to Blaine) with a ratio in the slag-cement mixture of 95:5, 75:25, and 55:45 (slag : Portland cement).

Sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) with CAS 497-19-8 was used as the alkaline component in the form of a non-hygroscopic powder and in the form of a solution with $\rho = 1.24 \text{ g/cm}^3$. When using the alkaline component in

powder form, the mixture of "slag + Portland cement + powder + additive" was mixed with water. When using the solution, the mixture of "slag + Portland cement + additive" was mixed with an aqueous solution of the alkaline component with $p = 1.24 \text{ g/ml}$.

Soluble high-modulus sodium glass with CAS 1344-09-8, $M_s = 2...3$, and $p = 1.35 \text{ g/cm}^3$ was also used as an alkaline component.

As regulators of the setting time and structure formation of compositions with sodium metasilicate, an additive LSTM (lignosulfonate technical modified sodium - $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$) according to CAS 8061-51-6 was used in the form of a concentrated solution with $p = 1.25$, $K = 45\%$, and $\text{pH} = 9$.

To regulate the setting times of compositions based on high-modulus sodium soluble glasses with $M_s \geq 2$, trisodium phosphate additives – $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (hereinafter referred to as TSP) and glycerol – $C_3H_8O_3$ or $C_3H_5(OH)_3$ with CAS 10101-89-0 and $p = 1.228 \text{ g/cm}^3$ were used to regulate the setting times of compositions based on high-modulus sodium soluble glasses with $M_s \geq 2$. According to, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ salt was used as a modifier to increase the resistance of high-modulus sodium silicates to coagulation when interacting with slag (cement) and, thus, to slow down the setting of the studied cement compositions.

The following were used as structure-forming additives to regulate the shrinkage and whiteness of alkali-activated slag Portland cement and reaction powder concrete finely dispersed calcium carbonate ($CaCO_3$) according to CAS 471-34-1 with a whiteness of 90% in powder form, finely dispersed titanium dioxide TiO_2 (rutile) according to CAS 13463-67-7, kaolin class KH 84 according to CAS 1332-58-7, used in the paper industry with a whiteness of 84%. Pigments of mineral origin were also used.

Polypropylene and copolymer propylene fiber in the amount of $3...4 \text{ kg/m}^3$ was used for micro-reinforcement.

Standard sand (DSTU B V.2.7-189:2009) and river quartz sand with $M_k = 1.16$ were used as fine aggregate in cement-sand mortars.

The impact strength (impact toughness) testing of the RPC was performed according to the method described in the textbook *Budivel'ne materialoznavstvo / za red. Kryvenka P.V. – Kyi'v: Lira-K, 2012. S.55.*

The structure formation of compositions and the physical, mechanical, and operational properties of binders and concretes were controlled using a set of physical and mechanical (strength, impact strength, shrinkage) and physicochemical research methods (XRF, probe analysis of the microstructure of cement stone on a scanning electron microscope-microanalyzer, calorimetry, galvanic e.r.s., electrical resistance of pastes, contraction). The whiteness of the samples was determined using an NS810 spectrophotometer with a wavelength range of 400...700 nm. For comparison, a Ral 9016 sample with a whiteness degree of $L = 98.85$ was used.

To optimize the composition of fine-grained concretes and facilitate the processing of the obtained data, mathematical planning of experiments of the FFE-2³ and FFE-3³ types was used, which has traditionally proven itself well in scientific research.

The research identified the main significant factors that can significantly influence the structure formation of alkali-activated cements in terms of ensuring high physical, mechanical, operational, and special properties. These are the aluminosilicate composition of cement, the parameters of soluble sodium silicates (silicate modulus, aggregate state, dosage), and the nature of modifying additives. Alkali-activated cements, in which sodium silicates are used as the alkaline component, are distinguished by their rapid strength gain, high activity, impact strength, and frost resistance. This indicates the promise of their use as a basis for obtaining reaction-powder concretes for the protection of critical infrastructure.

Studies were conducted on regulating the setting times of cements activated with soluble sodium silicates with $M_s = 1$ ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$ – sodium metasilicate pentahydrate) and $M_s = 2...3$. Sodium metasilicate pentahydrate was used in two aggregate states: in powder form and in the form of an aqueous solution.

To control the rheological properties and setting times of alkali-activated cements based on sodium metasilicate, sodium LSTM additive was used.

It has been shown that the introduction of sodium metasilicate into cement in the form of an aqueous solution leads to a significantly greater intensification of structure-forming processes and a reduction in setting times compared to the option of using sodium metasilicate in powder form mixed with water. It has been established that an increase in the content of Portland cement in the slag-cement mixture also leads to a significant reduction in setting times, which in most cases is unacceptable from the point of view of technological requirements.

The study of the effect of LSTM additive showed the possibility of effective control of setting times when it is used not in the amount recommended by regulatory documents for traditional clinker cements (0.1...0.3%), but in an increased amount—up to 4%. As a result, technologically acceptable setting times within the range of 0–38...2–24 hours-minutes were obtained when using sodium metasilicate as an alkaline component and LSTM additive in an amount of 2...4%.

Depending on the aggregate state of the alkaline component, alkali-activated slag Portland cements were obtained with an activity of 56...65 MPa after 28 days when sodium metasilicate was added in powder form with mixing with water, and 104.1...115.1 MPa when sodium metasilicate was added in the form of a solution.

The results of the study of the structure formation of alkali-activated slag Portland cement compositions (XRD, calorimetry, galvanic-e.m.f., paste resistance, contraction) confirmed the above conclusions and were in good correlation with the obtained technological and physical-mechanical characteristics.

The production of highly active alkali-activated slag Portland cements made it possible to move on to the development and research of decorative slag Portland cements based on them.

Studies were carried out on the effect of whitening additives (TiO_2 and $CaCO_3$) and Portland cement in a "slag + Portland cement" mixture (with slag content in this mixture of 45, 70, and 95%) on the degree of whiteness of binding compositions and their physical and mechanical properties using a full factorial experiment of the FFE-3² type with response functions in the form of whiteness, setting time, and

compressive strength. The alkaline component is sodium metasilicate pentahydrate in an amount of 10%, in the form of a powder mixed with water.

According to the requirements of DSTU B V.2.7-268-2011, to obtain a white color, Portland cement clinker of white cement must have a whiteness of $\geq 68\%$. For yellow-red and brown colored cements, this indicator must be $\geq 40\%$.

According to the results obtained, the optimal amount of TiO_2 additive is 4...5%. In this case, the whiteness of alkali-activated slag Portland cement at a level of 68% is achieved when the slag content in alkali-activated slag Portland cement is at least 75% (and up to 25% Portland cement). All other compositions with a slag content of up to 55% and a Portland cement content of up to 45% have a whiteness of 48–65% and meet the requirements for yellow-red and brown colored cements. Setting time is 34...73 minutes.

Similar quality characteristics are observed when using a 24% bleaching additive $CaCO_3$.

The composition of alkali-activated decorative cements has been optimized according to the whiteness criterion depending on the amount of iron oxide in the slag within the range of 0.4...2.6%, while ensuring the whiteness of the cement stone is not less than 70%. The range of iron oxide content in slag of 0.4 to 2.6% allows the use of all known blast furnace slag in Ukraine to obtain white alkali-activated cements.

Fine-grained concretes based on white alkali-activated slag cements in a ratio of 1:3, with sodium metasilicate in powder form, mixed with water and pigmented with a coloring mineral additive, have a compressive strength of 49.1...56.8 MPa at 28 days, and after 180 days – 66.8...67.5 MPa. All compositions have good hardening dynamics and, based on the strength at 2 days – 35...37 MPa, they can be classified as fast-hardening.

It has been established that the shrinkage values are within the range of 0.54...0.77 mm/m. The highest shrinkage is observed in compositions with kaolin additive, and the lowest – with calcite additive.

The frost resistance of decorative compositions is not lower than F200. All compositions are also resistant to alternating wetting and drying.

Compositions with different bleaches and pigments of different colors have successfully passed the test for color fastness to ultraviolet irradiation and heat and moisture treatment.

All samples of alkali-activated fine-grained concrete, both control and decorative, passed the efflorescence test with positive results. To guarantee the absence of efflorescence (discoloration), a water-retaining additive CMC was added to the decorative solutions in an amount of 0.25%.

According to the results of tests of cement-sand mortars with a composition of 1:3, prepared in laboratory conditions, the water-retention capacity of all compositions, including control ones, is sufficiently high and ranges from 94.3 to 96.5%. The addition of CMC (carbomethylcellulose) improved these indicators to 96.2...98.6%. In addition to increasing water retention capacity, the addition of CMC improves the rheological properties of the mixture, increases its plasticity and ease of use, and reduces the risk of efflorescence.

Optimization of alkali-activated slag Portland cement compositions based on physical, mechanical, and decorative characteristics enabled the development of reaction powder concrete (RPC) based on these compositions.

At the first stage of research, the dependence of the strength of cement-sand concretes at different hardening times on the ratio of "binder : sand" within the range of 1:3...1:1 was established. River sand, quartz sand, with $M_k = 1.16$. The slag:Portland cement ratio in the slag-cement mixture was 95:5. The alkaline component was sodium metasilicate pentahydrate in powder form. The mixture was mixed with water.

As expected, an increase in the binder content in the composition leads to an increase in strength. The compressive strength of the 1:1 composition at 28 days was 87.5 MPa, the 1:2 composition was 67.7 MPa, and the 1:3 composition was 49.8 MPa. At 360 days, the values were 123.9, 94.6, and 64.8 MPa, respectively. The

highest strength was demonstrated by composition #1 with a binder:sand ratio of 1:1, which was accepted for further research as a reaction-powder concrete.

Optimization of the fractional composition of river sand improved strength indicators at all hardening stages by 5...6%, apparently due to denser packing of aggregate grains and reduced water consumption associated with a decrease in the specific surface area of the aggregate.

All compositions, both with optimized and non-optimized fractional composition of sand, demonstrated particularly rapid compressive strength gain of 35.7...40.0 MPa after 1 day. After 28 days, it was 87.5...91.8 MPa, and after 360 days, it was 123.9...128.3 MPa.

The ratio of compressive strength to flexural strength was generally 5.3...5.9 at 28 days and 5.8...6.5 after 360 days, indicating increased crack resistance of the material.

The use of sodium metasilicate in the form of a solution with $p = 1.24$ g/ml significantly intensified the structure-forming processes compared to the powdered version of sodium metasilicate and allowed for super-fast compressive strength gain of 52.3...56.0 MPa after 1 day, 73.8...76.3 MPa after 2 days, and 85.0...87.1 MPa after 3 days. The activity at 28 days was 102.4...108.7 MPa, and the strength after 360 days was 124.8...141.4 MPa, depending on the Portland cement content in the slag Portland cement mixture. An increase in the Portland cement content accelerates strength gain in the early stages (up to 3 days), but slightly reduces it in the longer term.

The slightly lower activity of the binder composition when using sodium metasilicate powder compared to mixing with an aqueous solution of sodium metasilicate is obviously due to the time and energy required to dissolve the powder compared to the aqueous solution of metasilicate, which has a higher alkalinity from the outset and immediately interacts with the components of the binder composition. This is particularly noticeable in the early stages of hardening. However, over time, this difference is significantly reduced.

The influence of the silicate modulus of soluble sodium silicates on the strength of reinforced concrete structures has been revealed. It has been shown that the use of soluble sodium silicates with $M = 2...3$ in the presence of 55...95% slag in alkali-activated slag Portland cement ensured the production of ultra-fast-setting high-strength reaction powder concretes with compressive strength after 3 hours of 19.0...28.0 MPa, after 1 day of 40.0...45.7 MPa, after 7 days of 69.2...95.3 MPa, after 28 days of 77.7...129.8 MPa, after 90 days – 82.7...138 MPa, after 180 days – 84.8...141.5 MPa, after 360 days – 88.2...144.6 MPa, depending on the value of the silicate modulus of soluble glass and the composition of slag Portland cement. The optimal solution is to use soluble sodium glass with $M_s = 2.5...2.6$.

The setting time was 34...46 minutes, but it can be extended to 60...90 minutes by using the complex additive "TNF + glycerin".

The impact (ballistic) strength of RPC samples based on alkali-activated slag Portland cements was 3354...4315 kJ/m³ after 28 days, based on traditional Portland cement – 3001 kJ/m³, and after 180 days, 4413...4805 kJ/m³ and 4001 kJ/m³, respectively.

The nature of destruction and higher impact resistance indicators of RPC based on alkali-activated slag Portland cements can be explained by the peculiarities of the phase composition of new formations with a predominance of low-basic calcium hydrosilicates and hydroaluminosilicates of mixed Na-Ca composition, the ratio of the gel-like and crystalline components of hydraulic new formations with a predominance of the gel-like component, which is confirmed by other authors.

In addition, concretes of this class have higher adaptive properties and the ability to self-heal defects in the form of cracks if they appear as a result of extreme operating conditions.

Regardless of the composition, the impact strength of all RPCs increases over time.

The high crack resistance of such concrete is confirmed by the ratio of compressive strength to flexural strength within the range of 5.3...5.9 at 28 days of age.

As a result of analyzing the problem of shrinkage deformations of RPC based on both traditional clinker cements and alkali-activated cements in particular, factors for controlling the deformation of these concretes based on a binder system of "granulated blast furnace slag + Portland cement + soluble sodium silicates" with a slag content in the system of 5...55% were identified. It has been shown that the most effective factors in counteracting the shrinkage deformation of alkali-activated cements and RPC based on them are the use of nanomodifying mineral additives and the presence of Portland cement in the "slag + Portland cement" mixture. The influence of other factors, which are less effective, decreases in the following order: the presence of fiber > temperature and humidity conditions of hardening > silicate modulus of soluble silicates > aggregate state of soluble sodium silicates > granulometry of the filler.

It has been found that microstructure compaction and intensification of crystallization processes in the cement matrix are achieved by a nanomodifying additive of finely dispersed calcite carbonate ($CaCO_3$), which reduces concrete shrinkage by 1.6...1.7 times to values of 0.55...0.7 mm/m at the moment of stabilization after 90 days of hardening. 0.7 mm/m at the moment of stabilization after 90 days of hardening. In addition, reducing the size of calcite particles from 8...10 μm to 1...5 μm accelerates and deepens the structure-forming processes of reaction-powder concretes and further reduces deformations by 5...6%. The nano-additive of titanium oxide TiO_2 also has a positive effect on reducing shrinkage deformations, which in an amount of 5% allowed to reduce shrinkage by 12...15%. In addition, nano- TiO_2 and $CaCO_3$ additives significantly whiten the binding component of RPC to a level of $\geq 70\%$, which allows RPC to be classified as decorative.

The effectiveness of micro-reinforcement of RPC with polypropylene and copolymer-propylene fiber in an amount of 3...4 kg/m^3 has been demonstrated, which reduced shrinkage by 30...35%. At the same time, fiber with a size of 6...12 mm showed better results than fiber with a size of 24 mm.

Testing the effect of heat and moisture treatment on the deformation properties of alkali-activated cements and RPC showed its effectiveness and positive impact,

with a reduction in inherent shrinkage deformation of 15...20% compared to naturally hardened samples.

When using sodium metasilicate in the form of an aqueous solution, the inherent shrinkage deformation at the time of stabilization at 90 days was 0.98 mm/m. The use of sodium metasilicate in powder form reduced shrinkage deformation from 0.98 mm/m to 0.89 mm/m, i.e., by 9.0%, compared to the use of sodium metasilicate in solution form.

The influence of the silicate modulus of soluble sodium silicates on the shrinkage and strength of RPC has been revealed. It has been established that a decrease in M_s from 3 to 1 leads to a decrease in shrinkage from 1.13 to 0.98 mm/m..

It has been proven that optimizing the grain composition of the aggregate allows for an additional reduction in shrinkage of 4...6% compared to control concrete samples using non-optimized aggregate.

It has been shown that the combined effect of the above factors (nano-additives, micro-reinforcement, heat and moisture treatment, aggregate state of the alkali component, silicate modulus of soluble sodium silicates, optimization of aggregate granulometry) allows obtaining RPC with its own shrinkage deformations within 0.5...0.6 mm/m, which is comparable to conventional concretes.

As a result of these measures, high-strength alkali-activated cement reaction powder concrete of strength class C80/95 with high early strength kinetics (52.3; 76.3; 85.0 MPa at 1, 2, 3 days, respectively), high crack resistance (with a compressive strength to flexural strength ratio of 5.3...5.9), reduced shrinkage deformations (0.5...0.6 mm/m), high weather resistance and frost resistance \geq F300, stable performance characteristics over time. In terms of early strength gain, ultra-rapid hardening RPC significantly outperforms concretes based on alumina cement, super-rapid hardening Portland cement, and low water demand cement, while having acceptable shrinkage deformation. Given the high physical, mechanical, operational, and special characteristics of the RPCs obtained, they can be classified as "highly functional".

The *technological aspects of obtaining RPC* based on nanomodified alkali-activated cements have been revealed.

The influence of the method of introducing the alkali component (aggregate state – powder/solution) and the composition of slag-containing cement on the setting time – one of the main technological factors in obtaining RPC – has been revealed. The use of sodium metasilicate ($M_s = 1$) in the form of a solution ensured the maximum reduction in the soluble-binding ratio and more intensive development of concrete strength compared to the use of metasilicate in powder form – by 30.5%; 23.5%; 18.4%; 6.1%; and 3.9%, providing compressive strength of 52.3; 85.0; 108.7; 136.1; and 141.4 MPa at ages 1, 3, 28, 180, and 360 days, respectively. All compositions demonstrated a stable and monotonous increase in long-term strength. The ratio of compressive strength to flexural strength in the range of 5.3...5.9 confirmed the high viscosity and crack resistance of concrete. Increasing the Portland cement content in the slag-cement binder system from 5 to 45% leads to an intensification of strength gain in the early stages (up to 3 days) and a reduction in setting time. When using sodium metasilicate ($M_s = 1$), depending on its aggregate state (powder, solution) and the composition of the aluminosilicate component, the setting time can be 19...100 minutes. And when adding LSTM, it is 40...118 minutes.

It has been shown that RPCs based on alkali-activated slag Portland cements demonstrate higher ballistic characteristics compared to RPCs based on traditional Portland cement. Thus, the developed RPCs demonstrate an increase in key properties over time (compared to 28 days of age): compressive strength after 360 days – up to 141.4 MPa (an increase of 30.1%) and 144.6 MPa (9.1%); impact strength after 180 days – up to 4413 kJ/m³ (an increase of 31.6%) and 4805 kJ/m³ (an increase of 11.3%).

Based on the method of absolute volumes of raw components of concrete mix, a methodology for calculating the composition of sand concretes based on alkali-activated slag Portland cements, including reaction powder concretes (RPC) and concretes for 3D forming, has been proposed. For example, the consumption of

ingredients per 1 m³ with a ratio of "binder : sand" of 1:1, using an alkali component in powder form and mixing with water [6]:

- | | |
|---|--------------------------------|
| – binder (slag + PC + alkaline component) | – 1034 kg/m ³ ; |
| – fine river sand (Mk = 1.16) | – 1034 kg/m ³ ; |
| – water | – 220...230 l/m ³ ; |
| – W/C | – 0.213...0.222. |

The composition was designed taking into account the technology of laying concrete mixture RPC. Under the influence of *vibration* during laying, the content of entrained air does not exceed 4...8% by volume.

The use of RPC for forming products by *extrusion* or in *3D-printers* with the determination of the main technological parameters of the process was also considered. It was established that the consistency of concrete mixes should correspond to grades from S1 (cone slump 1...4 cm) to V3 (stiffness 6...10 s) depending on the volume and configuration of the product, the type of extruder (screw, screw), the pressure and speed of extrusion of the mixture. The pressure and extrusion speed vary depending on the type of equipment. Fast-setting mixtures with setting times of 25...40 min are recommended. RPC mixtures for 3D-printing should have the following basic characteristics: Sutard flow 12...15 cm (or 10...14 cm on a mini-slumpcone), water retention $\geq 97\%$, setting speed ≤ 20 min. Given the high intensity of RPC strength gain, including in the early stages, it has been proven that heat treatment can be dispensed with. In certain special cases where heat treatment is technologically necessary, it is advisable to limit the temperature to no higher than 50°C. This indicates the energy efficiency of the developed RPCs.

Based on the data obtained during the research, technological recommendations have been developed for the production and use of high-performance reaction-powder concretes based on alkali-activated cements for the protection of critical infrastructure facilities.

Keywords: alkali-activated decorative slag Portland cements, reaction powder concretes, strength, ballistic characteristics, shrinkage, RPC calculation method, technological recommendations.

ЗМІСТ

ВСТУП	38
1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ І ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ	50
1.1. Реакційно-порошкові бетони і перспективи підвищення їх ефективності	50
1.1.1. Застосування лужно-активованих цементів	56
1.1.2. Надання декоративних властивостей лужно-активованим цементом	62
1.2. Теоретичні передумови, наукова гіпотеза і задачі досліджень	68
2. СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	73
2.1. Сировинні матеріали	73
2.2. Методи досліджень	77
2.2.1. Фізико механічні дослідження	77
2.2.2. Фізико хімічні дослідження	79
3. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УПРАВЛІННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЛУЖНО- АКТИВОВАНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ	82
3.1. Вивчення процесів твердіння і структуроутворення швидкотверднучих наномодифікованих лужно-активованих шлакопортландцементів, як основи для отримання реакційно- порошкових бетонів	82

3.1.1. Вплив способу введення лужного компонента та складу шлаковміщуючого цементу на строки тужавлення	82
3.1.2. Вплив на строки тужавлення добавки ЛСТМ та її кількості ..	84
3.1.3. Визначення особливостей процесів структуроутворення лужно-активованих шлакопортландцементів залежно від агрегатного стану лужного компоненту і присутності модифікуючих комплексів	86
3.1.4. Вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та модифікуючих добавок на основні технологічні і фізико-механічні властивості лужно-активованих цементів ..	94
Висновки за розділом	96
4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КЕРУВАННЯ ДЕКОРАТИВНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ У СИСТЕМІ "ШЛАК + ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ + ЛУЖНИЙ КОМПОНЕНТ"	97
4.1. Вплив відбілюючих добавок на ступінь білизни лужно-активованих шлакових цементів та їх фізико-механічні характеристики	97
4.2. Вплив каоліну на фізико-механічні властивості декоративних лужно-активованих шлакових цементів	102
4.3. Вплив хімічного складу шлаків на білизну лужно-активованих шлакових декоративних цементів	104
4.4. Оптимізація складів лужно-активованих декоративних цементів з урахуванням хімічного складу шлаків	106
4.5. Визначення особливостей процесів структуроутворення декоративних лужно-активованих шлакопортландцементів у присутності модифікуючих комплексів	110
4.5.1. Фазовий склад і морфологія гідратних новоутворень	110

4.5.2. Дослідження розподілу і ступеню зв'язування вільного лугу у цементному камені складу "(шлак + цемент) + модифікуюча добавка + метасилікат натрію"	114
4.5.3. Тепловиділення складів "(шлак + цемент) + модифікуюча добавка + метасилікат натрію + пігмент"	116
4.6. Економічний аспект використання підбілювачів	118
4.7. Вплив вмісту портландцементу у суміші "шлак + портландцемент" та відбілюючих добавок на білизну лужно-активованих декоративних шлакопортландцементів	120
Висновки за розділом	125
5. ВИВЧЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ТА ОСНОВНИХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕКОРАТИВНИХ ЛУЖНО-АКТИВОВАНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ	128
5.1. Вплив відбілюючих та пігментних мінеральних добавок на еволюцію фізико-механічних та експлуатаційних властивостей декоративних лужно-активованих шлакових цементів	128
5.1.1. Міцність на стиск	128
5.1.2. Власні деформації усадки	131
5.1.3. Морозостійкість і атмосферостійкість	133
5.1.4. Стійкість кольору до ультрафіолетового випромінювання і пропарювання	134
5.1.5. Схильність до висолоутворення	135
5.1.6. Водоутримання	137
Висновки за розділом	137

6. РОЗРОБКА СКЛАДІВ РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНО-АКТИВОВАНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	139
6.1. Оптимізація складів реакційно-порошкових бетонів	139
6.1.1. Вплив співвідношення "цемент : пісок" на міцність бетонів ..	139
6.1.2. Вплив гранулометрії дрібнозернистого заповнювача на міцність РПБ	141
6.1.3. Вплив агрегатного стану лужного компонента на міцність РПБ	143
6.1.4. Вплив алюмосилікатної складової в'язучого на міцність РПБ	145
6.1.5. Розробка надшвидкотверднучиз високоміцних РПБ на основі висомодульних розчинних натрієвих силікатів	147
6.1.6. Генезис міцності РПБ	151
6.1.7. Ударна міцність та тріщиностійкість РПБ	154
6.2. Управління деформаціями усадки реакційно-порошкових бетонів ..	157
6.2.1. Вплив вмісту портландцементу у в'язучому, складу бетону і наномодифікованих мінеральних добавок на усадку РПБ ..	157
6.2.2. Вплив мікроармування та тепловологої обробки на деформації усадки РПБ	162
6.2.3. Управління деформаціями реакційно-порошкових бетонів при використанні високомодульного розчинного натрієвого скла	163
6.3. Розробка рецептур піщаних бетонів	164
6.4. Морозостійкість, атмосферостійкість і водостійкість РПБ	167

6.5. Натурні випробування декоративних покриттів з лужно-активованих реакційно-порошкових бетонів	168
Висновки за розділом	170
7. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА ДЕКОРАТИВНИХ РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВИХ БЕТОНІВ, ЇХ ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ І МОЖЛИВІ СФЕРИ ВПРОВАДЖЕННЯ	175
7.1. Загальні положення	175
7.2. Опис технологічного процесу	178
7.3. Приймання і зберігання вихідних сировинних компонентів	179
7.4. Базові склади реакційно-порошкових бетонів та їх основні технологічні та фізико-механічні характеристики	179
7.5. Технологія приготування бетонної суміші реактивно-порошкових бетонів	181
7.6. Економічна ефективність і можливі сфери впровадження розроблених реакційно-порошкових бетонів	182
Висновки за розділом	184
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ	186
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	188
ДОДАТОК. Технологічні рекомендації щодо виробництва і експлуатації реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих шлакопортландцементів для захисту об'єктів критичної інфраструктури	206

ВСТУП

Актуальність теми

Розвиток промисловості та політики безпеки вимагає нових будівельних матеріалів, до яких висувається цілий ряд вимог – вони повинні бути безпечнішими, екологічними, економними, декоративними, мати ряд спеціальних властивостей, що пов'язано з сучасними викликами. З іншого боку, аналіз сучасних тенденцій у світовому матеріалознавстві, військово-політична ситуації у світі, і в Україні зокрема, вказують на пріоритетність розробки і використання будівельних матеріалів з високими та надвисокими фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками, які здатні витримувати значні динамічні навантаження. Це, у першу чергу, цементи і бетони на їх основі [1, 2]. Існує попит і зацікавленість в отриманні подібних матеріалів. Але щоб забезпечити ефективність використання таких цементів у бетонах слід значно підвищити їх активність та формування комплексу спеціальних властивостей – високих пружно-пластичних характеристик, високої тріщиностійкості, ударної міцності, регульованих власних деформацій, морозостійкості, водонепроникності, здатності тверднути при від'ємних температурах та під водою, вогнестійкості, корозійної стійкості, низького тепловиділення і, не в останню чергу, декоративності та зручності використання, яка може бути реалізована у форматі сухих будівельних сумішей.

Таким чином, попит на неорганічні цементні матеріали та бетони на їх основі з вищевказаними властивостями великий. Це обумовлює актуальність проблеми і необхідність її вирішення.

Більшість будівельних матеріалів ґрунтується на портландцементях. Зокрема, декоративні цементи на основі білого портландцементу, який широко не виробляється та імпортується у багатьох країнах. Але такі декоративні

цементи мають багато недоліків властивих для традиційного портландцементу, зокрема високі енергетичні затрати, не екологічність. Використання декоративних лужно-активованих цементів може стати життєво важливою альтернативою у виробництві білих та кольорових цементів. Вони здатні надавати ряд особливих властивостей – стабільність кольору, довговічність, високу адгезію тощо [3-9].

Основні світові тенденції спрямовані на підвищення вимог до багатофункціональності і довговічності будівельних матеріалів, підвищення ефективності використання цементів, зменшення енерговитрат і собівартості для підвищення їх декоративних властивостей шляхом використання ефективних засобів отримання розчинів і бетонів на їх основі за рахунок додаткового запровадження природних та техногенних модифікаторів у присутності ефективних ПАР.

Відповідність дисертаційної роботи зазначеним тенденціям сприяє, з одної сторони, становленню економіки замкнутого циклу, направленої на забезпечення ефективності виробництва та збереження навколишнього середовища, а з іншого боку, підвищенню декоративних, фізико-механічних та експлуатаційних показників при зведенні нових та ремонті старих споруд загально-будівельного та спеціального, у т.ч. стратегічного призначення.

Доцільність виконання завдань, на вирішення яких спрямовано дисертаційну роботу, обґрунтована результатами попередніх досліджень вітчизняних та закордонних авторів при виконанні практичних розробок як в Україні, так і за кордоном. Отримані результати потребують систематизації та розвитку проблематики у напрямку управління як складом гідратних новоутворень цементного каменю, так і структури бетонів, здатних забезпечити необхідний рівень декоративних властивостей, механічну міцність, ударну стійкість та їх довговічність.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота пов'язана з виконання держбюджетної тематики № 2ДБ-2023 "Розробка реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих цементів для захисту об'єктів критичної інфраструктури" (№ держреєстрації 0123U101832).

Матеріали дисертаційної роботи включені у науково-технічні звіти кафедри "Технології будівельних конструкцій і виробів" та Науково-дослідного інституту в'язучих і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури.

Мета і задачі дослідження

Метою дисертаційної роботи є визначення оптимальних умов отримання, управління властивостями і використання декоративних реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів, а також створення нових матеріалів та розробка прикладних і технологічних рішень отримання надвисокоміцних реакційно-порошкових ефективних бетонів на основі лужно-активованих наномодифікованих шлакопортландцементів, які можуть бути використані як для спорудження цивільних об'єктів, так і для спорудження та захисту об'єктів військової та критичної інфраструктури.

Відповідно до поставленої мети були вирішені такі задачі:

- досліджено вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та модифікуючих добавок органічного та неорганічного походження на **строки тужавлення і збереженість їх у часі**; встановлено вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та модифікуючих добавок органічного та неорганічного походження на **структуруутворення** лужно-активованих шлакопортландцементів і на

- основні фізико-механічні характеристики* РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів;
- розроблені ефективні засоби регулювання *власними деформаціями* наномодифікованих РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів;
 - досліджено вплив модифікуючих добавок на *експлуатаційні властивості* реакційно-порошкових бетонів на основі наномодифікованих лужно-активованих цементів (міцність, ударна міцність, тріщиностійкість, власні деформації усадки, здатність тверднення у різних умовах, генезис міцності і стійкість кольору у часі);
 - розроблені *технологічні основи виготовлення і експлуатації* матеріалів на основі наномодифікованих лужно-активованих шлакопортландцементів;
 - розроблені *технологічні рекомендації* щодо виробництва і експлуатації модифікованих реакційно-порошкових бетонів;
 - встановлено *вплив хімічного складу і особливостей мікроструктури* лужно-активованого шлакопортландцементу залежно від вихідного шлакового та лужного компонентів *на зміну забарвлення бетонів* при твердненні у нормальних умовах та на повітрі;
 - обґрунтовано тип та кількісний вміст ПАР у комплексі з наноструктурними модифікаторами на зменшення водо-цементного відношення для загальної активізації процесів структуроутворення, формування початкової структури декоративних бетонів та направлений їх розвиток у часі *для запобігання утворення висолів* у кінцевому продукті під дією зовнішнього середовища;
 - визначено типи мінеральних барвників, їх кількісний вміст при отриманні заданих кольорів матеріалів і досліджено розвиток міцності та довговічність РПБ у їх присутності;
 - виконано *дослідно-промислову перевірку технологічності та швидкості тверднення* отриманих декоративних РПБ у природних натурних умовах залежно від атмосферних умов зовнішнього середовища;

- досліджено *стійкість забарвлення та стійкість структури* матеріалів після стандартних і натурних випробовувань РПБ.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна роботи полягає:

- у визначенні *закономірностей композиційної побудови* лужно-активованих цементів, які забезпечують отримання на їх основі високоефективних матеріалів типу реакційно-порошкових бетонів з високою кінетикою набору міцності, пружно-пластичними властивостями, регульованими власними деформаціями, здатністю тверднути під водою, при від'ємних температурах при регульованій консистенції;
- у розвитку достовірних уявлень про *підвищення потенціальних можливостей* лужно-активованих цементів у бетонах нового покоління шляхом керовано-направленого додаткового синтезу у цементних матрицях гідроалюмосилікатів, подібних за структурою природним цеолітам та при модифікуванні нанодобавками у вигляді силікатів натрію і високоактивних алюмосилікатів;
- у вивченні *особливості формування мікроструктури* та порового простору довговічних декоративних лужно-активованих реакційно-порошкових бетонів у присутності мінеральних модифікаторів та ПАР.
- у визначенні *закономірності впливу на процеси відбілювання* декоративних лужно-активованих реакційно-порошкових бетонів, у т.ч. фотокаталітичного діоксиду титану у присутності ефективних ПАР та їх комплексів з карбонатними та алюмосилікатними сполуками;
- у визначенні *можливості і умов отримання* декоративних РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів за рахунок модифікації їх відбілюючими нано-добавками у поєднанні з поверхнево-активним

речовинами з отриманням оптимальної структури штучного каменю, яка забезпечує необхідні фізико-механічні, спеціальні і декоративні властивості.

На відміну від наукових робіт вітчизняних та закордонних вчених, вказана розробка запропонована при використанні ефективних лужно-активованих шлакопортландцементів, а не традиційних портландцементних в'язучих речовин, які потребують складних технологій виготовлення, відрізняються низькою екологічністю, високою енергоємністю і характеризуються нестабільними характеристиками.

Практичне значення одержаних результатів

Практична реалізація завдань проекту дозволяє *суттєво розширити* напрямки використання розчинів і бетонів на основі лужних декоративних шлакопортландцементів, як аналогу декоративних традиційних цементів, що за рахунок використання відходів та супутніх продуктів металургії та теплоенергетики (металургійних шлаків, паливних зол, відходів виробництва алюмінію тощо) сприятиме вирішенню питань будівельно-виробничого комплексу, а також *екологічних проблем поводження із великотоннажними відходами*. Причому, зазначені проблеми є актуальними не тільки для України, але й для всього світу, підтвердженням чого є регулярне проведення заходів, присвячених цим питанням.

Визначені заходи відбілювання та отримання довговічних декоративних матеріалів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів, що дозволяє *суттєво підвищити терміни експлуатації* будівельних споруд загального та спеціального призначення, надати їм декоративної виразності. Зазначене дозволяє *зменшити витрати на експлуатацію* таких конструкцій, споруд, об'єктів, *збільшити строк їх безвідмовної служби*, що сприяє розвитку та ефективності економіки.

За результатами аналізу світових ринків можна стверджувати, що запропоновані декоративні цементи та матеріали на основі лужно-активованих шлакопортландцементів *будуть мати попит на ринку України та світу з огляду на високу енерго- та ресурсоемність традиційних білих та декоративних цементів. Крім того, для України це шанс зменшити імпорتنу складову економіки, адже всі білі цементи на нашому ринку є імпортованими матеріалами.*

Отримані знання у результаті виконання даної роботи *можуть бути реалізовані на договірних умовах як в Україні, так і за кордоном за рахунок виконання робіт за договорами, контрактами та ліцензійними угодами. Таким чином, результати виконання проекту будуть конкурентоздатними і відповідати потребам розвитку технологій, суспільства та економіки України, сприяти підвищенню сталого розвитку країни у цілому. Крім того, масштабне використання промислових відходів знаходиться у розрізі пріоритетних цільових програм уряду України (рішення РНБО "Про комплекс заходів щодо вдосконалення проведення моніторингу довкілля та державного регулювання у сфері поводження з відходами в Україні", тощо) та завдань із забезпечення екологічної складової національної безпеки, а запровадження випуску білих цементів в Україні зменшить імпорتنе навантаження на економіку країни, що також є питанням національної безпеки.*

Практична цінність розробки бетонів нового покоління, а саме реакційно-порошкових бетонів на основі наномодифікованих лужно-активованих шлакопортландцементів, є надзвичайно високою також і у галузі безпеки і обороноздатності країни. Цінність для практично-соціального розвитку країни очікуваних напрацювань обумовлена запровадженням запропонованих цементів, виготовлених за ресурсо- та енергозберігаючими технологіями при відповідальному відношенні до екології оточуючого середовища (зменшення емісії CO_2) за рахунок використання побічних продуктів виробництва і відходів промисловості (доменні гранульовані шлаки, золи-винесення тощо). Вказані характеристики визначають перспективність

використання таких матеріалів при зведенні та захисті споруд критичної військової та цивільної інфраструктури: греблі, дамби, електростанції, станції водопостачання, укріплення, мостові конструкції, склади боєприпасів, амуніції, продовольства, дорожні та аеродромні покриття, фортифікаційні споруди тощо.

Враховуючи їх високі фізико-механічні, експлуатаційні та спеціальні характеристики їх можна віднести до "високофункціональних".

Практична цінність та зацікавленість у результатах даної роботи підтверджена листами підтримки від наступних провідних підприємств будівельної індустрії України: Промислово-будівельної групи "Ковальська", м.Київ; ПрАТ "Броварський завод залізобетонних конструкцій", м.Бровари; ПП "Київ-Ресурс", м.Київ; ПрАТ "Домобудівельний комбінат №4", м.Київ.

Особистий внесок здобувача

Полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та впровадженні розроблених матеріалів у виробництво, що відображено у його наукових публікаціях і апробації результатів.

Наукові публікації

1. P Krivenko, I Rudenko, O Konstantynovskyi, A Razsamakin Sustainable performance of alkali-activated blast furnace cement concrete with high freeze-thaw resistance. *OP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing*, 2023. 1254, 012003. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1254/1/012003> (Scopus).
2. Gelevera O., Razsamakin A., Rudenko I., Konstantynovskyi O., Smeshko V. *Development mix design alkali-activated cement powder concrete. Advances in*

Transdisciplinary Engineering. IOS Press, Vol.62. 2024. pp. 644–650.
doi: <https://doi.org/10.3233/ATDE241044> (Scopus).

3. Руденко І., Гоц В., Гелевера О., Разсамакін А. Управління термінами тужавлення шлаковміщуючих цементів, активованих метасилікатом натрію. *Будівельні конструкції. Теорія і практика*, 2023. 13, 110–123. <https://doi.org/10.32347/2522-4182.13.2023.110-123> (фахове видання).
4. Кривенко П. В., Руденко І. І., Гелевера О. Г., Разсамакін А. В. Вплив агрегатного стану лужного компоненту на властивості лужно-активованих цементів. *Збірник наукових праць "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди"*, №44, 2023. С.39-50. <https://doi.org/10.31713/budres.v0i44.05> (фахове видання).
5. Руденко І.І., Гелевера О.Г., Константиновський О.П., Смешко В.В., Разсамакін А.В. Реакційно-порошкові бетони на основі лужно-активованого цементу. *Збірник наукових праць "Будівельні конструкції. Теорія і практика"*. Вип.15. Київ: КНУБА, 2024. С.135-145. doi: <https://doi.org/10.32347/2522-4182.15.2024.135-145> (фахове видання).
6. Разсамакін А.В., Гоц В.І., Руденко І.І., Гелевера О.Г. Роль CaCO_3 у формуванні міцнісних і декоративних властивостей порошкового лужно-активованого шлакопортландцементного бетону. *Збірник наукових праць "Сучасне будівництво та архітектура"*, №09. Одеса: ОДАБА, 2024. с.77-81. <https://doi.org/10.31650/2786-6696-2024-9-71-81> (фахове видання).
7. Руденко І.І., Гелевера О.Г., Разсамакін А.В. Вплив складу реакційно-порошкових лужно-активованих шлакопортландцементних бетонів на еволюцію їх властивостей. *Збірник наукових праць "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди"*, № 47, 2025. С.211-224. DOI:[10.31713/budres.v0i47.24](https://doi.org/10.31713/budres.v0i47.24) (фахове видання).
8. Andriy RAZSAMAKIN The influence of technological factors on the properties of reaction powder concretes based on alkali-activated slag Portland cement/ *Збірник наукових праць "Будівельні конструкції. Теорія і практика"*. Вип.17.

Київ: КНУБА, 2025. С.12-28. DOI: 10.32347/2522-4182.17.2025.12-28. (фахове видання).

9. Gots V. I., Gelevera O. G., Razsamakin A. V. Provision of decorative and high performance properties to alkaline-activated slag portland cements (English). *Збірник тез міжнародної науково-технічної конференції "Структуроутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій"*. Одеса: ОДАБА, 2024. С. 28-31. https://drive.google.com/file/d/1jI7vWluCtPrF4HO4P4BpNs-_at6XPvwR/view .
10. Razsamakin A.V., Gots V.I., Rudenko I.I., Gelevera O.G. The role of CaCO_3 in the formation of strength and decorative properties of powder alkaline-activated slag cement concrete: *Тези доповідей X Міжнародної науково-практичної конференції*. Загальна редакція – М.Г. Сур'янінов. Одеса: ОДАБА, 2024. С. 187-192. https://drive.google.com/file/d/1DJDK4CIgV1jfiEJlvIobfhk-5mHedf4_/view .

Апробація результатів дисертації

Апробація результатів дисертації була реалізована у вигляді доповідей та тез доповідей на Міжнародних науково-комунікативних заходах та конференціях.

1. Razsamakin A.V., Gots V.I., Rudenko I.I., Gelevera O.G. The role of CaCO_3 in the formation of strength and decorative properties of powder alkaline-activated slag cement concrete. *Матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції "Актуальні проблеми інженерної механіки"*, 5-7 червня 2024 р. Одеса. ОДАБУ. С.187-192. https://drive.google.com/file/d/1DJDK4CIgV1jfiEJlvIobfhk-5mHedf4_/view .
2. Gots V. I., Gelevera O. G., Razsamakin A. V. Provision of decorative and high performance properties to alkaline-activated slag portland cements. *Збірник тез*

міжнародної науково-технічної конференції "Структурування та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій". 23 квітня 2024 року. Одеса. ОДАБУ. С.28-32.

https://drive.google.com/file/d/1jI7vWluCtPrF4HO4P4BpNs-_at6XPvwR/view.

3. Гоц В., Гелевера О., Разсамакін А. Ударно-захисні характеристики реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів. *Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції "Будівлі та споруди спеціального призначення: матеріали та конструкції"*, Київ: КНУБА, 14-15 травня 2025. С.187-188. <https://doi.org/10.59647/978-617-8633-07-3/1>.
4. Rudenko I.I., Helevera O.G., Razsamakin A.V., Makarenko S.I. The influence of silicate module of soluble sodium silicates on the strength of reactive powder concrete based on blast furnace cement. *Міжнародна науково-технічна конференція "Структурування та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій"*, Одеса, 22-23 квітня 2025. С.98-101. <https://drive.google.com/file/d/1Ivhm1yPl4wwL4GQvJuxeVVMHAE3JHJma/view>.
5. Rudenko I.I., Helevera O.G., Razsamakin A.V. Ballistic properties of reactive powder concretes based on alkali-activated slag and portland cements. *Міжнародна науково-технічна конференція "Гідротехнічне і транспортне будівництво"*, Одеса, 29-30 травня 2025.
6. Руденко І.І., Гелевера О.Г., Разсамакін А.В. Вплив складу реакційно-порошкових лужно-активованих шлакопортландцементних бетонів на еволюцію їх властивостей. XIII науково-практичний онлайн-семінар "Актуальні проблеми сучасної технології бетону: структура, властивості та склад бетону", 14 травня 2025 р. м. Рівне, НУВГП.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 наукових праць, з них:

- 6 – у наукових фахових виданнях України;
- 2 – у періодичних наукових виданнях інших держав, які включені до міжнародних наукометричних баз;
- 5 – у збірниках тез міжнародних конференцій;
- 1 – у матеріалах доповідей науково-практичного онлайн-семінару.

Крім того, в якості нормативного документу підготовані, узгоджені і затверджені Технологічні рекомендації щодо виробництва і експлуатації реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих цементів для захисту об'єктів критичної інфраструктури

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 187 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається зі Вступу, 7 Розділів та Загальних висновків по роботі. Повний обсяг дисертації становить 229 сторінок і включає 64 рисунки, 44 таблиці, 41 формулу, список використаних джерел із 182 найменувань та 1 Додаток на 24 сторінках.

РОЗДІЛ 1

**АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ І ТЕОРЕТИЧНІ
ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ****1.1. Реакційно-порошкові бетони і перспективи підвищення їх
ефективності**

У світовій будівельній практиці все більше зростає потреба у високоміцних бетонах з інтенсивним набором міцності у ранні строки. Це зумовлено постійним підвищенням вимог до фізико-механічних, експлуатаційних та спеціальних характеристик бетонів і прагненням до скорочення термінів будівництва.

Існують різні шляхи синтезу високоактивних швидкотверднучих мінеральних в'язучих систем. Це, наприклад, регулювання мінералогічного складу портландцементного клінкеру [10-14] з максимальним збільшенням у його складі аліту – C_3S і підвищенням дисперсності цементу. Це модифікування клінкеру добавками типу $C_{11}A_7Ca(F,Cl)_2$ [19, 20], синтез у складі клінкеру беліту і маєніту $C_{12}A_7$, а також беліту і сульфоалюмінату кальцію $C_3A \cdot CaSO_4$ [21]. Це введення до цементних композицій кристалізаційних компонентів (крентів) для збільшення рівномірних зростків у цементному камені, які є затравками для пришвидшення синтезу гідратних фаз [20]. У разі зміщення співвідношення складових клінкеру у бік переважного вмісту у ньому алюмінатів кальцію, можна одержати глиноземистий цемент і його різновиди, клінкер якого представлений переважно мінералами-алюмінатами CA , $C_{12}A_7$, CA_2 , які визначають його основні властивості, зокрема, особливо високу швидкість набору міцності [22].

Відомі роботи [23-25] з дослідження в'язучих властивостей не тільки у сполук кальцію, а й в інших лужноземельних металів – магнію, стронцію, барію, які розвивають теорію їхнього тверднення та дали змогу розробити цементи, які мають марки до 600, мають доволі швидкий набір міцності та відповідають вимогам світових стандартів.

Перераховані вище способи, які дають змогу одержувати швидкотвердіючі високоміцні в'язучі композиції активністю 60...70 МПа, як правило, пов'язані з підвищенням основності вихідного клінкеру. Це, у свою чергу, зумовлює синтез у складі цементного каменю новоутворень підвищеної основності, що, зрештою, спричиняє погіршення ряду інших властивостей затверділого штучного каменю, і, насамперед, його стійкості по відношенню до різних реагентів, а також стабільності набору міцності у результаті рекристалізаційних явищ у більш віддалені строки твердіння [16, 26, 27].

На сучасному етапі розвитку будівельної технології для зведення відповідальних споруд, які знаходяться у складних умовах експлуатації, все ширше застосовуються бетони нового покоління. Відмінними їх особливостями є висока міцність та швидкість її зростання, довговічність, знижені значення питомої витрати цементу на одиницю міцності. Отримання таких бетонів передбачає перехід на багатокomпонентні суміші з включенням до їх складу добавок суперпластифікаторів та дисперсних високоактивних мінеральних добавок.

До таких бетонів нового покоління належать високофункціональні дрібнозернисті бетони "High Performance concrete" та їх різновид – "Реакційно-порошкові бетони" (Reactive powder concrete) [1].

Реакційно-порошкові бетони (РПБ) – це бетони нового покоління без крупного заповнювача (щебеню/гравію), які складаються з дрібнодисперсного цементу, високодисперсного кремнезему, лужних активаторів (наприклад, рідкого скла, солей метасилікату натрію) та інших добавок, які реагують між собою для формування надзвичайно щільної та міцної структури, забезпечуючи високу міцність, довговічність, низьку проникність та застосування в 3D-друці.

Ключові особливості та склад РПБ:

- Відсутність крупного заповнювача. На відміну від звичайного бетону, РПБ не містить щебеню чи гравію, що робить структуру більш однорідною і бездефектною.
- Високодисперсні компоненти. Використовуються тонкомелений цемент та кремнезем (наприклад, зола-винесення), що значно збільшує реакційну здатність суміші.
- Лужні активатори. Замість води, або разом з нею, використовують лужні розчини (наприклад, розчин метасилікату натрію), які забезпечують швидку хімічну реакцію, утворюючи міцний гідросилікатний зв'язок.
- Висока міцність. Завдяки щільній мікроструктурі, РПБ досягають надзвичайно високих показників міцності, перевищуючи звичайні бетони.
- Низька проникність. Дуже щільна структура робить матеріал практично водонепроникним, що підвищує його довговічність.
- Застосування. Ідеальні для будівельного 3D-друку, створення складних архітектурних форм та високоміцних конструкцій, де потрібні унікальні властивості.

Ці бетони забезпечують інноваційні можливості у будівництві завдяки своїм унікальним фізико-механічним властивостям, відкриваючи шлях до нових технологій, таких як адитивне виробництво.

До такого бетону відноситься розроблений у Франції у 90-х роках 20 століття реакційно-порошковий бетон (РПБ) – Reactive Powder Concrete (RPC) [36]. Для такого бетону типова міцність при стиску знаходиться у межах від 150 до 200 МПа, що в декілька разів перевищує міцність для звичайних бетонів [37]. За даними [38-40] РПБ при спеціальних умовах може досягнути підвищення міцності до 700...800 МПа. Як показують дані багатьох дослідників [38], для РПБ поряд з високою міцністю характерний також високий показник тріщиностійкості, який характеризується співвідношенням міцності при стиску до міцності при згині. Такий показник для РПБ знаходиться у межах від 3,5 до 5 [37], тоді як у традиційних високоміцних

бетонах – 8...10 [36]. Поєднання надвисокої міцності та високої деформативності у реакційно-порошковому бетоні забезпечується додатково внаслідок дисперсного армування короткими сталевими волокнами [38, 41-43].

Характерною особливістю РПБ є те, що у їх складі не міститься крупний заповнювач. Замість нього використовуються дрібні порошки, такі як кварцовий пісок і мелений кварц з розмірами частинок від 0,045 до 0,6 мм. Як показано у роботі [38] термін "реакційно-порошковий" відображає той факт, що дисперсні компоненти в РПБ при твердінні проходять відповідні хімічні перетворення.

Основний принцип покращення властивостей бетону, реалізований у РПБ полягає в усуненні недоліків, що характерні для звичайного бетону [44-46].

Надвисокі механічні характеристики РПБ можна пояснити такими їх особливостями:

1. Підвищенням однорідності РПБ шляхом усунення крупних заповнювачів.
2. Підвищенням щільності бетону шляхом оптимізації зернового складу суміші компонентів [38].
3. Покращенням властивостей цементуючої матриці шляхом додавання високоефективних пуцоланових добавок, таких як мікрокремнезем та за рахунок зменшення водо-в'язучого відношення за рахунок використання суперпластифікаторів [44, 46].

Ефективність РПБ підтверджується даними про його використання у відповідальних спорудах. РПБ були використані при будівництві автомобільних [47, 48] та пішохідних мостів [44, 49-52], а також багатьох інших проектів [39, 44, 51]. Завдяки підвищеній міцності, довговічності і радіаційній стійкості РПБ може бути використаний як достатньо надійний матеріал для контейнерів радіоактивних відходів атомних електростанцій [53]. Він також може застосовуватися для термічного захисту будівельних конструкцій, оскільки забезпечує кращу вогне- та жаростійкість, ніж звичайний високоміцний бетон [54].

Дослідження свідчать про те, що РПБ дозволяє розширити можливості використання бетону при виготовленні нових тонкостінних конструкцій, виробництво яких раніше було неможливим [55]. Незважаючи на те, що виробничі витрати на РПБ є, у цілому, суттєво вищими, ніж для звичайних бетонів, все ж при використанні РПБ існують деякі економічні переваги. За рахунок застосування дисперсного армування короткими сталевими волокнами можливе повне або часткове усунення використання арматурних стержнів. За рахунок надвисоких механічних характеристик РПБ товщина бетонних елементів може бути зменшена, що призводить до економії матеріалів і витрат на виготовлення конструкції у цілому [56].

Згідно прийнятої класифікації [1] бетон може бути поділений на класи за міцністю на стиск наступним чином:

- бетон з низькою міцністю, тобто такий, що має міцність при стиску менше 25 МПа;
- бетон зі звичайною міцністю, тобто з міцністю на стиск 25...50 МПа;
- високоміцний бетон, тобто бетон з міцністю на стиск 50...100 МПа;
- бетон з надвисокою міцністю – вище 100 МПа.

Згідно вищенаведеної класифікації, ультрависокоміцний бетон (UHSC) є відносно новим матеріалом з міцністю на стиск 150 МПа і вище, який також має й інші покращені властивості [43, 45]. UHSC поділяють на два основні види – це бетон без макродефектів (MDF) і реакційно-порошковий бетон (РПБ). MDF включає суміш цементу і водорозчинного полімеру, інтенсивне змішування яких викликає механо-хімічну реакцію, що призводить до надвисокої міцності при розтягу, [44, 46], особливо при використанні глиноземистих цементів [47]. Основним недоліком цього бетону є те, що їх механічні властивості погіршуються після контакту з водою [48].

Для отримання РПБ використовуються дрібні порошки, такі як кварцовий пісок, подрібнений кварц і мікрокремнезем з розміром частинок від 0,1 до 600 мкм [49-51]. Розподіл зерен різних порошків ретельно оптимізується для досягнення підвищеної щільності матриці [44, 50]. Суперпластифікатор

використовується для зменшення водо-в'язучого відношення (В/В) від 0,4...0,5 до 0,2 [44].

Властивості РПБ забезпечують йому багато переваг:

- Високі міцнісні показники дають можливість зменшити переріз і масу конструкцій. Зниження маси є суттєвою перевагою при виробництві більш тонких конструкцій, зручних до транспортування, що дозволяють зменшити загальні витрати і збільшити корисну площу в висотних будівлях [53].
- Підвищені демпферні властивості сприяють поглинанню динамічної енергії забезпечують більшу надійність конструкції навіть при землетрусах і ударних навантаженнях типу балістичних [54, 55].
- Підвищена стійкість до стирання забезпечує тривалий термін служби поверхонь мостів та промислових підлог [56], у той час як підвищена корозійна стійкість забезпечує захист в районах із суворими кліматичними умовами [57].
- Високі витрати і значна кількість не гідратованого цементу у готових конструкціях забезпечує здатність до самовідновлення (самозаліковування) при утворенні тріщин [54].
- Дисперсність компонентів РПБ дозволяє отримати високу якість обробки поверхні [54].

У зв'язку з тим, що РПБ містить значну кількість високодисперсних матеріалів, технологія їх виготовлення вимагає спеціального способу перемішування, який, за даними деяких авторів [29, 49, 55, 52, 58-60] може полягати у наступному:

- спочатку, протягом 1...3 хвилин, змішують сухі інгредієнти до досягнення гомогенної суміші (на низькій швидкості);
- далі, додають половину необхідної кількості води, яка містить половину об'єму суперпластифікатора, і змішують при високій швидкості приблизно 3...5 хвилин;

- воду і суперпластифікатор, що залишилися, додають і перемішують протягом 5...8 хвилин (при високій швидкості).

Загальний час перемішування сумішей РПБ становить від 10 до 15 хвилин. За даними [49] для ефективного змішування необхідна досить висока швидкість (близько 30 об/с). Швидкість змішування впливає як на час перемішування так і властивості РПБ. Після завершення процесу змішування суміш РПБ укладають у сталеві форми і ущільнюють.

Так як вміст цементу в РПБ, як правило, досягає 700...1200 кг/м³ [61-63], вибір цементу може бути критичним фактором, що впливає на якість РПБ. Для РПБ необхідний низький вміст у цементному клінкері C_3A [64]. Тому для нього часто використовують сульфатостійкий цемент [1]. Високий вміст цементу у складі РПБ призводить до утворення великої кількості теплоти під час гідратації і до термічного розтріскування [36]. Більш того, великий об'єм цементного тіста може викликати значні усадочні деформації та набрякання при зміні вологості бетону. Для подолання вказаних проблем прийнятним рішенням може бути часткова заміна цементу активними мінеральними добавками у складі РПБ [1].

Незважаючи на багато переваг порівняно зі звичайними та високоміцними бетонами, РПБ не отримав широкого впровадження в Україні навіть при зведенні відповідальних споруд. Цьому сприяє недостатня вивченість технологічних параметрів його отримання, а також дефіцитність мікрокремнезему, який є одним з основних сировинних матеріалів, котрий забезпечує властивості РПБ на основі клінкерних цементів.

1.1.1. Застосування лужно-активованих цементів

Тому, зважаючи на вищесказане, в якості ефективної альтернативи клінкерним цementsам пропонується використання лужно-активованих цементів, основою яких є відходи металургійної, фосфорної і паливно-

енергетичної промисловостей та промислові лужні відходи або продукти хімічної промисловості [64-70].

Науковою основою реалізації нових тенденцій у сфері гідравлічних в'язучих речовин стало відкриття у сорокові роки двадцятого століття гідратаційних та гідравлічних властивостей у сполук лужноземельних металів: у стронцію, барію і магнію [23-25]. Це відкриття зруйнувало уяву про кальцій, як про монопольну систему в'язучих речовин.

У світі складаються нові наукові напрями, які з низки причин мають більш-менш сприятливі умови для доведення розробок до промислового освоєння. При цьому наукові концепції одержання таких матеріалів досить суттєво відрізняються від тієї, що становить основу розробок лужних цементів у науковій школі Київського національного університету будівництва та архітектури. Концепція цієї школи полягає в тому, що для системи "луг-алюмосилікат" мають бути забезпечені такі умови взаємодії, результатом яких є синтез новоутворень, аналогічних природним мінералам, що й визначає довговічність такого штучного каменю.

При виникненні ідеї створення цементів, які моделюють природні процеси мінерало- і породоутворення, В.Д. Глуховським [65, 66] були висунуті основні положення і підкреслені визначальні умови синтезу штучного каменю з поліпшеними, порівняно з портландцементом, властивостями. Одночасно проводили паралелі між процесами гідратації традиційних кальцієвих в'язучих і структуроутворенням лужних цементних систем, що давало змогу виявити загальні закономірності. Було показано, що лужне середовище, створюване сполуками лужних (*Li, Na, K, Rb, Cs*) і лужноземельних (*Mg, Ca, Sr, Ba*) металів, є визначальною умовою процесів синтезу структуроутворюючих елементів під час формування кам'яноподібних гірських порід.

Усе це дало підставу вважати, що основною ознакою наявності гідравлічних в'язучих властивостей у мінеральних речовинах є їхня здатність під час контакту з водою створювати лужне середовище з доволі високим рН, що забезпечує гідrataцію речовини в'язучого. В.Д. Глуховським було

запропоновано за лужною активністю оксидів і гідроксидів лужні й лужноземельні метали розташувати у ряд основності [67]:



у порядку (зліва направо) відбувається зменшення рН середовища й розчинності гідроксидів.

З ряду основності випливає, що їдкі луги є сильними основами і на їхній базі, як і на базі гідроксидів лужноземельних металів, можна отримати гідравлічні в'язучі речовини.

Вперше з цих позицій В.Д. Глуховський [67] проаналізував геологічні дані про умови виникнення осадових метаморфічних силікатних гірських порід та речовинні склади основних породоутворюючих мінералів.

На даний час роботами, виконаними Глуховським В.Д., Кривенко П.В. та іншими вченими [68-71] переконливо доведено, що і на основі сполук лужних металів, які дають у розчині лужну реакцію, можливо отримувати високоактивні гідравлічні в'язучі речовини, продуктами гідратації яких є низькоосновні гідросилікати кальцію і наряду з ними аналоги природних натрієво-калієво-кальцієвих алюмосилікатних гідратних мінералів.

Були розроблені термодинамічні і термохімічні основи синтезу твердого тіла шляхом конденсації тонкодисперсних систем, які гідратуються розчинами сполук лужних металів, на основі яких були створені лужні і лужно-лужноземельні алюмосилікатні в'язучі речовини [65, 67, 68-72].

Окремим випадком лужно-активованих в'язучих є шлаколужні цементи, які отримують шляхом тонкого подрібнення гранульованого металургійного або термофосфорного шлаку разом малогіроскопічними лужними компонентами або замішуванням шлаку водними розчинами сполук лужних металів, які дають у розчині лужну реакцію.

Лужні цементи являють собою принципово новий клас цементуючих/в'язучих речовин, в яких лужний компонент діє як структуроутворюючий елемент фазового складу цементного каменю. Це суттєво відрізняє їх від традиційних клінкерних цементів.

Приклади композиційної побудови лужних цементів наведено на Рис. 1.1.

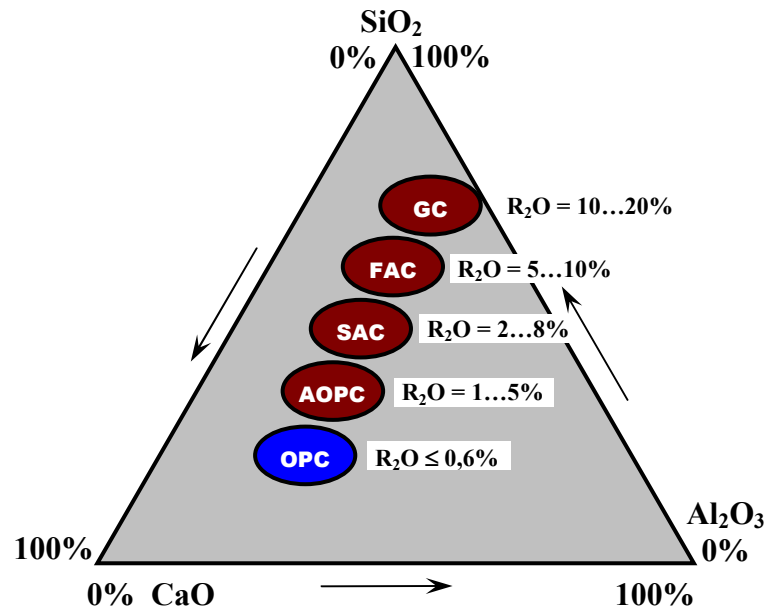


Рис.1.1. Порівняльний хімічний аналіз різних цементів:

OPC – традиційний портландцемент; AOPC – лужний звичайний портландцемент; SAC – шлаколужний цемент; FAC – зололужний цемент; GC – геоцемент; R_2O – K_2O , Na_2O , Li_2O

При цьому, залежно від складу вихідного алюмосилікатного компонента, вміст луку (у розрахунку на R_2O) варіюється від 1 до 20 мас.%.

В основу композиційної побудови лужних цементів були покладені такі принципи [73-75]:

- луги є не тільки активаторами, але також служать структуроутворюючими елементами, що входять до складу гідратних фаз, що синтезуються;
- утворюються фази (продукти гідратації) які характеризуються присутністю новоутворень типу $R_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ і $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$;
- кількість лугів, яка вводяться, визначається необхідністю дотримання стехіометричного співвідношення у сполуках типу лужних і лужно-лужноземельних гідроалюмосилікатів, аналогічних природним цеолітам.

У загальному вигляді фазовий склад продуктів твердіння лужно-активованого цементного каменю характеризується відсутністю

високоосновних гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію і переважанням низькоосновних гідросилікатів тоберморитової групи, гідрогранатів перемінного складу, кремнієвої кислоти, змішаних лужно-лужноземельних цеолітоподібних сполук [74, 76, 77]. Останні, володіючи високою сорбційною здатністю, забезпечують ущільнення лужного цементного каменю у часі.

Ці особливості обумовлюють активність лужно-активованих композицій понад 100 МПа, морозостійкість до 1000 циклів і вище [73, 74, 76], водонепроникність W10...W50 [73, 78], високу корозійну стійкість у різних мінеральних і органічних агресивних середовищах [79-82], жаростійкість [80, 83-85], підвищену адгезію до сталі, зносостійкість, довговічність [73, 76]. Постійна присутність у композиції, що твердіє, лужного компонента обумовлює її високі захисні антикорозійні властивості по відношенню до арматури і здатність твердіти при від'ємних температурах [86, 87].

Гідратація і твердіння в'язучих речовин, незалежно від їх типу, є складним і багатогранним процесом, врахування закономірностей якого дозволяє розробляти шляхи управління структуроутворенням з метою отримання високоміцних в'язучих матеріалів з високими експлуатаційними і спеціальними характеристиками. У цьому випадку важливе значення набуває початкова стадія твердіння – період, коли утворюється первинна структура цементного каменю, яка визначає подальший розвиток конденсаційно-кристалізаційних процесів, від яких, у кінцевому рахунку, залежать фізико-механічні характеристики матеріалу [88].

Фізико-механічні переваги лужно-активованих цементів – це універсальність властивостей, висока міцність, висока рання міцність, корозійна стійкість, вогнестійкість, термостійкість, невисока екзотермія, довговічність.

Екологічні переваги лужно-активованих цементів:

- збереження природних ресурсів (що відповідає вимогам глобального "перспективного сталого розвитку", тобто, власне, захисту довкілля, захисту соціальних аспектів та захисту економічного розвитку);

- захист повітря, ґрунтових вод та ґрунту (відходи, відведені з полігонів, не будуть виробляти шкідливих газоподібних викидів або рідких стоків, що знижує ризик забруднення);
- розрахункове зменшення викидів CO_2 становить від 30% до 80% [113-118]; зменшення викидів CO_2 у разі використання в'яжучих, які активуються лугом, зумовлено, в основному, відмовою від стадії високотемпературних процесів при синтезі лужно-активованих цементів із золи або шлаків.
- ефективне зв'язування важких металів клінкерного пилу печей, гальванічних відходів різних виробництв, електролітів відпрацьованих акумуляторів з утилізацією їх під час виробництва малих архітектурних форм, у дорожньому будівництві та інших, крім житлового будівництва [119];

Економічні та правові передумови використання лужно-активованих цементів:

- лише 1/3 інвестицій, необхідних для організації виробництва традиційного цементу потрібно для цементу, активованого лугом [120];
- наявність нормативно-технічної бази шлаколуужних цементів у вигляді ДСТУ, ДСТУ EN, ТУ, будівельних норм та правил;
- позитивний досвід використання шлаколуужних цементів як у нашій країні, так і за кордоном – у Китаї, Австралії, Європі.

Таким чином, використання лужно-активованих цементів відповідає критеріям світового "глобального сталого розвитку" для забезпечення захисту довкілля, соціальних аспектів та економічного розвитку.

Технології отримання та використання шлаколуужних цементів цілком підходять для визначення ЄС "найкращі доступні технології", що забезпечують високий рівень захисту навколишнього середовища у цілому.

1.1.2. Надання декоративних властивостей лужно-активованим цементам

Аналіз сучасних тенденцій свідчить, що виробництво білого клінкерного цементу у світі, як основи декоративних цементів, становить понад 35 млн.т. на рік і продовжує щорічно зростати на 8...10% відповідно до потреб ринку споживання [89].

Виробництво і застосування декоративних цементів, до яких відносяться білий портландцемент і кольорові цементы, які виготовляються на основі білого цементу із введенням барвників, займає особливе місце у розвитку цементного виробництва [13, 90-94].

Світовими лідерами у виробництві білого клінкерного цементу є компанії Aalborg White (Данія), Holcim (Словаччина), Cimsa (Туреччина), J.K.White Cement Works (Індія), Federal White Cement Ltd. (Канада).

В якості сировини для цих цементів використовують чисті білі вапняки та білу глину каолінітового типу. Вміст забруднюючих оксидів у сировині не повинен перевищувати за $Fe_2O_3 \leq 0,15\%$ для вапняку і за $Fe_2O_3 \leq 1,5\%$ – для глини, за $Mn_2O_3 \leq 0,03\%$, за $Cr_2O_3 \leq 0,01\%$, за $MgO \leq 3,0\%$. При здійсненні технологічних операцій створюють спеціальні умови для уникнення забруднення сировинної суміші присадкою металевого заліза у печах, футерованих магнезитовою цеглою, а при помелі використовують неметалеві мелючі тіла, що додатково суттєво підвищує вартість цементів.

Відповідно до діючого ДСТУ Б В.2.7-257:2011 білий портландцементний клінкер отримується випалом до спікання сировинної суміші при температурі 1500...1600°C з низьким вмістом заліза, яка має після помелу білизну не нижче 68%. Склад білого портландцементного клінкеру містить переважно силікати і алюмінати кальцію [95].

При виробництві білого портландцементу використовують найбільш чисті види карбонатних та піщано-глинистих сировинних матеріалів – вапняки,

глини і піски з мінімальним вмістом забарвлюючих оксидів заліза, марганцю, хрому, що також підвищує його собівартість.

Відповідно до державного стандарту України, основною характеристикою білого портландцементу є ступінь його білизні, яка оцінюється "коефіцієнтом відбиття" (КВ) – показником, визначеним при порівнянні результатів фотометричного вимірювання відбиття променя від цементної проби та еталонної. В якості еталонної проби використовується зразок сульфату барію, який має здатність до відбиття променя 99%. Відомі експериментальні дані Куппера (Рис.1.2) з порівняння ступеня білизні різних цементів компанії Dyckerhoff (Німеччина), яка одна з перших у Європі розпочала промислове виробництво білих цементів [95].

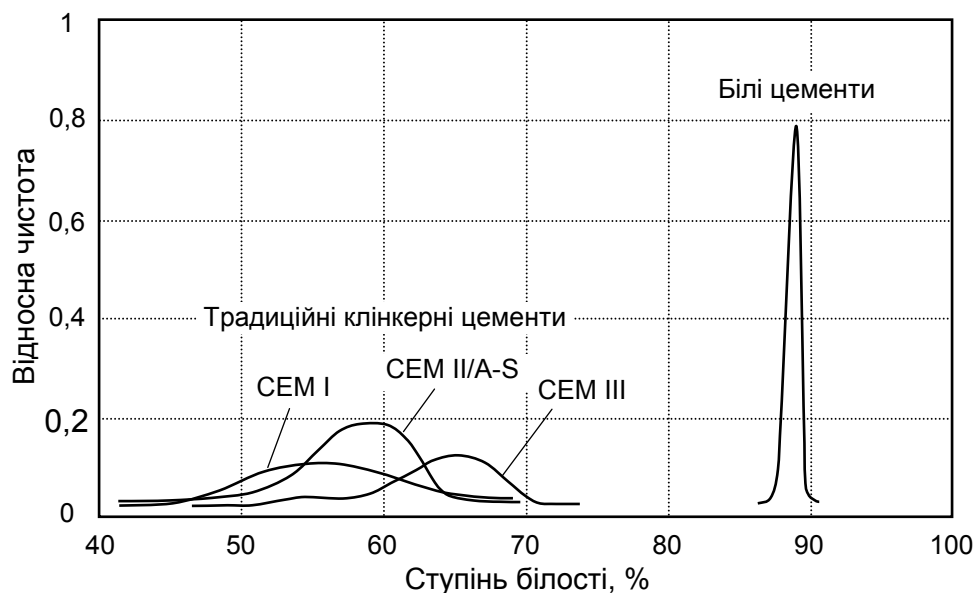


Рис.1.2. Ступінь білості різних клінкерних цементів за Куппером [96]

ДСТУ Б В.2.7-257:2011 "Портландцементи білі. Технічні умови" передбачає виробництво білого клінкерного цементу трьох сортів:

- 1 сорт КВ ≥ 80 %;
- 2 сорт КВ ≥ 75 %;
- 3 сорт КВ ≥ 70 %.

Особливості фазового складу клінкеру деяких провідних виробників свідчать про підвищений вміст алюмінатної складової, мінімальний вміст алюмоферитної фази, підвищений силікатний модуль та дуже високий глиноземистий модуль. Клінкер білого цементу має обмеження щодо вмісту "забруднюючих" оксидів Fe_2O_3 і Mn_2O_3 відповідно не більше 0,5 та 0,005%. Ці показники визначаються характером сировини та особливими умовами отримання білого клінкеру.

Температуру випалювання клінкеру білого цементу доводиться піднімати досить суттєво – до 1550...1600°C (для звичайного портландцементу – 1450°C) для максимального зв'язування оксиду кальцію в C_3S , оскільки за даними [97, 98] серед силікатів кальцію аліт має найменшу здатність до забарвлення, так як дифузія оксиду заліза при температурі вище 1450°C до кристалів C_3S та C_2S мінімальна. Можна вважати, що відповідно з теорією співкристалізації основних фаз, при такій температурі іони заліза повинні концентруватися у розплаві та твердому розчині алюмінатної фази. У зв'язку з цим існує залежність коефіцієнту відбиття (білизні) від їх вмісту у клінкері.

Для підвищення білизні клінкеру навіть з невисоким вмістом заліза, його піддають спеціальній обробці – відбілюванню [99-101], суть якого полягає у відновленні Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . Це сприяє усуненню зеленого забарвлення та підвищує білизну цементу. Випалювання клінкеру виконується у слабовідновлювальному середовищі, за яким слідує швидке охолодження та додаткове відбілювання. Також можуть застосовуватись спеціальні апарати – "відбілювачі", в яких клінкер піддається нетривалій дії відновлювального газового середовища без доступу кисню при температурі 800...1000°C з подальшим охолодженням приблизно до 200°C. Під час виробництва білого цементу його можуть неодноразово піддавати додатковому відбілюванню.

Властивості білого цементу дещо відрізняються від звичайного портландцементу. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-257:2011, він виробляється марок 400 і 500 (за EN 197-1 класів 42,5R та 52,5N) і характеризується більш інтенсивним набором міцності, що обумовлено підвищеним вмістом C_3S та C_3A і

підвищеною дисперсністю $S_{\text{пит}} =$ до 4000 см²/г (за Блейном). Така дисперсність визначає підвищену водопотребу – ТНГ знаходиться у межах 27...28%. Вимоги до строків тужавлення – початок не раніше 45 хв., кінець не пізніше 12 год. [102].

Будівельна індустрія потребує все більшої кількості якісних декоративних цементів. Попит на них і вимоги до їх експлуатаційних характеристик постійно зростають. Але так як декоративні цементи базуються на білому портландцементі, то їх виробництво пов'язане з недоліками виробництва усіх клінкерних цементів – низькою екологічністю, високою енергоємністю, високою ціною і, крім того, більш складною технологією отримання. Білі портландцементи потрібно імпортувати. Вони, також, не завжди здатні забезпечити отримання декоративних екологічних і комфортних виробів на їх основі з підвищеними експлуатаційними показниками [103-105].

В якості ефективної альтернативи клінкерним цементам (як традиційним, так і білим) пропонується використання лужно-активованих цементів.

Роботи вітчизняних та закордонних вчених за тематикою роботи не містять структурованої інформації з напрямку отримання ефективних декоративних лужно-активованих матеріалів і потребують продовження та додаткового вивчення.

Так, загальні напрямки виконаних робіт з використанням шлаків показані у роботах [121, 122]. Однак, сутність цих робіт не забезпечує розуміння принципів забезпечення декоративних властивостей сумішей і бетонів, а розповсюджуються на негативну дію забруднюючих оксидів (сульфідних новоутворень та оксидів заліза) і вплив технологічних режимів на процеси відбілювання шлаків, що потребує проведення додаткових робіт з напрямку впливу високолужного середовища на процеси структуроутворення шлаків та здатності їх до зміни забарвлення.

Перші спроби отримання декоративних лужно-активованих цементів були зафіксовані в 1974 р. [123, 124]. Вони були одержані за рахунок додавання до шлаколужного цементу пігменту або додавання пігменту і білої каолінової

глини. Каолінова глина виступала, у даному випадку, як структуроутворюючий компонент цементу і відбілювач. Позитивний результат, тобто білизну цементу $\geq 70\%$, був отриманий тільки при використанні шлаків з низьким вмістом оксидів заліза (0,3...0,4%).

Були спроби отримання декоративних фарб на лужних цементах [125], які вказують на можливість залучення до їх складу відбілюючих мінеральних реагентів та деяких пігментів. Встановлено, що отримані фарби протягом 6 місяців експлуатації характеризуються ефектом "мелування", що також потребує проведення досліджень з підвищення їх зносостійкості та визначення закономірностей їх структуроутворення.

Зазначені механізми процесів структуроутворення лужно-активованих цементів, які наведені у роботах [126, 127], надають розуміння розвитку цих процесів та зміну їх властивостей у часі, у т.ч. забезпечення довговічності. Але особливості розвитку структури таких цементів не сприяють отриманню декоративних матеріалів, що також потребує проведення досліджень з залученням фотокаталітичних сполук.

Наукові досягнення при розробці фотокаталітичних декоративних розчинів і бетонів з введенням нанокаталізаторів для клінкерних цементів відображено у роботах [128, 129], однак дія цих наносполук потребує перевірки на ефективність використання також і у лужно-активованих декоративних розчинах і бетонах з перевіркою їх довговічності.

Загальні підходи для підвищення довговічності цементів і бетонів можуть бути запозичені з напрямків отримання декоративних матеріалів на традиційних цементах з високими експлуатаційними показниками та архітектурним вираженням, які відображені в матеріалах [130-132]. Вказані напрацювання потребують визначення їх ефективності при наявності високолужного середовища та відсутності вільного портландиту. Також у дослідженнях закордонних та вітчизняних науковців не приділено увагу питанню управління висолоутворенням таких систем, що є критичним для декоративних матеріалів.

У роботах [125, 133] розглянута можливість отримання декоративних лужно-активованих цементів на основі доменних шлаків і лужних компонентів з використанням відбілювачів – оксиду титана, каоліну і карбонату кальцію. Розглянуто вплив оксидів заліза на білизну цементів моделюванням їх присутності у шлаках у різній кількості. Але не вказані шляхи управління білизою цементів залежно від хімічного складу шлаків.

У роботі [134] при отриманні лужно-активованого декоративного цементу використано тільки один шлак з $M_o = 0,91$, хімічний склад якого не вказано і який не є характерним для України. Вплив оксидів заліза на білизну не розглядався.

У роботі [135] представлено багатокомпонентний декоративний цемент на основі римського цементу, модифікований лужними, відбілюючими, повітрявтягувальними і пластифікуючими добавками. І хоча у складі цього цементу кількість оксидів заліза коливалась у межах 0,64...2,75%, їх вплив на декоративні властивості не визначався. Крім того їх міцність у віці 28 діб складала 21,5...27,5 МПа, що обмежує їх використання отриманням декоративних штукатурних сумішей, але не бетонів.

У роботах закордонних дослідників [136-138] розглянута можливість використання "хвостів" залізної руди, як пігментів для отримання декоративних клінкерних цементів. А у роботі [139] "червоний шлам" використовувався як наповнювач і пігмент для клінкерних цементів. У роботах [140-142] розглядалось використання $CaCO_3$ у в'язучих системах, у тому числі і шлаколужних, але не як відбілювача, а в якості наповнювача.

А використання лужно-активованих в'язучих систем, як основи для отримання декоративних реакційно-порошкових бетонів взагалі не розглядалось.

1.2. Теоретичні передумови, наукова гіпотеза, мета і задачі досліджень

Таким чином, аналіз існуючих літературних даних вказує на недостатність досліджень з питання отримання високоефективних лужно-активованих цементів і РПБ на їх основі з декоративними властивостями.

Так, зокрема, було недостатньо приділено уваги впливу окремих добавок і їх взаємодії на декоративні, фізико-механічні та експлуатаційні властивості лужно-активованих цементів. Не завжди враховувався вплив оксидів заліза у шлаку. Не вказані шляхи регулювання білизні цементів залежно від хімічного складу шлаків. Недостатньо розглянуті процеси структуроутворення і взаємодії усіх компонентів декоративних лужно-активованих цементів між собою, не вивчені процеси масопереносу і міграції лужних компонентів всередині цементного каменю, що може вплинути на зовнішній вигляд і декоративність матеріалів на основі цих цементів через ризик появи висолів (вицвітів). Не вивчені основні експлуатаційні характеристики таких цементів – морозостійкість, атмосферостійкість, адгезію до різних основ, водоутримання та ін. А існуючі результати потребують систематизації та розвитку проблематики у напрямку управління як складом гідратних новоутворень цементного каменю, так і структури бетонів, здатних забезпечити необхідний рівень декоративних властивостей та їх довговічність.

Слід відзначити, що інформації щодо розробки закордонними фахівцями декоративних цементів саме на основі лужно-активованих в'язучих систем для отримання на їх основі РПБ взагалі не виявлено, що вказує на можливу ексклюзивність даної вітчизняної розробки.

Проведений аналіз літературних джерел з питання отримання лужно-активованих декоративних шлакопортландцементів та реакційно-порошкових бетонів на їх основі дозволяє сформулювати в якості **теоретичних передумов** такі положення:

- співвідношення "цемент : дрібний заповнювач" суттєво впливає на міцність дрібнозернистих бетонів;
- фракційний склад дрібного заповнювача суттєво впливає на фізико-механічні характеристики РПБ;
- агрегатний стан та тип лужного компонента суттєво впливає на фізико-механічні, експлуатаційні та спеціальні характеристики РПБ;
- хімічний склад шлаку суттєво впливає на декоративні характеристики білих і декоративних шлаколужних цементів;
- можливий синергетичний нелінійний вплив добавок, які використовуються для відбілювання, на декоративні і спеціальні властивості цементів;
- можливе використання деяких добавок – промислових відходів, що поєднують у собі властивості пігменту і лужного компоненту;
- комбіноване використання відбілюючих, лужних, сорбційних, водоутримуючих, пігментних добавок і компонентів дозволить отримати нові унікальні властивості лужно-активованих шлакових декоративних цементів і РПБ на їх основі;
- врахування впливу процесів структуроутворення і їх управління може ефективно протидіяти утворенню вицвітів на поверхневому шарі матеріалів.

Відмінність роботи від попередніх полягає, у першу чергу, у використанні лужно-активованих в'язучих систем для отримання реакційно-порошкових бетонів.

Зважаючи на високі вихідні показники запропонованих лужно-активованих цементів, пропонується використовувати їх на заміну традиційних клінкерних цементів, що *дає можливість отримувати реакційно-порошкові бетони на новій в'язучій основі з більши високими та стабільними фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками, ніж відомі клінкерні прототипи*. Але нова в'язуча база потребує детальних досліджень. Крім того, навіть відомі напрацювання потребують уточнення при роботі лужно-

активованих цементів у нових умовах, а саме – при використанні у складі високоміцних реакційно-порошкових бетонів. Ці умови принципово відрізняються від умов їх використання у бетонах традиційного складу.

Наукові досягнення при розробці фотокаталітичних декоративних розчинів і бетонів з введенням нанокаталізаторів для клінкерних цементів відображено у ряді робіт вітчизняних і зарубіжних дослідників, однак дія цих наносполук потребує перевірки на ефективність використання також і у лужно-активованих декоративних розчинах і бетонах з перевіркою їх довговічності і ефективності.

А використання лужно-активованих в'язучих систем, як основи для отримання декоративних реакційно-порошкових бетонів взагалі не розглядалось і цей підхід, можливо, є ексклюзивним на даному етапі.

Поєднання експериментальних і теоретичних напрацювань, викладених у результатах досліджень дисертаційної роботи, є основою для виконання роботи з розробки високоміцних, довговічних, ефективних і декоративних матеріалів для спорудження та захисту об'єктів критичної інфраструктури.

Теоретичні передумови дозволили висунути **наукову гіпотезу** про можливість отримання високоефективних реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів за рахунок модифікації їх відбілюючими нано-добавками у поєднанні з поверхнево-активними речовинами з отриманням оптимальної структури штучного каменю з керованою деформативністю, яка забезпечує високі і надвисокі фізико-механічні, спеціальні і декоративні властивості.

У зв'язку з цим **метою даної роботи** є розробка науково обґрунтованих засобів отримання білих та декоративних лужно-активованих шлакопортландцементів і РПБ на їх основі залежно від зміни хімічного складу шлакового та лужного компоненту (який використовують як у сухому порошкоподібному стані, так і у вигляді водного розчину), що надасть додаткові розуміння ефективності залучення відомих та розробку нових засобів модифікації таких матеріалів, визначення напрямку процесів їх впливу на

структурування при твердненні з урахуванням протидії до утворення вицвітів на поверхневому шарі отриманих матеріалів.

Відповідно до наукової гіпотези і поставленої мети слід вирішити такі задачі:

- дослідити вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та модифікуючих добавок органічного та неорганічного походження на *строки тужавлення і збереженість їх у часі*; вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та модифікуючих добавок органічного та неорганічного походження на *структурування* лужно-активованих шлакопортландцементів і на *основні фізико-механічні характеристики* РПБ на основі їх основи;
- розробити ефективні засоби регулювання власними деформаціями наномодифікованих РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів;
- дослідити вплив модифікуючих добавок на експлуатаційні властивості реакційно-порошкових бетонів на основі наномодифікованих лужно-активованих цементів (тріщиностійкість, ударна міцність, власні деформації, здатність тверднення в різних умовах, генезис міцності у часі);
- розробити технологічні основи виготовлення і експлуатації матеріалів на основі наномодифікованих лужно-активованих шлакопортландцементів;
- розробити технологічні рекомендації щодо виробництва і експлуатації модифікованих реакційно-порошкових бетонів;
- дослідити вплив хімічного складу і особливостей мікроструктури лужно-активованого цементу залежно від вихідного шлакового та лужного компонентів на зміну забарвлення розчинів і бетонів при твердненні у нормальних умовах та на повітрі;
- дослідити вплив природи та, за допомогою математичного планування експериментів, кількості наноструктурних модифікаторів та їх комплексів на процеси відбілювання розчинів і бетонів залежно від методів їх введення та змішування з основним лужно-активованим шлакопортландцементом;

- обґрунтувати тип та кількісний вміст ПАР у комплексі з наноструктурними модифікаторами на зменшення водоцементного відношення для загальної активізації процесів структуроутворення, формування початкової структури декоративних розчинів і бетонів та направлений їх розвиток у часі для запобігання утворення висолів у кінцевому продукті під дією зовнішнього середовища;
- визначити типи мінеральних барвників та їх кількісний вміст при отриманні заданих кольорів матеріалів і дослідити розвиток їх міцності та довговічність;
- виконати дослідно-промислову перевірку технологічності та швидкості тверднення отриманих декоративних матеріалів у натурних умовах залежно від температурних та вологих умов зовнішнього середовища;
- дослідити стійкість забарвлення та структури матеріалів після натурних випробовувань РПБ, виготовлення покриття підлог, доріг тощо.

РОЗДІЛ 2

СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Сировинні матеріали

Як алюмосилікатні компоненти цементу були використані тонкодисперсний Дніпродзержинський доменний гранульований шлак і портландцемент типу ПЦ1 класу 42,5N з питомою поверхнею 4100...4200 см²/г (за Блейном) із співвідношенням у шлако-цементній суміші 95:5, 75:25 і 55:45 (шлак : портландцемент). Характеристики шлаку, портландцементу та каолінітової глини представлено у Табл.2.1, Табл.2.2 та Рис.2.1.

Таблиця 2.1 – Склад сировинних матеріалів

Шлаки	Вміст оксидів, % мас.										M _o	K _я
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	SO ₃	в.п.п.		
Дніпродзержинський	37,9	6,85	44,6	5,21	0,31	1,13	0,11	0,35	2,6	1,34	1,11	1,48
Криворізький	38,2	4,6	48,5	4,6	1,65	0,79	0,81	–	1,1	0,6	1,24	1,51
Глина каолінітова	48,77	30,94	2,62	0,8	–	1,7	–	–	0,25	13,06	–	–

Таблиця 2.2 – Хіміко-мінералогічний склад портландцементного клінкеру цементу ПЦ1

Вміст оксидів, % мас.							в.п.п., %	Вміст мінералів, % мас.			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O		C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21,0	5,6	4,8	65,0	2,5	0,7	0,15	0,25	58,0	19,0	7,25	15,5

Мінералогічний склад Дніпродзержинського шлаку представлений, головним чином, геленітом Ca₂Al₂SiO₇ (d – 0,286; 0,244; 0,241; 0,231; 0,176 нм), мервинітом Ca₃MgSiO₈ (d – 0,264; 0,190; 0,186; 0,164 нм), ранкінітом Ca₃Si₂O₇ (d – 0,385; 0,320; 0,302; 0,291; 0,273 нм), ларнітом γ-C₂S (d – 0,28; 0,278; 0,302;

0,260 нм) і невеликою кількістю кварцу ($d = 0,423; 0,333; 0,182; 0,155$ нм). Згідно [143], основні шлаки відносяться до ортосилікатного типу з переважанням у структурі кремнекисневих ізольованих тетраедрів, оточених Ca^{2+} . Шлак відноситься до основних з $M_o = 1,11$ і представлений, переважно, склоподібною фазою, вміст якої становить 76...83%. Коефіцієнт якості шлаку $K_k = 1,48$ вказує, що він відноситься до шлаків з пониженою активністю.

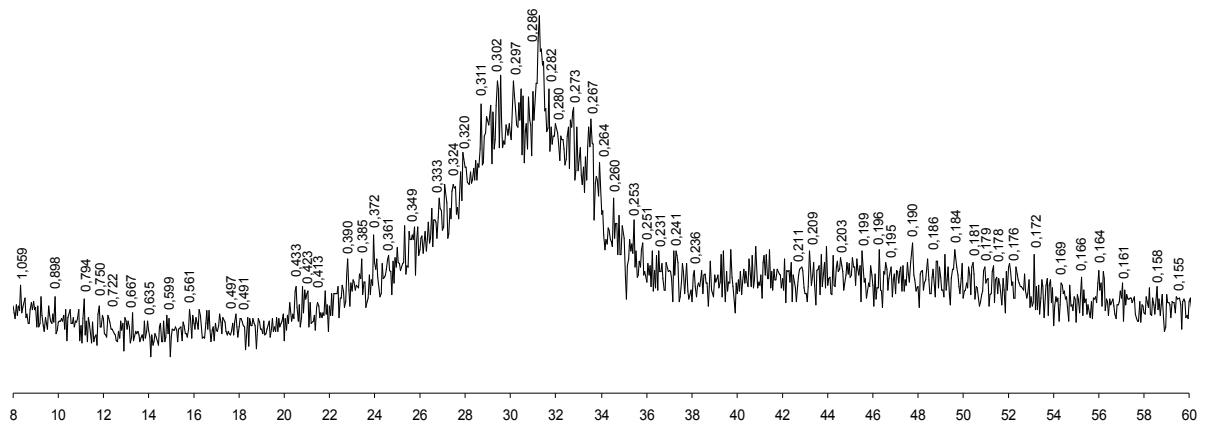


Рис.2.1. Рентгенограма Дніпродзержинського доменного гранульованого шлаку

Як лужний компонент використовувався метасилікат натрію пентагідрат ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) за CAS 497-19-8 у вигляді негігроскопічного порошку та у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/см³. Метасилікат натрію вводили до складу цементних систем в однаковій кількості у перерахунку на безводну суху речовину. В якості лужного компоненту використовувалося також розчинне високомодульне натрієве скло за CAS 1344-09-8 з $M_c = 2...3$ і $\rho = 1,35$ г/см³.

В якості регуляторів строків тужавлення і структуроутворення композицій з метасилікатом натрію використовувалася добавка ЛСТМ (лігносульфонат технічний модифікований натрієвий – $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$) за CAS 8061-51-6 виробництва "Vorrespers" (Норвегія) у вигляді концентрованого розчину з $\rho = 1,25$, $K = 45\%$ і $pH = 9$.

Для регулювання строків тужавлення композицій на основі високомодульних натрієвих розчинних стекел з $M_c \geq 2$ використовувалися добавки тринатрійфосфату – $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (далі за текстом ТНФ) і гліцерину –

$C_3H_8O_3$ або $C_3H_5(OH)_3$ за CAS 10101-89-0 з $\rho = 1,228 \text{ г/см}^3$. Відповідно до [144-147], сіль $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ була використана як модифікатор для підвищення стійкості високомодульних натрієвих силікатів до коагуляції при взаємодії зі шлаком (цементом) і, таким чином, для сповільнення тужавлення досліджуваних цементних композицій. Вміст солі визначали експериментально, доки не досягалися прийнятні терміни початку тужавлення не менше 15...20 хв. для цементів з високою ранньою міцністю [148], які визначались за методом EN 196-3. Цю сіль попередньо розчиняли у розчині високомодульного силікату натрію з подальшим доведенням отриманого однорідного розчину до середньої густини $1,35 \text{ г/см}^3$.

За результатами попередніх досліджень, модифікуючим агентом була обрана добавка гліцерину, яка здатна синергетично підсилювати дію ТНФ у напрямку управління термінами тужавлення та впливати на структуроутворення цементного каменю. З іншого боку, так як гліцерин, це поліфункціональна органічна сполука, яка здатна зв'язувати поверхневі групи кремнекисневих олігомерів за допомогою водневих зв'язків шляхом зшивки молекул кремнієвої кислоти, тому за рахунок цього він здатний принагідно також покращувати міцність на згин та еластичність затверділого бетону [149]. Добавка гліцерину вводилася у розчин скла, що містить ТНФ, і перемішувалась з ним. Отриманою сумішшю замішували цементи.

Як структуроутворюючі добавки для регулювання усадки та білизни цементу та реакційно-порошкового бетону використовувався тонкодисперсний карбонат кальцію ($CaCO_3$) за CAS 471-34-1 з білизнаю 90% у порошкоподібній формі, тонкодисперсний діоксин титану TiO_2 (рутил) за CAS 13463-67-7, каолін класу КН 84 за CAS 1332-58-7, застосовуваний у паперовій промисловості з білизнаю 84%. Також використовувалися пігменти мінерального походження.

Для мікроармування була використана поліпропиленова і кополімер-пропіленова фібра у кількості 3...4 кг/м³.

Як дрібний заповнювач у цементно-піщаних розчинах використовували стандартний пісок (ДСТУ Б В.2.7-189:2009) та річковий кварцовий пісок з

$M_k = 1,16$. Річковий пісок використовувався у двох видах: фракціонованому (оптимізованому) та не фракціонованому (не оптимізованому). Оптимізація фракційного складу річкового піску, з метою отримання безперервної гранулометрії, виконувалась за допомогою модифікованого рівняння Фуллера [150-152]:

$$A = 100 - 100 \cdot \sqrt{\frac{d_i}{D}}, \% \quad (2.1)$$

де A – прохід через сито з розміром отвору d , мм;

d_i – розмір отвору сита, мм;

D – найбільший розмір зерна у суміші заповнювачів, мм.

У результаті оптимізації отримано склад піску, що містить фр.1,25 мм – 45,17%, фр.0,63 – 32,36% та фр.0,315 – 22,47%. Пилувата фракція, що пройшла через сито 016, не використовувалася.

Стандартний пісок кремнеземистий монофракційний (залишок на ситі: 0,16 мм – 0,2%, 0,315 мм – 16,5%, 0,63 мм – 83,3%) згідно ДСТУ Б В.2.7-189:2009.

Для наближеного розрахункового визначення питомої поверхні дрібних заповнювачів була використана формула Ладинського А.С. [153]:

$$S = \frac{16,5 \cdot (0,5 \cdot a + б + 2 \cdot в + 4 \cdot г + 8 \cdot д + 16 \cdot е + 32 \cdot ж)}{1000} \cdot k, \text{ м}^2 / \text{кг} \quad (2.2)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від виду піску та форми його частинок:

2,0 – для піску з гірських порід; 1,65 – для річкових та морських пісків;

1,3 – для дрібних пісків.

$a, б, в, г, д, е, ж$ – власні залишки на ситах з розміром отворів відповідно 5; 2,5; 1,25; 0,63; 0,325; 0,14 та на дні.

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Фізико-механічні дослідження

Визначення нормальної густоти цементного тіста і термінів тужавлення виконувалось згідно з ДСТУ Б В.2.7-185:2009 з використанням приладу Віка.

Визначення активності та розвитку міцності лужно-активованих цементних композицій – згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009 з використанням зразків-балочок 4×4×16 см. При виготовленні зразків використовувався стандартний пісок Гусарівського родовища. Приготування цементного тіста і цементно-піщаного розчину здійснювалось у стандартному змішувачі типу Хобарт. Консистенція цементно-піщаного розчину визначалася за розпливом конусу на струшуючому столику після 30 ударів.

Питому поверхню вихідних подрібнених сировинних компонентів і готових цементів визначали за допомогою приладу Блейна (ДСТУ Б В.2.7-188:2009).

Міцність цементно-піщаних бетонів визначали на зразках-балочках розміром 4×4×16 см складу 1:1, 1:2 і 1:3 (в'язуче : пісок) та на зразках-кубах 10×10×10 см з використанням кварцового річкового піску з $M_k = 1,16$. Міцність визначалася через 1, 2, 3, 7, 28, 90, 180 і 360 діб.

Випробовування РПБ на ударну міцність (ударну в'язкість) виконувалося за методикою, викладеною в [154]. Схема випробування бетону на ударну міцність представлена на [Рис.2.2](#).

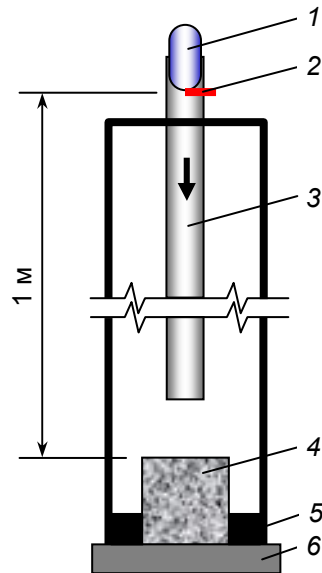


Рис.2.2. Схема випробування бетону на ударну міцність:

1 – гиря вагою 2 кг; 2 – фіксатор гирі; 3 – направляюча вертикальна труба; 4 – куб-зразок бетону 10×10×10 см; 5 – фіксатор положення зразка; 6 – масивна основа

Ударна міцність характеризується роботою, затраченою на руйнування зразка матеріалу та віднесеною до одиниці об'єму матеріалу, і обчислюється за формулою:

$$R_{\text{уд.}} = \frac{n \cdot q \cdot h \cdot g}{V}, \text{ Дж} / \text{м}^3 \quad (2.3)$$

де: n – кількість ударів гирею; q – вага гирі; h – висота падіння гирі;
 g – прискорення вільного падіння ($9,80665 \text{ м/с}^2$); V – об'єм зразка, м^3 .

Власні деформації усадки дрібнозернистого бетону визначалися на зразках розміром 40×40×160 мм. Після виготовлення та затвердіння у формах з ізолюваною поверхнею протягом 1 доби зразки виймали з форм і зберігали протягом 7 діб у нормальних умовах ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $R.H. = 95 \pm 5\%$). Потім зразки зберігали над насиченим розчином аміачної селітри (NH_4NO_3) при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ і відносній вологості $W = 65\%$ до контрольного віку (8, 14, 28, 56, 90 і 180 діб). Довжину зразків після 8 доби брали за початкову (нульову) [155].

Для оптимізації складів дрібнозернистих бетонів, зручності обробки отриманих даних було використано математичне планування експерименту типу ПФЕ-2³ та ПФЕ-3³, яке традиційно добре зарекомендувало себе у наукових дослідженнях [156].

2.2.2. Фізико-хімічні дослідження

Калориметрія гідrataції цементу дозволяє достатньою мірою охарактеризувати початкові процеси структуроутворення [157], тому ця методика була використана у даних дослідженнях. Тепловиділення гідратованих цементних композицій визначалося напівдіабатичним (термосним) методом відповідно до ДСТУ Б В.2.7-289:2011 (EN 196-9:2010, MOD) за допомогою калориметра, схема якого представлена на Рис.2.3.

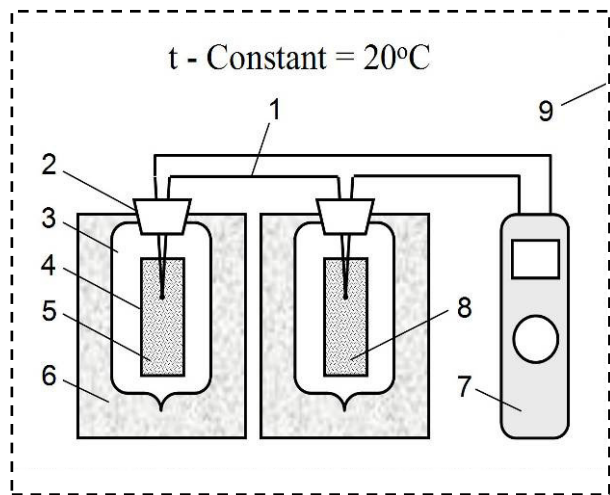


Рис.2.3. Схема установки для визначення теплоти гідrataції цементу термосним методом:

1 – диференціальна термопара; 2 – пробка; 3 – судина Дюара; 4 – ємність для цементного тіста; 5 – цементне тісто; 6 – теплоізоляція; 7 – прилад для електронного запису показників; 8 – модель цементного тіста; 9 – замкнутий об'єм із термостабілізованою температурою

Визначення аутогенної усадки (контракції) цементного тіста виконувалося згідно методики, викладеної в [155]. Схема установки представлена на Рис.2.4.

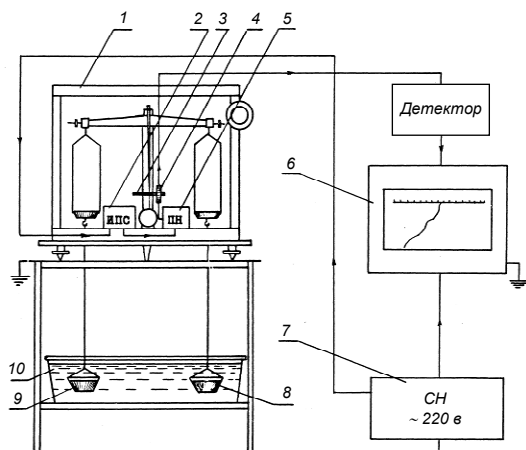


Рис.2.4. Блок-схема установки для дослідження контракції в'язучих речовин:

1 – аналітичні ваги; 2 – джерело постійного струму стабілізоване 5 в; 3 – феромагнітний стрижневий сердечник; 4 – котушка індуктивності на магнітопроводі з кільцевого фериту 2000НН; 5 – перетворювач постійного струму на перемінний 20 МГц; 6 – самопишучий потенціометр КСП-4; 7 – стабілізатор напруги ~ 220 в; 8 – цементне тісто; 9 – еталон; 10 – ємність з керосином

Визначення *електричного опору* тверднучих цементних паст з метою фіксації в них структурних змін – за оригінальною розробленою методикою (Рис.2.5).

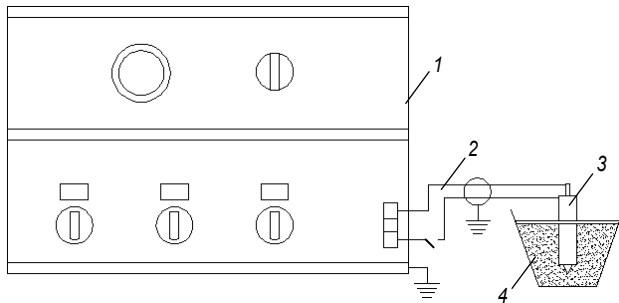


Рис.2.5. Схема для дослідження кінетики електроопору цементних паст:

1 – вимірювальний міст Р568; 2 – екранований кабель; 3 – електроди; 4 – цементна паста

Визначення *гальвано-електрорушійної сили* тверднучих цементних паст для визначення основних стадій структуроутворення цементних паст та їх протяжності виконувалося за оригінальною розробленою методикою, принципова схема якої представлена на Рис.2.6.

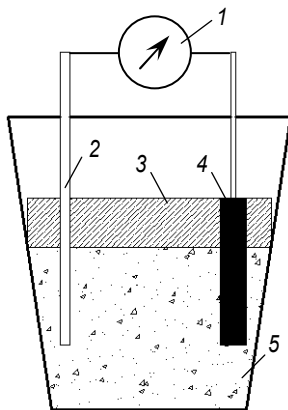


Рис.2.6. Принципова схема для визначення гальвано-електрорушійної сили тверднучих цементних паст:

1 – вимірювальний прилад; 2 – електрод з нержавіючої сталі; 3 – діелектрична гумова пластина; 4 – вугільний електрод; 5 – цементна паста

Дослідження структуроутворення лужно-активованих композицій здійснювали за допомогою сучасних методів фізико-хімічного аналізу: диференційно-термічний (ДТА) на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми MOM (Угорщина).

Зондовий аналіз мікроструктури цементного каменя виконувався на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі REMMA 102-02 з такими налаштуваннями: прискорювальна напруга – до 35 кВ; дозвіл режиму SEI – 5 нм; збільшення – від 10 до 250000. Налаштування енергодисперсійного рентгенівського спектрометра були такими: діапазон аналізованих елементів –

від Na; енергетична роздільна здатність – 143 eV при MnK α ; енергетичний діапазон – до 30 кВ).

Для підтвердження можливості утворення продуктів тверднення заданого складу і морфології використовувалось програмне забезпечення для розрахунку стехіометрії сполук.

Ідентифікацію фазового складу в'язучого проводили методом рентгенівської дифракції (РФА) на монокристалічному рентгенівському дифрактометрі з мідним анодом та нікелевим фільтром при $U = 30$ кВ, $I = 10...20$ мА і діапазон кутів, що реєструються (2θ) 8...60 (швидкість обертання лічильника 2 градуси на хвилину за методикою, викладеною в [158]. Рентгенівські спектри ідентифікували за посиланнями [159-161].

Визначення білизні зразків виконувалось за допомогою спектрофотометра NS810 з діапазоном довжин хвиль 400...700 нм. Для порівняння використовувався зразок Ral 9016 зі ступенем білизні $L = 98,85$.

Схильність складів до висолів (вицвітів) контролювалася за методикою ДСТУ Б В.2.7-69-98. "Добавки для бетонів. Методи визначення ефективності" на цементно-піщаних зразках 4×4×16 см складу 1:3 (цемент : пісок). Зразки після 28 діб твердіння в стандартних умовах занурювалися в дистильовану воду на 4...5 см і обдувалися повітрям з температурою близько 25°C щонайменше 3 години на добу протягом 7 діб.

Стійкість кольору до ультрафіолетового випромінювання і пропарювання визначалась відповідно до методики ДСТУ Б В.2.7-268:2011 Портландцемент кольоровий. Технічні умови.

РОЗДІЛ 3

**РОЗРОБКА СПОСОБІВ УПРАВЛІННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ ТА
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЛУЖНО-
АКТИВОВАНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ****3.1. Вивчення процесів твердіння та структуроутворення
швидкотверднучих наномодифікованих лужно-активованих
шлакопортландцементів, як основи для отримання реакційно-
порошкових бетонів****3.1.1. Вплив способу введення лужного компонента та складу
шлаковміщуючого цементу на строки тужавлення**

Для виявлення ефективних шляхів управління строками тужавлення лужно-активованих шлаковміщуючих цементів було досліджено вплив таких факторів:

- вплив на строки тужавлення способу введення у цементі лужного компонента;
- вплив складу цементів на строки тужавлення;
- вплив добавок та їх дозування на строки тужавлення.

Були використані шлако-портландцементні склади з вмістом в них п/цементу 5, 25 і 45%. Лужний компонент (матасилікат натрію) вводився у вигляді негігроскопічного порошку матасилікату натрію пентагідрату ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) у кількості 10% і у вигляді розчину з $\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$.

У випадку використання метасилікату натрію у вигляді порошку суміш "шлак + п/цемент + м/с порошок" замішувалася водою. У випадку використання розчину – шлако-портландцементна суміш замішувалася водним розчином метасилікату натрію.

Результати досліджень представлені у Табл. 3.1 і на Рис.3.1.

Як видно з Табл. 3.1 і Рис. 3.1, із збільшенням вмісту клінкеру у цементі строки тужавлення скорочуються при обох варіантах введення лужного компоненту.

Табл. 3.1 – Вплив на строки тужавлення складу цементу і способу введення лужного компоненту

№ з/п	Склад, %		Спосіб введення лужного компоненту $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		ТНГ (В/Ц Р/Ц)	Строки тужавлення, год.-хв.	
	шлак	п/цемент	порошок	розчин		початок	кінець
1	95	5	порошок	–	0,270	1–40	2–10
2	95	5	–	розчин	0,260	0–10	0–14
3	75	25	порошок	–	0,275	0–54	1–13
4	75	25	–	розчин	0,265	0–07	0–10
5	55	45	порошок	–	0,275	0–25	0–31
6	55	45	–	розчин	0,265	0–04	0–06

Примітка. В/Ц – водо-цементне відношення, Р/Ц – розчино-цементне відношення.

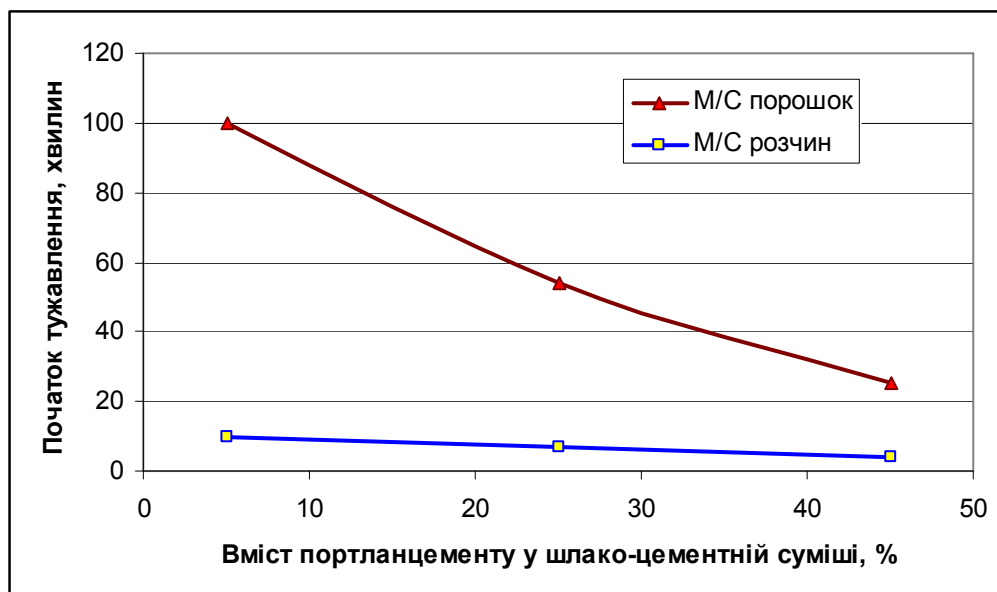


Рис.3.1. Вплив складу цементу і способу введення лужного компоненту на строки тужавлення

Як видно з Табл. 3.1 і Рис. 3.1, із збільшенням вмісту портландцементу у шлако-цементній суміші строки тужавлення скорочуються при обох варіантах введення лужного компоненту.

При введенні метасилікату натрію у вигляді порошку (Табл. 3.1, склади 1, 3, 5) були отримані строки початку тужавлення 100, 54 і 25 хв. при вмісті портландцементу у шлако-портландцементній суміші 5, 25 і 45 % відповідно. Використання метасилікату натрію у вигляді водного розчину скоротило ці строки до 10, 7 і 4 хв. відповідно. Таке суттєва різниця може бути пояснена необхідністю деякого часу для більш повного розчинення порошку метасилікату натрію, у той час, як у вигляді розчину він вступає у реакцію увесь і одночасно й тому більш активно.

3.1.2. Вплив на строки тужавлення добавки ЛСТМ та її кількості

Такі короткі, у більшості випадків, строки тужавлення викликали необхідність пошуку способу їх подовження.

Використання традиційних добавок-уповільнювачів тужавлення – етилсиліконату натрію, ЛСТ, УПБ, ГКЖ, бурі, кератину, етилгідридсеквіоксану та ін. [174] у рекомендованій і регламентованій нормативними документами кількості малоефективне або зовсім неефективне через високу лужність середовища лужно-активованих цементів. Утворення захисних адсорбційних плівок та оболонок на поверхні частинок цементу у таких умовах практично неможливе. Зниження ефективності добавок викликано ще й природою аніонної складової лужного компоненту. Збільшення силікатного модуля скла викликає збільшення концентрації груп SiO_3^{2-} у розчині, що визначає збільшення концентрації протонів H^+ [144], а це веде до значної зміни структури добавок.

При використанні їх у якості пластифікаторів ця рекомендована кількість для традиційних цементів коливається у межах 0,1...0,3%. Збільшення цієї кількості до 0,5...0,7% викликає різке і, у ряді випадків, неприйнятне зниження кінетики структуроутворення і набору міцності [175-177].

Але враховуючи суттєво вищу активність лужних цементних систем, було прийняте рішення перевірити дію ЛСТМ при підвищеній кількості – 2% і 4%. Результати комплексної дії на строки тужавлення складу цементу, способу введення лужного компонента і кількості добавки ЛСТМ представлені у Табл. 3.2 і на Рис. 3.2.

Табл. 3.2 – Вплив на строки тужавлення складу цементу, способу введення лужного компонента і кількості добавки ЛСТМ

№ з/п	Склад, %		Спосіб введення лужного компонента $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		ЛСТМ, %	ТНГ (В/Ц Р/Ц)	Строки тужавлення, год.-хв.	
	шлак	п/цемент	порошок	розчин			початок	кінець
1	95	5	порошок	–	0	0,270	1–40	2–08
2				–	2	0,260	1–58	2–27
3				–	4	0,250	2–24	3–00
4	95	5	розчин	–	0	0,260	0–10	0–14
5				–	2	0,250	0–26	0–28
6				–	4	0,240	1–00	1–16
7	75	25	порошок	–	0	0,273	0–54	1–19
8				–	2	0,263	1–14	1–36
9				–	4	0,250	1–42	2–04
10	75	25	розчин	–	0	0,262	0–07	0–10
11				–	2	0,253	0–18	0–20
12				–	4	0,240	0–48	1–09
13	55	45	порошок	–	0	0,275	0–25	0–31
14				–	2	0,265	0–43	0–45
15				–	4	0,250	1–12	1–28
16	55	45	розчин	–	0	0,265	0–04	0–06
17				–	2	0,255	0–10	0–13
18				–	4	0,240	0–38	0–45

Як видно з Табл. 3.2 і Рис. 3.2, введення підвищеної кількості добавки ЛСТМ дає позитивний ефект з точки зору подовження строків тужавлення. Особливо це помітно при введенні 4% добавки.

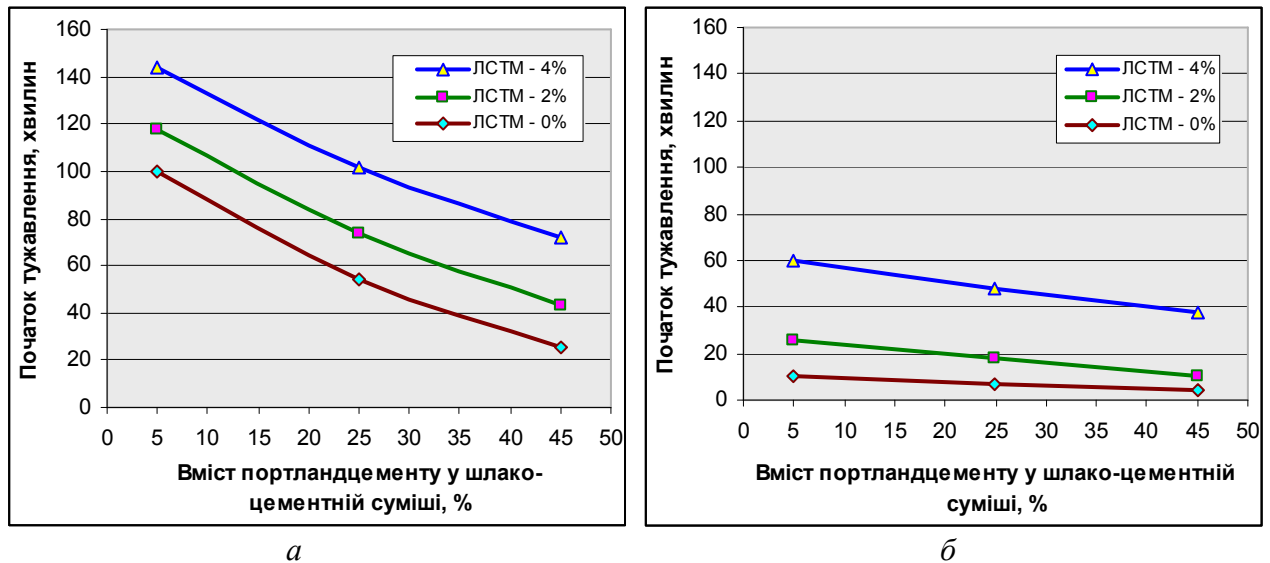


Рис. 3.2. Вплив на строки тужавлення лужно-активованих шлако-портландцементів складу в'язучого, способу введення лужного компонента і кількості добавки ЛСТМ:

a – метасилікат натрію вводився у в'язуче у вигляді порошку, а в'язуче з порошком замішувалося водою; *б* – метасилікат натрію вводився у вигляді розчину з $p = 1,24$ г/мл

3.1.3. Визначення особливостей процесів структуроутворення лужно-активованих цементів залежно від агрегатного стану лужного компонента і присутності модифікуючих комплексів

Відомо [157, 178, 179], що калориметрія процесів гідратації та тверднення цементних систем, знаходиться у тісному взаємозв'язку з кінетикою процесів їх структуроутворення. Це послужило причиною вибору даного методу для досліджень, як одного з найбільш розповсюджених, інформативних та достовірних для визначення впливу добавок-модифікаторів на початкові процеси формування структури. Результати виконаних досліджень представлені на Рис.3.3, Рис.3.4, Рис.3.5.

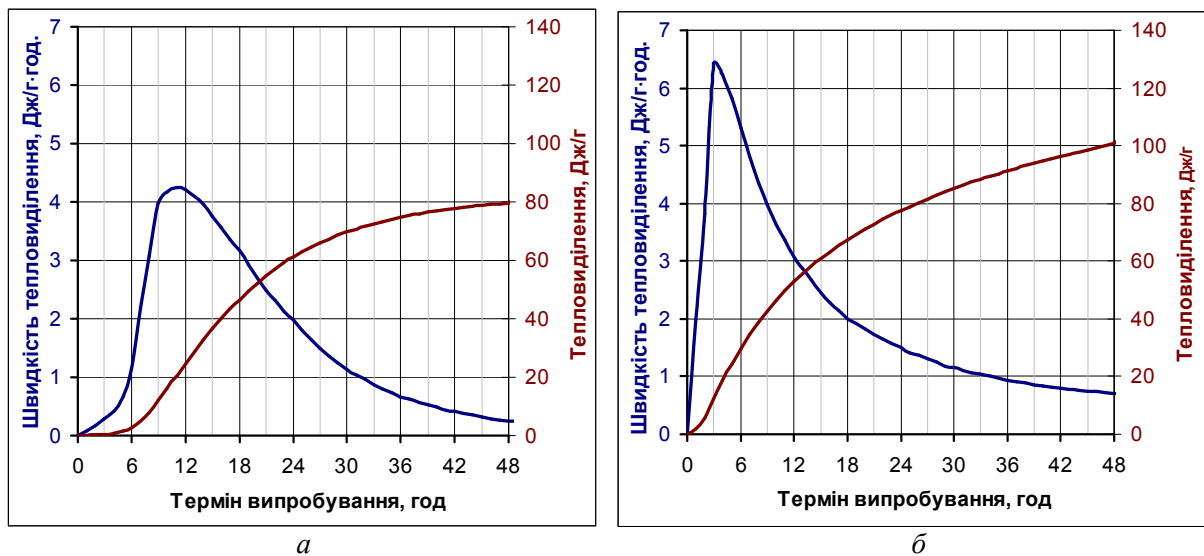


Рис.3.3. Вплив на тепловиділення способу введення у в'язуче метасилікату натрію:

а – у вигляді порошку, кількість 10%; б – у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/мл; в'язуча речовина – (шлак 95% + портландцемент 5%)

При введенні до в'язучого з 95% шлаку і 5% портландцементу метасилікату натрію у вигляді порошку з наступним замішуванням водою (Рис.3.3, а) практично зразу починається тепловиділення, природа якого пов'язана з хемосорбційними процесами, розчиненням (хімічним диспергуванням) шлакового скла з утворенням лужних колоїдних золей і спонтанним їх коагулюванням (гелеутворенням), з формуванням структури в'язучої системи.

Крива тепловиділення має на початкових етапах ознаки індукційного періоду, який повністю відсутній у випадку використання метасилікату натрію у вигляді розчину (Рис.3.3, б). Це, очевидно, пов'язано з тим, що у випадку використання метасилікату у вигляді порошку потрібен деякий час для розчинення метасилікату натрію у воді замішування і залучення його до процесів структуроутворення. При використанні лужного компонента у вигляді розчину вищеназвані процеси починаються відразу і більш інтенсивно. Порівнюючи обидва варіанти введення лужного компонента до цементу можна відмітити, що пік тепловиділення при використанні розчину зсувається до 3 год., у той час як при введенні порошку пік фіксується лише через 11 год.

(Рис.3.3, а, б), а загальне тепловиділення підвищується з 79,7 Дж/г до 100,8 Дж/г.

На прискорення формування коагуляційно-кристалізаційної структури при введенні метасилікату натрію у вигляді розчину у порівнянні з порошковим варіантом вказує також характер кривих зміни електроопору цементних паст (Рис.3.4). У загальному випадку, криві зміни електроопору паст можна розбити на ділянки, які характеризують фізико-хімічні перетворення, що відбуваються у процесі структуроутворення лужно-активованих цементів – АБ, БВ, ВГ, ГД. Низький вихідний опір паст обумовлений наявністю в них сильних електролітів у вигляді розчину метасилікату натрію (точка А). Перший спад електроопору (ділянка АБ) викликаний, очевидно, адсорбційно-хімічним диспергуванням шлаку і клінкеру й дисоціацією продуктів деструкції у лужному середовищі, що збільшують електропровідність середовища у цілому. На багатоплановість у цей період процесів (гідратація і диспергація шлаку, перехід продуктів корозії шлакового скла у розчин з утворенням лужних золь, їх коагулювання і гелеутворення) вказує нерівномірний хвилеподібний характер кривих.

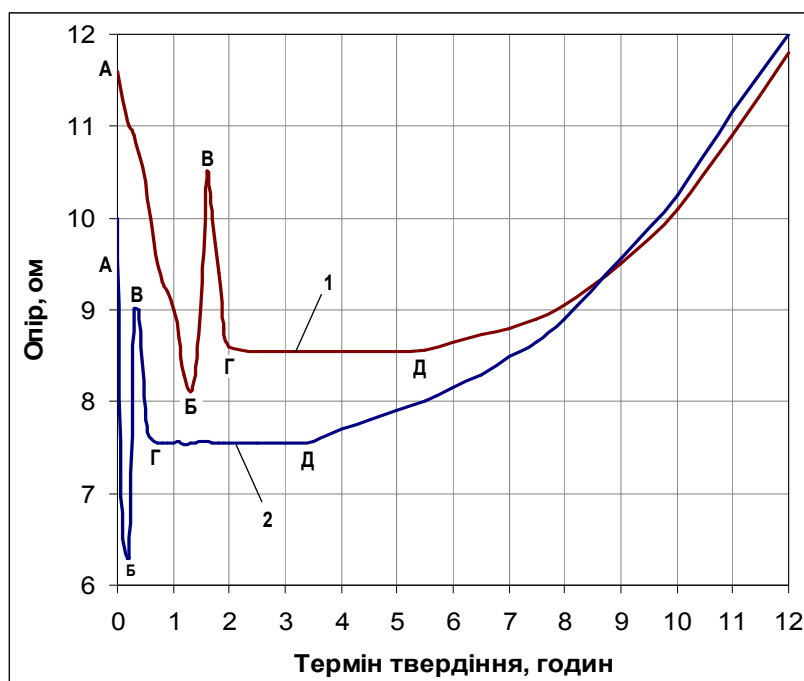


Рис.3.4. Кінетика зміни електричного опору паст лужно-активованих цементів: 1 – шлак 95% + клінкер 5% + метасилікат натрію (порошок 10%) + вода; 2 – шлак 95% + клінкер 5% + метасилікат натрію (розчин, $\rho = 1,24$ г/мл)

Можна припустити, що як і у портландцементі [13], гідратні оболонки, що утворюються навкруги частинок шлаку і клінкеру, перешкоджають зближенню частинок твердої фази і запобігають їх злипанню. Однак, у міру насичення дифузних шарів іонами мінералів шлаку і приєднання до них іонів лужного замішувача гідроксильних груп OH^- , товщина гідратних шарів поступово зменшується і при досягненні граничної концентрації розчину розклинювальна дія рідинної фази зникає. Відбувається, як би, збільшення розмірів первинних частинок шлаку за рахунок перетворення гідратних оболонок на мікротелі оболонки, що оточують ядра шлаку. Це створює умови для безпосередньої взаємодії між іонними утвореннями суміжних структурних елементів. При цьому нейтралізується відштовхуюча дія подвійного електричного шару, тому що в ізоелектричному стані ξ -потенціал близький до нуля [26]. Цілком ймовірно, що у нашому випадку також починають превалювати сили, які зумовлюють прояв ближньої коагуляції, або тужавлення тіста. Зменшення електропровідності паст, тобто зростання опору (ділянка БВ), вказує на початок ближньої коагуляції в'язучої системи, що за часом близьке за значенням до початку тужавлення композиції, яке визначається за приладом Віка (точка Б). У процесі розвитку коагуляційної структури відбувається подальше зближення гідратованих частинок, перекриття їх сольватних оболонок і, як результат, відтискання надлишкової вологи, що фіксується на кривих деяким збільшенням електропровідності паст (ділянка ВГ). На цій стадії швидкої гідратації частинки шлаку покриваються плівкою гелевидних новоутворень, які ускладнюють доступ води і лужних іонів до поверхні частинок, що гідратуються, і виведення продуктів реакції у міжзерновий простір. Реакція гідратації загальмовується, що зумовлює настання періоду умовно низької активності, тобто індукційного періоду (ділянка ГД), початок якого приблизно збігається з кінцем тужавлення за Віка. У цей період, за аналогією з даними [176], отриманими для портландцементу, можна вважати, що у результаті зустрічного дифундування іонів у об'ємі плівки-оболонки навколо гідратованого шлакового зерна, відбуваються процеси нуклеації та

повільного зростання кристалічних зародків, досягнення критичних розмірів яких означає закінчення індукційного періоду (точка Д), після чого відбувається швидке поширення поверхні нуклеації та інтенсивне формування кристалогідратного каркасу в'язучої системи. Зазвичай процес зміцнення структури цементного каменю кваліфікується як якісний перехід гелеподібної структури в закристалізований стан [26]. Аналіз кривих кінетики електроопору паст (Рис. 3.4) вказує, що при введенні лужного компонента у вигляді розчину значно прискорюється формування коагуляційно-кристалізаційної структури в'язучих, індукційний період відчутно скорочується, зменшується розрив між початком і кінцем тужавлення, що робить в'язуче більш цінним з позицій швидкості набору міцності.

Нижче на Рис.3.5 представлена залежність зміни гальванічної електрорушійної сили паст від агрегатного стану лужного компонента.

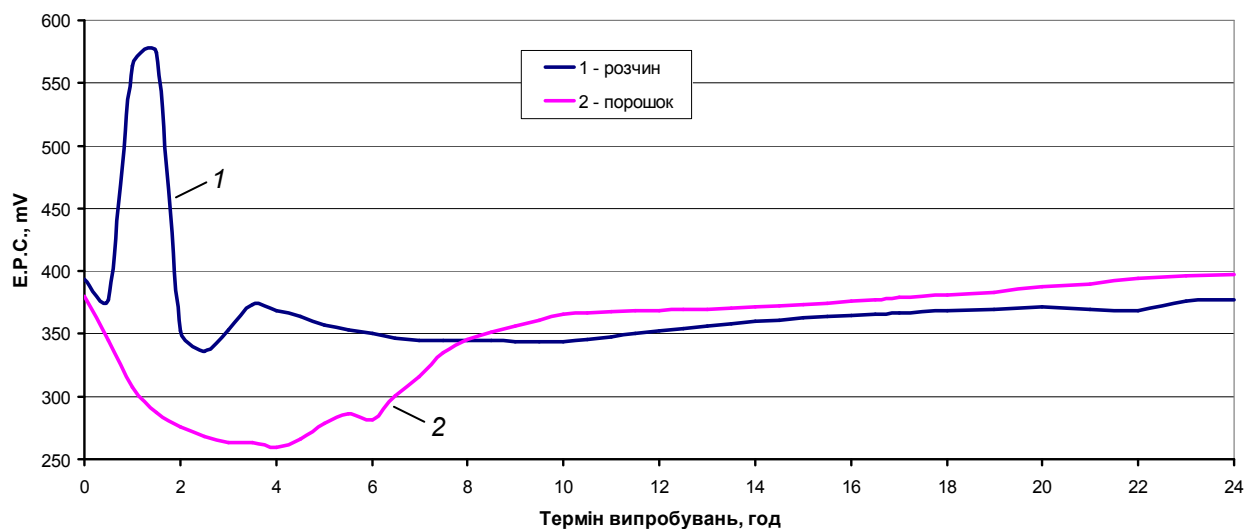


Рис.3.5. Кінетика зміни гальвано-е.р.с. паст лужно-активованих цементів: 1 – шлак 95% + клінкер 5% + метасилікат натрію (розчин, $\rho = 1,24$ г/мл); 2 – шлак 95% + клінкер 5% + метасилікат натрію (порошок 10%) + вода

На рис.3.5, як і на Рис.3.3 і Рис.3.4, добре видно, що використання лужного компонента у вигляді розчину значно інтенсифікує процеси структуроутворення лужно-активованих цементів.

На Рис.3.6 продемонстровано вплив складу цементу на структуроутворювальні процеси. Так, видно, що із збільшенням портландцементу у

складі шлакоцементної суміші в'язучої речовини інтенсивність і загальна кількість тепловиділення також зростає. І якщо при переважанні у складі в'язучому шлаку до 95% ще фіксуються ознаки індукційного періоду (Рис.3.6, а), то у присутності 25% і 45% клінкеру індукційний період практично відсутній, а у лужно-активованому цементі стрімко і лавиноподібно розвиваються процеси структуроутворення, що фіксується стрімким зростанням тепловиділення і зсувом піків максимального тепловиділення у більш ранні терміни – 11, 9 і 7 год. відповідно (Рис.3.6, б, в).

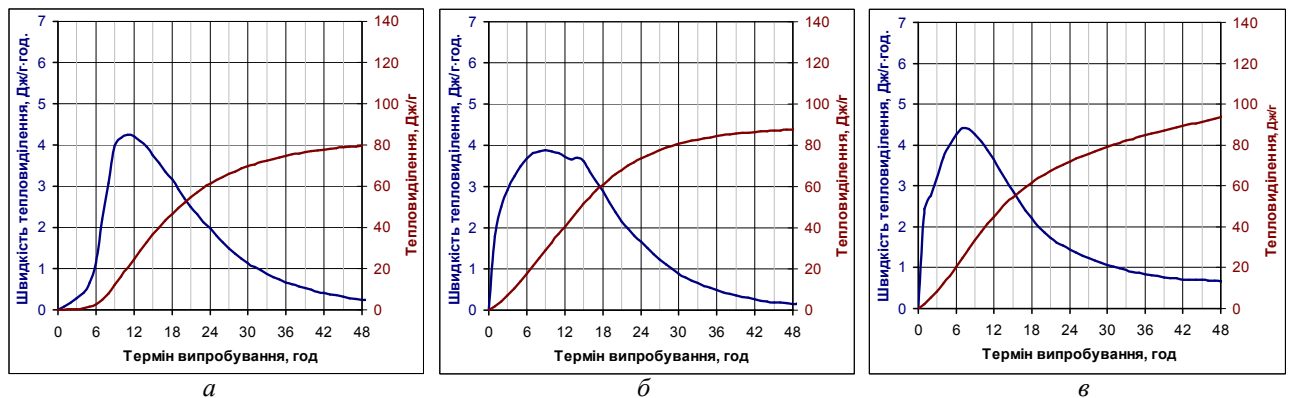


Рис. 3.6. Вплив на тепловиділення складу в'язучої речовини:

а – склад (п/цемент : шлак) – 5:95; б – склад (п/цемент : шлак) – 25:75; в – склад (п/цемент : шлак) – 45:55; лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат (порошок)

Загальне тепловиділення склало 79,7, 87,6 і 93,4 Дж/г відповідно. Аналіз кривої тепловиділення і форми площі під кривою складу з вмістом "шлак : клінкер" 45:55 вказує на наявність двох піків накладених один на одного. Можливо так проявляються два конкуруючі процеси – гідратація шлаку і гідратація клінкеру у високолужному середовищі.

Вплив на тепловиділення кількості добавки ЛСТМ показано на Рис.3.7.

Видно, що із збільшенням вмісту добавки ЛСТМ інтенсивність тепловиділення і загальне питоме тепловиділення зменшується (Рис.3.7, а, б, в). Пік тепловиділення складу без добавки зсувається з 3 годин до 7,5 і 13 годин при додаванні 2% і 4% добавки відповідно. А загальне питоме тепловиділення склало 100,8; 94,7 і 75,3 Дж/г.

За даними [175, 176] хоча добавки типу ЛСТ у підвищеній кількості і уповільнюють строки тужавлення та швидкість набору міцності у ранні строки (до 3 діб), але сповільнений набір міцності може сприяти утворенню більш досконалої бездефектної структури, самоущільненню і, відповідно, отриманню підвищеної марочної та високої віддаленої міцності й покращенню інших характеристик цементного каменю.

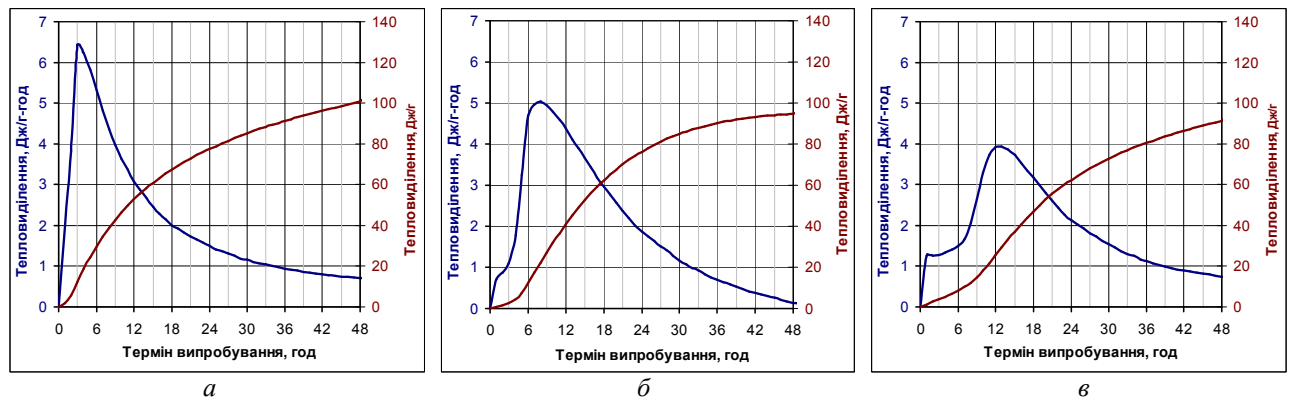


Рис.3.7. Вплив на тепловиділення кількості добавки ЛСТМ:
a – без добавки; *б* – ЛСТМ – 2%; *в* – ЛСТМ – 4%; лужний компонент – метасилікат натрію у вигляді розчину з $\rho=1,24$ г/мл; склад в'язучого (п/цемент : шлак) – 5:95

ЛСТМ відносяться до модифікаторів поліфункціональної дії [181], тому, окрім уповільнення строків тужавлення, він здатен працювати з метасилікатом натрію і як пластифікатор, знижуючи водопотребу на 8...12% (Табл.3.2).

Це можна пояснити наступним чином. ЛСТМ являє собою типовий люфіофільний колоїд, що містить молекули олігомерної і високомолекулярної структури з наявністю функціональних груп $-OH$, $-SO_3H$ [182].

Адсорбційні дослідження, проведені на шлакові [177], показують, що початкова адсорбція лігносульфонатів відбувається при набагато більших концентраціях добавки порівняно з ПДК (плав дикарбонових кислот). У той самий час, з характеру отриманих даних видно, що величина граничної адсорбції менша.

Виходячи з цього можна сказати, що менша поверхнева активність і більша молекулярна маса високомолекулярних ПАР забезпечують специфіку пластифікуючої дії їх у шлаковміщуючих системах.

Це пояснює відносну ефективність і можливість використання добавки ЛСТМ у лужно-активованих шлакопортландцементях у присутності деяких лужних компонентів, зокрема у присутності карбонатних лужних сполук (соди, поташу) та низькомодульних силікатів натрію з $M_c \leq 1$.

На прискорення формування коагуляційно-кристалізаційної структури при введенні метасилікату натрію у вигляді розчину у порівнянні з порошковим варіантом вказує також характер кривих зміни контракції цементних паст (Рис.3.8).

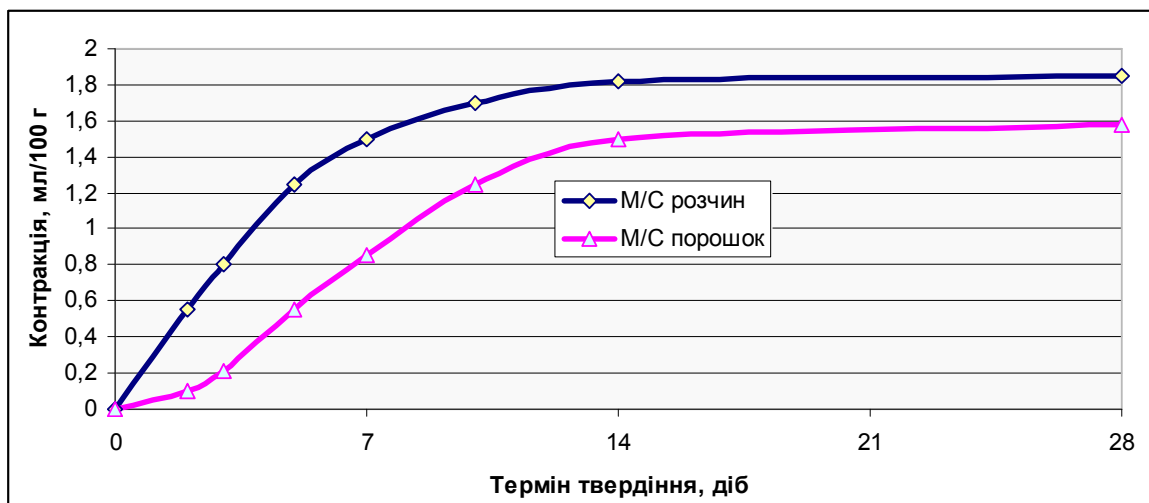


Рис.3.8. Контракція лужно-активованих шлакопортландцементів залежно від агрегатного стану лужного компонента – співвідношення у шлакопортландцементі "п/цемент : шлак" – 5 : 95

Отримані результати контракції (Рис. 3.8) добре кореспондуються з даними тепловиділення (Рис. 3.3), кінетики зміни електричного опору паст (Рис. 3.4), кінетики зміни гальвано-е.р.с. (Рис. 3.5) та підтверджують їх.

3.1.4. Вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та модифікуючих добавок на основні технологічні і фізико-механічні властивості лужно-активованих цементів

У Табл.3.3 і на Рис.3.9 представлено вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та модифікуючої добавки на активність лужно-активованих цементів.

Табл.3.3 – Вплив агрегатного стану лужного компоненту, складу цементу та добавки ЛСТМ на активність лужно-активованих шлакопортландцементів

№ з/п	Склад, %		Спосіб введення лужного компоненту $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		ЛСТМ, %	Початок тужавлення, год.-хв.	Міцність на стиск, МПа, через, діб		
	шлак	п/цемент	порошок	розчин			3	7	28
1	95	5	порошок	–	0	1–40	36,9	49,8	65,0
2				–	2	1–58	27,5	45,7	61,1
3				–	4	2–24	19,2	35,0	58,0
4	95	5	розчин	–	0	0–10	64,1	91,0	115,1
5				–	2	0–26	59,0	85,8	112,0
6				–	4	1–00	54,1	80,0	110,3
7	75	25	порошок	–	0	0–54	37,0	49,6	64,1
8				–	2	1–14	28,0	45,3	60,6
9				–	4	1–42	20,1	34,7	56,9
10	75	25	розчин	–	0	0–07	64,8	90,0	113,0
11				–	2	0–18	59,5	85,2	109,5
12				–	4	0–48	54,6	79,3	107,2
13	55	45	порошок	–	0	0–25	39,2	49,3	63,0
14				–	2	0–43	29,0	44,9	58,1
15				–	4	1–12	21,0	34,5	55,9
16	55	45	розчин	–	0	0–04	65,4	89,1	111,0
17				–	2	0–10	60,0	85,0	106,9
18				–	4	0–38	55,1	79,0	104,1

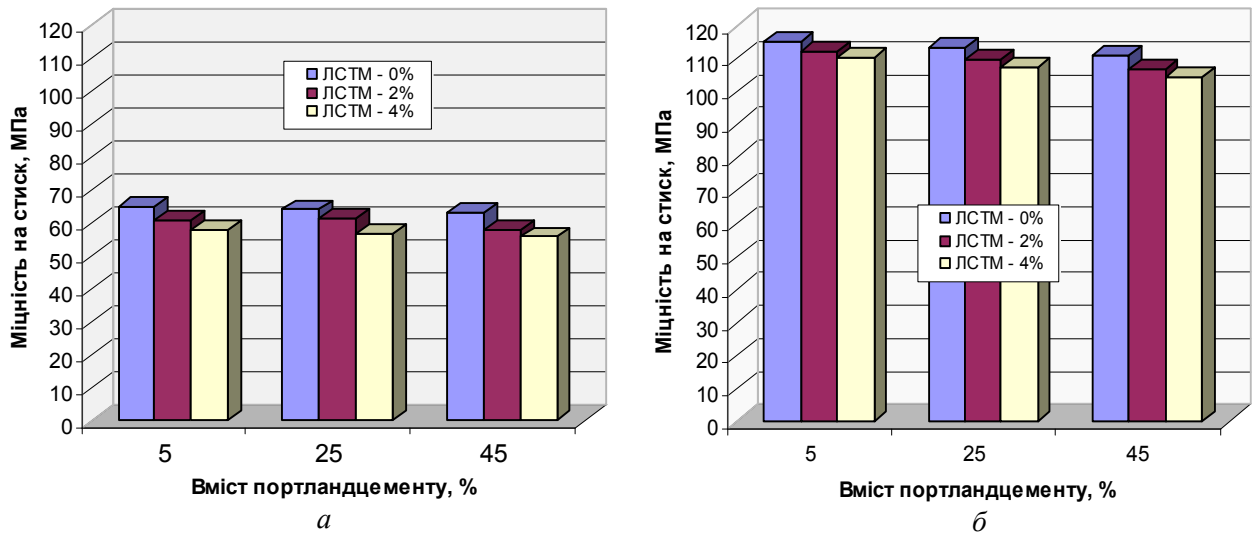


Рис.3.9. Вплив способу введення лужного компонента (метасилікату натрію), вмісту портландцементу у в'язучому і кількості добавки ЛСТМ на міцність лужно-активованих шлакопортландцементів на стиск через 28 діб:

а – метасилікат натрію у вигляді порошку; *б* – метасилікат натрію у вигляді розчину

Таким чином, залежно від агрегатного стану лужного компонента отримано лужно-активовані цементні з активністю через 3 доби – 19,2...39,2 МПа, через 7 діб – 34,5...49,8 МПа, через 28 діб – 55,9...65 МПа при *порошковому* споробі введенні метасилікату натрію і замішуванні композицій водою. Використання метасилікату натрію у *вигляді розчину* дозволило отримати міцність через 3 доби – 54,1...65,4 МПа, через 7 діб – 79,0...91,0 МПа, через 28 діб – 104,1...115,1 МПа.

Збільшення вмісту портландцементу у суміші "шлак–портландцемент" призводить до прискорення набору міцності тільки у ранні строки (до 7 діб), але на 28 добу і надалі домінують склади з найменшим вмістом портландцементу у суміші "шлак–портландцемент".

Висновки за розділом

1. Розроблено механізм управління строками тужавлення у в'язучій системі "шлак + портландцемент + метасилікат натрію".
2. Встановлена залежність термінів тужавлення від способу введення у систему "шлак + портландцемент" метасилікату натрію, від складу алюмосилікатної складової в'язучої системи і від типу та кількості добавки-модифікатора.
3. Показано, що введення метасилікату натрію до лужно-активованого шлакопортландцементу у вигляді водного розчину призводить до набагато більшої інтенсифікації структуроутворюючих процесів у порівнянні з варіантом використання метасилікату у вигляді порошку із замішуванням водою.
4. Встановлено, що зростання вмісту портландцементу у шлакопортландцементній суміші веде до суттєвого скорочення строків тужавлення.
5. Дослідження впливу добавки ЛСТМ показало можливість ефективного управління строками тужавлення за умови підвищеної кількості використання цієї добавки, а саме – до 4%. У результаті отримано технологічно прийнятні строки початку тужавлення у межах 0–38...2–24 год-хв при використанні добавки ЛСТМ у кількості 2...4%.
6. Залежно від агрегатного стану лужного компоненту отримано лужно-активовані цементні з активністю через 28 діб 56...65 МПа при порошковому введенні метасилікату натрію і 104...115 МПа при введенні метасилікату натрію у вигляді розчину.
7. Результати дослідження структуроутворення лужно-активованих шлакопортландцементних композицій (калориметрія, гальвано-е.р.с., контракція, електроопір паст) підтвердили вищенаведені висновки і знаходились у хорошій кореляції з отриманими фізико-механічними і технологічними результатами.

РОЗДІЛ 4

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КЕРУВАННЯ ДЕКОРАТИВНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ У СИСТЕМІ "ШЛАК + ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ +
ЛУЖНИЙ КОМПОНЕНТ"****4.1. Вплив відбілюючих добавок на ступінь білизни лужно-активованих шлакових цементів та їх фізико-механічні характеристики**

На *першому етапі досліджень* визначалась міцність на стиск лужно-активованого шлакового цементу залежно від кількості лужного компонента. Дніпродзержинський шлак був призначений як базовий алюмосилікатний компонент лужно-активованого цементу виходячи з мінімального вмісту у ньому оксидів заліза (Табл.2.1). Добавка портландцементу, у даному випадку, не використовувалася. В якості лужного компонента був використаний метасилікат натрію пентагідрат у вигляді порошку. Склади замішувалися водою. Міцність на стиск лужно-активованого цементу залежно від кількості метасилікату натрію показана на Рис.4.1.

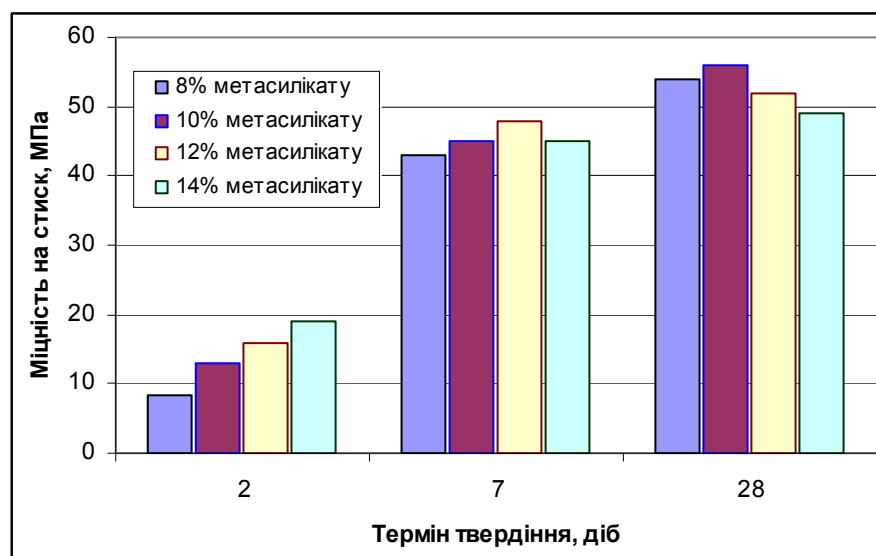


Рис.4.1. Міцність лужно-активованого шлакового цементу залежно від вмісту лужного компонента

Аналіз наведених результатів показав, що всі композиції відповідають вимогам до цементу класів міцності 42,5...52,5. Найвищі характеристики були досягнуті при вмісті лужного активатора 8 і 10% за масою – вони виявилися майже однаковими у віці 28 днів і обидві цементні композиції відповідали вимогам до цементів класу за міцністю 52,5. Результати дослідження показують, що міцність на стиск через 28 діб зменшується зі збільшенням вмісту метасилікату натрію понад 10%.

Враховуючи більш високу ранню міцність (через 2...7 діб) цементу, що містить 10 мас.% метасилікату натрію, його було обрано для подальших досліджень.

Надалі були виконані попередні дослідження впливу відбілюючих добавок на ступінь білизні композицій та їх основні фізико-механічні властивості з використанням повного факторного експерименту ПФЕ-3³. Фактори, межі їх варіювання та матриця експерименту з функціями відгуку представлені у Табл.4.1 та Табл.4.2.

Був використаний Дніпродзержинський шлак, помелений у звичайному сталевому млині, і тому частково забруднений металом мелючих тіл, і Дніпродзержинський шлак, помелений у млині з алубітовими мелючими тілами і футеровкою.

Дніпродзержинський шлак використовувався як основна алюмосилікатна складова лужно-активованої в'язучої композиції, яка вміщувала добавки відбілювачів згідно матриці плану. В якості лужного компоненту використовувався метасилікат натрію пентагідрат у вигляді порошку у кількості 10% за масою. Усі склади заміщувалися водою.

Таблиця 4.1 – Вихідні дані

№ з/п	Фактори	Одиниці виміру	Коди	Рівні варіювання факторів		
				-1	0	+1
1	Вміст TiO_2	%	X1	0	4	8
2	Вміст <i>каоліну</i>	%	X2	0	7	14
3	Вміст $CaCO_3$	%	X3	0	12	24

Таблиця 4.2 – Матриця повного факторного експерименту ПФЕ-3³

№	Матриця плану в кодах			Матриця плану в натуральних величинах			Міцність $R_{ст.}$, МПа, після, діб.			Строки початку тужавлення, хв.	Ступінь білизні, %	
	X1	X2	X3	TiO ₂ %	каолін %	CaCO ₃ %	2	7	28		помел у сталюму млині	помел в алубітовому млині
1	+	+	+	8	14	24	25,2	30,4	38,6	33	88,4	94,4
2	-	+	+	0	14	24	31,5	38,8	46,2	36	74,8	79,8
3	+	-	+	8	0	24	29,7	40,2	46,4	38	83,5	89,1
4	-	-	+	0	0	24	35,4	46,8	56,0	37	66,0	70,5
5	+	+	-	8	14	0	32,5	41,0	52,2	57	83,0	88,6
6	-	+	-	0	14	0	36,1	43,9	49,9	46	63,2	67,5
7	+	-	-	8	0	0	35,9	46,2	57,0	69	83,7	89,4
8	-	-	-	0	0	0	39,0	47,4	56,7	54	60,3	64,3
9	+	0	0	8	7	12	31,4	39,5	48,5	42	82,2	87,9
10	-	0	0	0	7	12	36,1	44,2	52,1	36	63,7	68,1
11	0	+	0	4	14	12	31,8	39,2	45,0	40	81,4	87,1
12	0	-	0	4	0	12	35,5	45,8	52,3	47	77,5	82,8
13	0	0	+	4	7	24	30,1	39,4	47,5	34	81,2	86,9
14	0	0	-	4	7	0	35,5	45,0	54,7	54	75,5	80,8
15	0	0	0	4	7	12	33,5	42,4	49,8	40	77,7	83,2

Примітки:

1. Кількість метасилікату натрію у композиціях – 10%.
2. Шлак – Дніпродзержинський.

У результаті обробки даних Табл.4.2 отримані рівняння регресії за трьома відгуками – міцності через 28 діб (R_{28}), строкам початку тужавлення (τ) і ступеню білизні (Б) при помелі шлаку у млині з алубітовими мелючими тілами:

$$R_{28} = 49,85 - 1,81 X_1 - 3,65 X_2 - 3,57 X_3 + 0,47 X_{11} - 1,23 X_{22} + 1,27 X_{33} + 0,5 X_{12} - 2,48 X_{13} - 0,75 X_{23} \quad (4.1)$$

$$\tau = 40,17 + 3,1 X_1 - 3,3 X_2 - 10,3 X_3 - 1,28 X_{11} + 3,72 X_{22} + 3,72 X_{33} - 1,13 X_{12} - 3,63 X_{13} + 1,88 X_{23} \quad (4.2)$$

$$B = 83,16 + 9,92 X_1 + 2,11 X_2 + 3,01 X_3 - 5,16 X_{11} + 1,79 X_{22} + 0,69 X_{33} - 1,0 X_{12} - 1,63 X_{13} + 1,53 X_{23} \quad (4.3)$$

Міцність зразків через 28 діб знаходилась у межах 38,6...57,0 МПа, початок тужавлення 33...69 хв., ступінь білизні 64,3...94,4%.

Діаграми міцності, термінів початку тужавлення та білизні представлені на Рис.4.2...Рис.4.4. Для зручності їх побудови кожне 3-факторне рівняння було розбите на три псевдо 2-факторні рівняння при X3 (CaCO₃) – 0%, 12% та 24%.

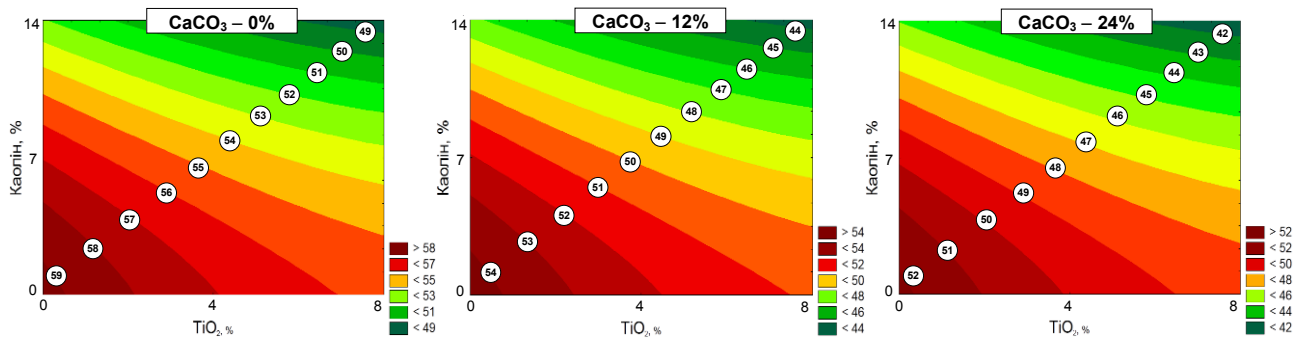
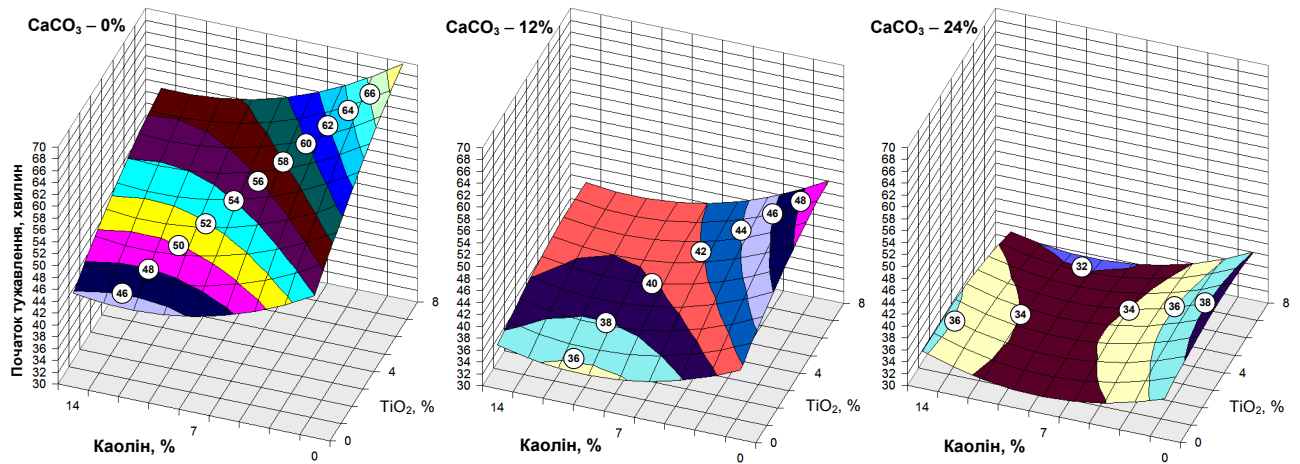


Рис.4.2. Ізолінії рівної міцності лужно-активованих в'язучих шлакових композицій через 28 днів твердіння



4.3. Ізопверхні та ізолінії термінів початку тужавлення лужно-активованих в'язучих шлакових композицій

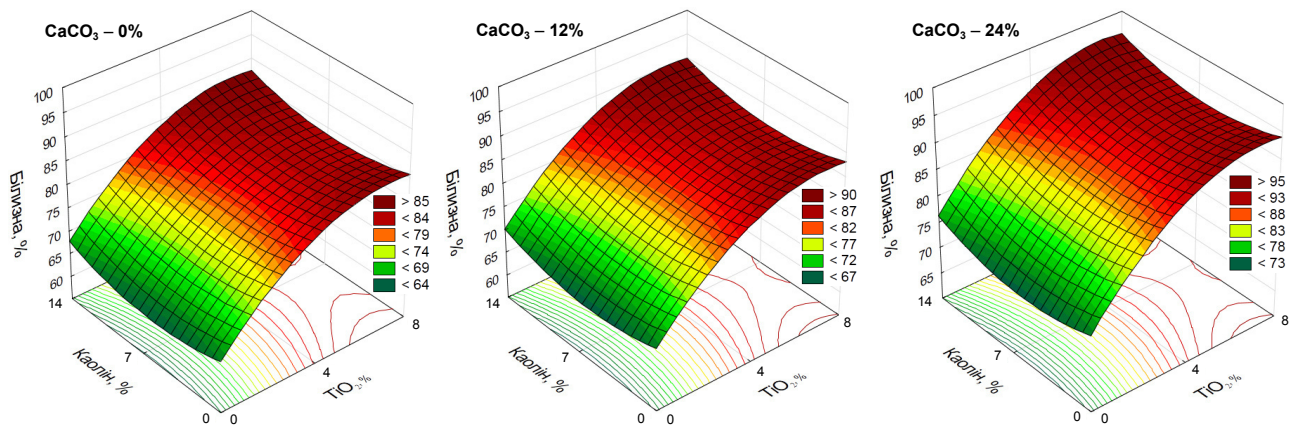


Рис.4.4. Ізопверхні та ізолінії білизні лужно-активованих в'язучих шлакових композицій через 28 днів твердіння

Лужно-активовані декоративні шлакові цементи мали хорошу динаміку твердіння у ранні терміни і вже через 2 доби демонстрували міцність 25,2...39,0 МПа.

Залежно від ступеню білизні, білий клінкерний цемент ділиться на три сорти: 1 сорт $\geq 80\%$, 2 сорт $\geq 75\%$, 3 сорт $\geq 70\%$ [102]. Тому, виходячи з цих вимог, більшість лужно-активованих композицій, навіть після помелу їх алюмосилікатної складової у сталевому млині, можна віднести до білих, оскільки вони мали ступінь білизні $\geq 70\%$ (див. Табл.4.2).

У результаті регресійного аналізу отриманих рівнянь визначено значущість кожного з коефіцієнтів рівняння (так звані, ефекти Парето), тобто вплив кожного з факторів та їхньої взаємодії на функції відгуку. Результати представлені на Рис.4.5.

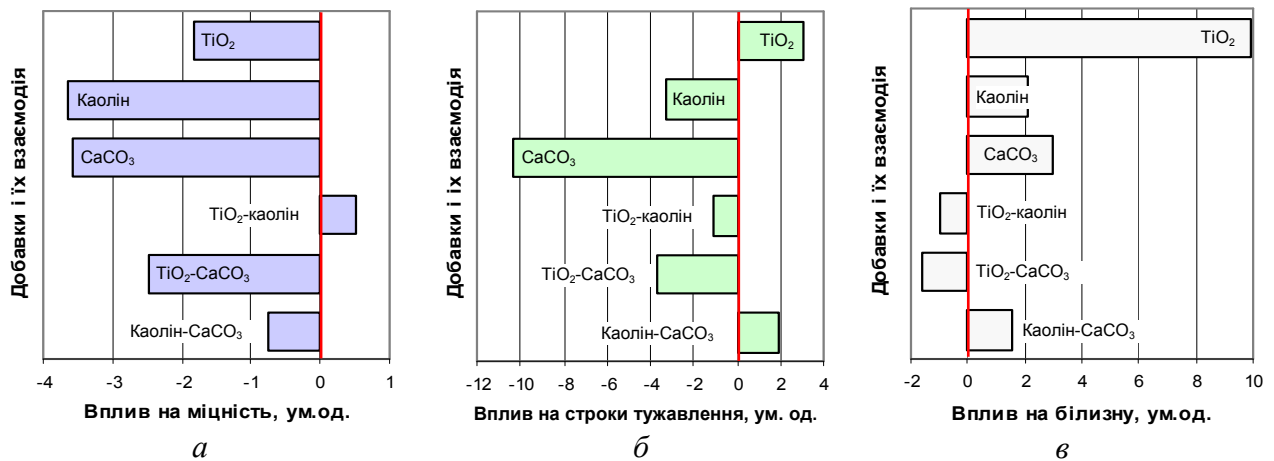


Рис.4.5. Ступінь впливу відбілюючих добавок на властивості лужно-активованих білих шлакових цементів:

a – на міцність композицій на стиск; *б* – на початок тужавлення; *в* – на білизну

Як видно з Рис.4.5, *a*, усі окремо взяті відбілюючі добавки не сприяють підвищенню міцності. Приблизно однаковий негативний вплив на міцність лужно-активованих шлакових цементних композицій має *каолін* та $CaCO_3$ і найменший TiO_2 . Незначному підвищенню міцності сприяє взаємодія факторів X_1 та X_2 (TiO_2 та *каолін*).

Якщо *каолін* та $CaCO_3$ скорочують терміни тужавлення, то TiO_2 (X_1) та композиція *каоліну* з $CaCO_3$ (взаємодія факторів X_2 та X_3) дещо сприяють їх збільшенню (Рис.4.5, *б*).

З точки зору підвищення білизні, найбільший позитивний вплив має TiO_2 , потім $CaCO_3$ і найменший вплив *каолін* (Рис.4.5, *в*). Взаємодія факторів

X1 та X2 (TiO_2 та *каолін*) та X1 та X3 (TiO_2 та $CaCO_3$) дещо погіршують білизну.

4.2. Вплив каоліну на фізико-механічні властивості декоративних лужно-активованих шлакових цементів

Як було сказано раніше, у даних дослідженнях в якості модифікуючих відбілювальних добавок були використані TiO_2 , $CaCO_3$ і *каолін*. Але якщо дві перші добавки практично інертні, то *каолін*, окрім виконання функції відбілювача, може виступати і як достатньо активний компонент в'яжучої лужно-активованої системи. Тому має науковий і практичний сенс розглянути окремо його вклад в синтез структуроутворення і міцності білих лужно-активованих цементів.

На [Рис.4.6](#) проілюстрована залежність міцності шлакових лужно-активованих цементів від вмісту в них добавки каоліну. Був використаний Дніпродзержинський шлак і метасилікат натрію у вигляді порошку.

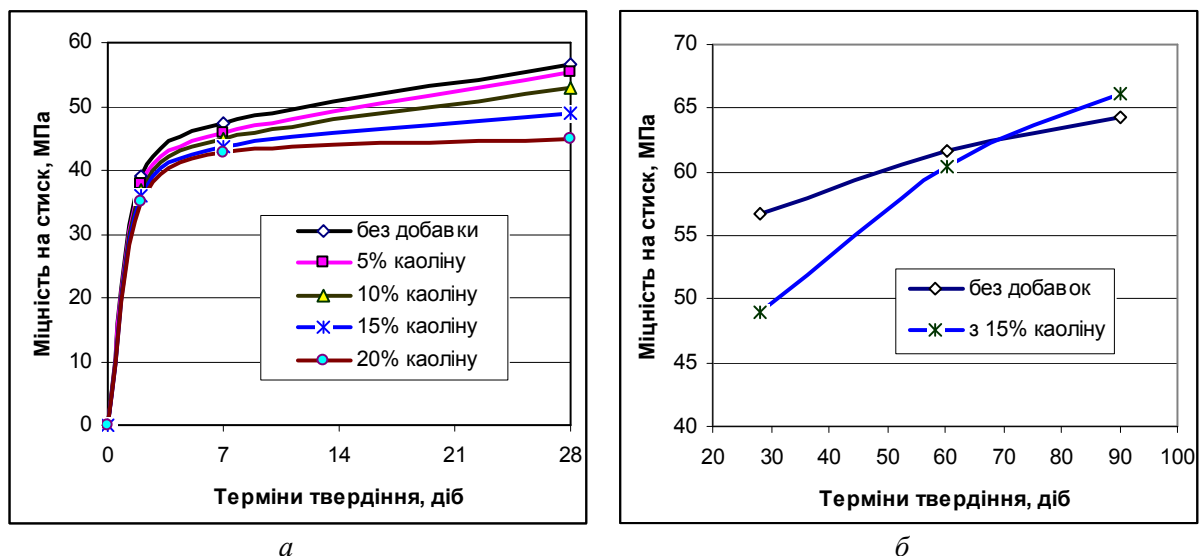


Рис.4.6. Залежність міцності лужно-активованих шлакових цементів від вмісту в них каоліну:

а – у стандартні строки; *б* – у більш віддаленні строки

Встановлено, що присутність 2,5...5% каоліну практично не впливає на активність у стандартні терміни. Збільшення вмісту каоліну від 5 до 10% збільшує водопотребу цементного тіста з 23% до 24%, скорочує терміни тужавлення з 54 хв. до 45 хв., уповільнює набір міцності у початкові терміни твердіння і активність у 28-добовому віці з 56,7 до 52,8 МПа.

Введення добавки клінкеру (або портландцементу М500) у кількості 5% дозволило усунути цей недолік і підвищити рівень прийнятної кількості каоліну у лужно-активованому цементі до 15%. Так, наприклад, якщо міцність лужно-активованого цементу без добавок на 28 добу складала 56,7 МПа, з добавкою 15% каоліну – 49 МПа, то при додаванні 5% портландцементу у присутності 15% каоліну міцність у стандартні строки зросла до 54,3 МПа. Збільшення кількості добавки каоліну до 20% знижує міцність до 44,9 МПа.

Слід також відмітити швидку динаміку набору міцності усіма складами незалежно від вмісту в них добавки каоліну. Так, усі склади через 7 діб мали міцність, яка складала 83,6...95,5% від міцності через 28 діб (Рис.4.6, а).

Оскільки частина лугу зв'язується каоліном, стандартна міцність зразків, активованих лугом у віці 28 діб, трохи нижча (на 7...12%) у порівнянні зі зразками, виготовленими з композицій без добавки каоліну. Однак, через 6...9 місяців ця різниця зникає і досягається більш висока міцність за рахунок поглиблення процесів гідратації, синтезу гідратів низькоосновних силікатів кальцію, синтезу аналогів цеоліту й польового шпату та відсутності деструктивних процесів (Рис.4.6, б).

З Рис.4.7 видно, що збільшення вмісту каоліну у лужно-активованій композиції до 10% призводить до скорочення термінів початку тужавлення. Але подальше збільшення кількості добавки каоліну збільшує строки тужавлення.

Можливо, що 10% – це деяка максимальна кількість каоліну, яка здатна активно взаємодіяти з лужним компонентом на ранніх стадіях структуроутворення (до 1...2 годин). Надлишковий каолін (понад 10%) у даний проміжок часу уже є баластом і резервом для взаємодії у більш віддаленні

строки, тому викликає деяке зниження ранньої активності і збільшення строків початку тужавлення.

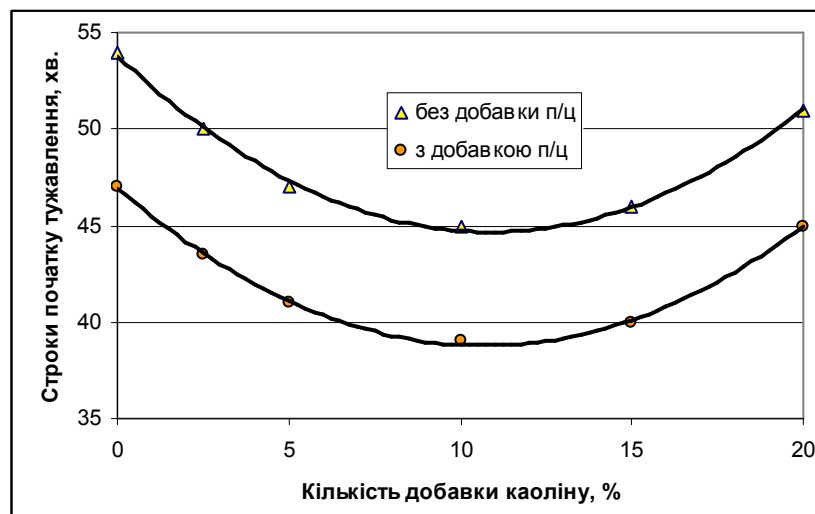


Рис.4.7. Залежність строків початку тужавлення від кількості добавки каоліну і добавки портландцементу (5%) у в'язучій системі "шлак + портландцемент + каолін + метасилікат натрію"

Введення добавки портландцементу у кількості 5% дещо скорочує строки тужавлення (Рис.4.7).

4.3. Вплив хімічного складу шлаків на білизну лужно-активованих шлакових декоративних цементів

Присутність оксидів заліза у лужно-активованих декоративних цементах може погіршувати їх білизну з двох причин:

- у зв'язку з утворенням сполук типу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ [121] і набуттям синьо-зеленого кольору;
- через те, що оксиди заліза, маючи забарвлення від коричневого до темно-коричневого, за рахунок цього знижують білизну цементу.

Але якщо у першому випадку це забарвлення з'являється на ранніх стадіях твердіння і поступово зникає ("відбілюється") на повітрі за рахунок карбонізації по поверхні [125, 162], то у другому випадку зниження білизни

залежить від кількості оксидів заліза і може бути відкориговане лише відповідними відбілювальними добавками і/або вибором шлаку з низьким вмістом оксидів заліза.

Для виявлення ролі, яку відіграє FeO щодо білизні лужно-активованих цементів, були використані два шлаки з різним вмістом FeO : Дніпродзержинський – 0,31% і Криворізький – 1,65%. Для розширення діапазону можливого використання інших шлаків у Криворізький шлак додатково було введено оксид заліза до рівня 2,6%. В одному випадку в якості алюмосилікатної складової в'язучої композиції використовувався тільки шлак, в іншому – "шлак + портландцемент" у відношенні 95 : 5. Лужний компонент – порошкоподібний метасилікат натрію у кількості 10%. Склади замішувалися водою. Результати наведені на Рис.4.8.

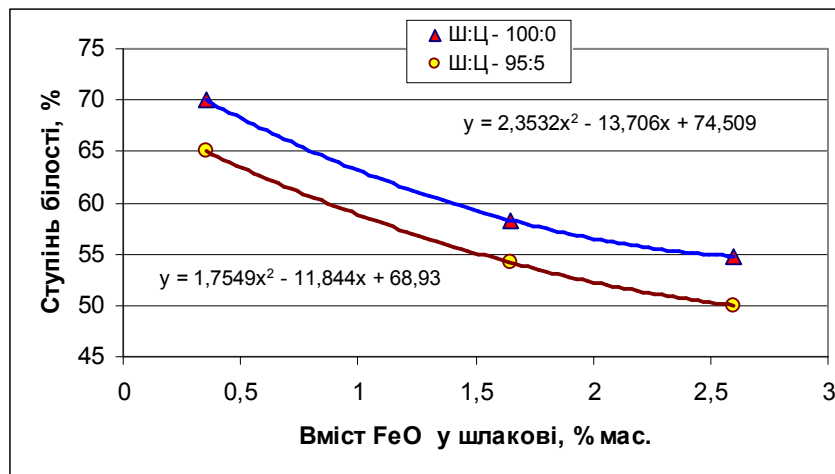


Рис.4.8. Вплив FeO на ступінь білизні лужно-активованих цементів. Відбілювальні добавки відсутні.

Результати цього дослідження дозволяють зробити висновок про те, що зі збільшенням вмісту FeO у шлакові в обох в'язучих композиціях спостерігається зниження білизні цементу.

Апроксимація отриманих даних дозволила отримати залежності білизні від вмісту оксиду заліза у вигляді рівнянь регресії:

$$B_{100:0} = 2,3532 \cdot X^2 - 13,706 \cdot X + 74,509 \quad (4.4)$$

$$B_{95:5} = 1,7549 \cdot X^2 - 11,844 \cdot X + 68,93 \quad (4.5)$$

де X – вміст оксиду заліза у шлакові, % за масою.

Таким чином, припущення про роль, яку відіграє склад шлаку і, зокрема, вміст у ньому FeO на ступінь білизні, було правильним.

4.4. Оптимізація складів лужно-активованих декоративних цементів з урахуванням хімічного складу шлаків

У даному експерименті білі базові склади лужно-активованих шлакових цементів з добавками відбілювачів підбиралися таким чином, щоб забезпечити білизну не менше 70%. Достатній рівень білизні дозволяє у подальшому отримувати чистіші кольори і відтінки при пігментації цементу. Було встановлено, що використання 5% TiO_2 , 15% каоліну або 24% $CaCO_3$ забезпечують білизну шлаколужного шлакового цементу у межах 70...73% за умови використанні Дніпродзержинського шлаку (Табл.4.1).

Вище зазначалося, що білизна декоративних лужно-активованих шлакових цементів істотно залежить від складу доменних гранульованих шлаків, які використовуються, і, у першу чергу, від вмісту в них оксидів заліза. А це буде впливати на їх білизну і кількість необхідних відбілюючих добавок, які корегують мінімально допустиму білизну цементів до рівня не менше 70%.

Тому у даних дослідженнях була виконана робота щодо коригування кількості різних відбілюючих добавок залежно від складу шлаку і вмісту у ньому оксидів заліза. Оптимізація складів виконувалася з використанням трьох планів повного факторного експерименту типу 2^3 . Фактори, межі їх зміни і результати досліджень представлені у Табл.4.3, Табл.4.4 і на Рис.4.9.

Добавка портландцементу у даних дослідженнях не використовувалася.

Таблиця 4.3 – Вихідні дані

Фактори	Одиниці виміру	Код фактора	Рівні варіювання факторів		
			-1	0	+1
Вміст FeO	%	X1	0,4	1,5	2,6
Вміст TiO_2	%	X2	0	5	10
Вміст <i>каоліну</i>	%		0	7,5	15
Вміст $CaCO_3$	%		0	12	24

Таблиця 4.4 – Матриця повних факторних експериментів ПФЕ-2³

№ з/п	План у кодах		План у натуральних величинах		Білизна, %	План у натуральних величинах		Білизна, %	План у натуральних величинах		Білизна, %
	X1	X2	FeO	TiO_2		FeO	<i>каолін</i>		FeO	$CaCO_3$	
1	+	+	2,6	10	73,6	2,6	15	60,0	2,6	24	57,4
2	+	-	2,6	0	52,8	2,6	0	52,0	2,6	0	51,9
3	-	+	0,4	10	86,5	0,4	15	73,1	0,4	24	70,6
4	-	-	0,4	0	64,6	0,4	0	65,1	0,4	0	65,0
5	+	0	2,6	5	61,6	2,6	7,5	56,0	2,6	12	54,7
6	-	0	0,4	5	73,9	0,4	7,5	69,2	0,4	12	67,8
7	0	+	1,5	10	80,9	1,5	15	67,8	1,5	24	65,5
8	0	-	1,5	0	59,6	1,5	0	59,8	1,5	0	60,0
9	0	0	1,5	5	68,6	1,5	7,5	63,8	1,5	12	62,7

Примітка. Добавка портландцементу у даному експерименті не використовувалася.

У результаті апроксимації даних Табл.4.4 отримані рівняння регресії, які адекватно відображують результати експерименту при використанні в якості відбілюючих добавок TiO_2 , *каоліну* і $CaCO_3$:

$$B_{(FeO-TiO_2)} = 68,56 - 6,17 \cdot X_1 + 10,64 \cdot X_2 - 0,83 \cdot X_1^2 - 1,67 \cdot X_2^2 - 0,25 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (4.6)$$

$$B_{(FeO-каолін)} = 63,83 - 6,58 \cdot X_1 + 4 \cdot X_2 \quad (4.7)$$

$$B_{(FeO-CaCO_3)} = 62,72 - 6,58 \cdot X_1 + 2,75 \cdot X_2 - 1,48 \cdot X_1^2 + 0,02 \cdot X_2^2 \quad (4.8)$$

Як впливає з Рис.4.9, ступінь білизні шлакових лужно-активованих цементів швидко зростала зі збільшенням вмісту діоксиду титану, тоді як додавання *каолінової глини* і $CaCO_3$ дозволяло змінювати ступінь білизні у більш вузьких межах і вплив їх приблизно однаковий.

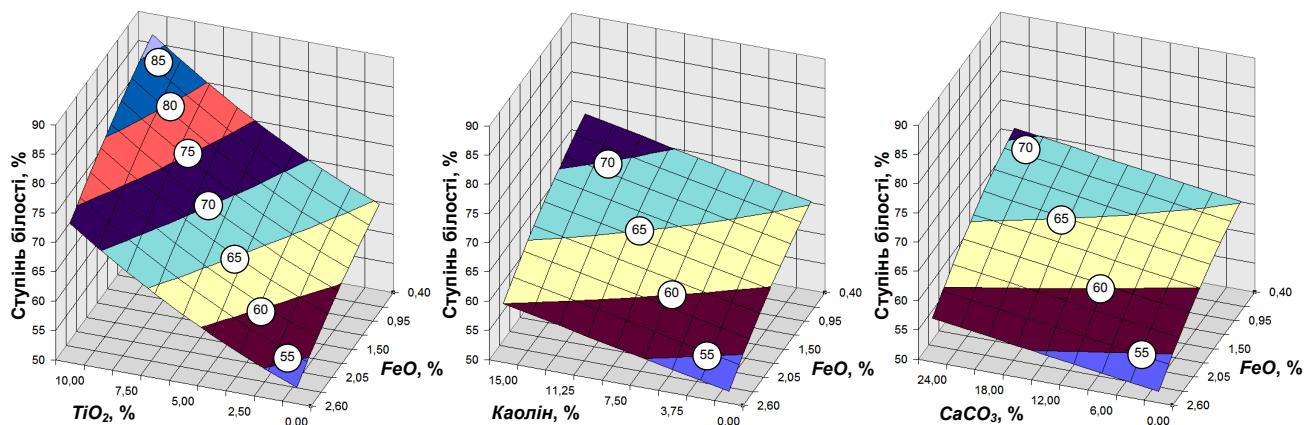


Рис.4.9. Залежність ступеню білизні лужно-активованих декоративних цементів від типу відбілюючої добавки і вмісту оксиду заліза у шлаку

У результаті регресійного аналізу отриманих рівнянь визначено значущість кожного з коефіцієнтів рівняння, тобто вплив кожного з факторів на ступінь білизні цементу. Результати представлені на Рис.4.10.

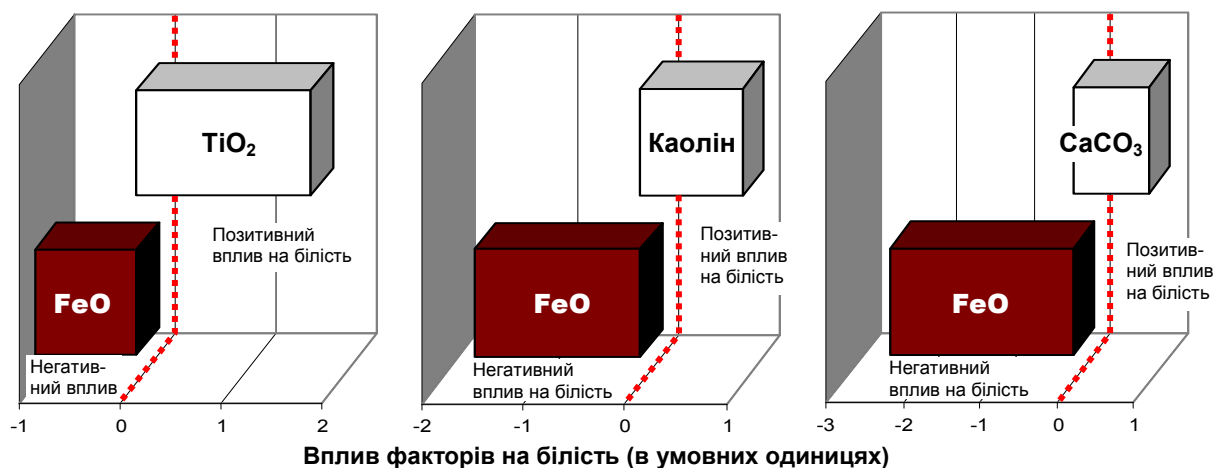


Рис.4.10. Ступінь впливу різних відбілювачів на білизну лужно-активованих декоративних цементів

З аналізу Рис.4.10 видно, що позитивний вплив на білизну TiO_2 більший, ніж негативний вплив FeO . У випадку використання каоліну і кальциту їх позитивний вплив на білизну поступається негативному впливу FeO . Це значить, що для досягнення білизні $\geq 70\%$ вводити добавки каоліну і $CaCO_3$ потрібно у підвищеній кількості.

Використовуючи рівняння (4.6), (4.7) і (4.8) можна розрахувати необхідну кількість відбілюючих добавок при вмісті оксиду заліза у шлаках у межах

факторного простору експерименту, тобто у діапазоні 0,4...2,6%. Результат такого розрахунку представлений на Рис.4.11.

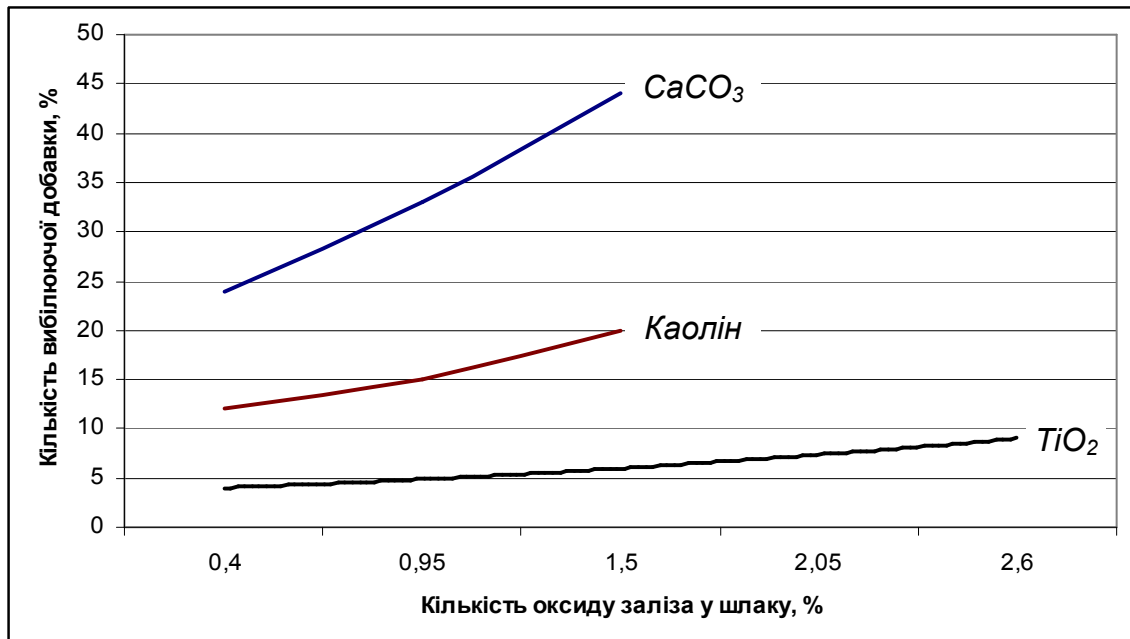


Рис.4.11. Кількість відбілюючих добавок, яка забезпечує білизну лужно-активованого цементу $\geq 70\%$ залежно від вмісту оксиду заліза у шлаку

Введення добавок у підвищеній кількості може істотно погіршити фізико-механічні та експлуатаційні характеристики цементів. Згідно вище наведеним даним, введення 10...15% каоліну призводить до деякого зниження міцності. Згідно [142] допускається вводити до 40% дрібнодисперсного $CaCO_3$ навіть у портландцемент без істотної втрати міцності. Однак, введення у лужно-активовані декоративні шлакові цементи більше 20% каоліну і більш 45% кальциту у будь-якому випадку небажано. У разі наявності шлаку з підвищеним вмістом оксиду заліза (понад 1,5%) для відбілювання слід використовувати добавку TiO_2 або її комбінацію з іншими відбілюючими добавками.

Після оптимізації декоративних цементів за критерієм білизни до них був введений мінеральний пігмент червоно-коричневого кольору у кількості 5% і перевірені основні фізико-механічні характеристики. Результати представлені у Табл.4.5.

Таблиця 4.5 – Фізико-механічні характеристики декоративних пігментованих лужно-активованих цементів

№ з/п	Склад цементу, % мас.						В/Ц	Роз-плив, мм	Міцність, $R_{ст}/R_{зг}$, МПа, через, діб			
	шлак	TiO_2	каолін	$CaCO_3$	м/с	піг-мент			2	7	28	90
1	90	–	–	–	10	–	0,28	114	<u>32,8</u> 5,4	<u>43,9</u> 7,5	<u>50,6</u> 10,4	<u>57,8</u> 11,0
2	80	5	–	–	10	5	0,30	118	<u>29,8</u> 4,9	<u>38,4</u> 7,5	<u>48,8</u> 9,1	<u>55,0</u> 10,4
3	70	–	15	–	10	5	0,32	112	<u>24,4</u> 4,9	<u>32,8</u> 7,6	<u>47,2</u> 8,3	<u>48,8</u> 10,8
4	61	–	–	24	10	5	0,33	120	<u>25,1</u> 3,6	<u>33,1</u> 7,3	<u>43,1</u> 8,5	<u>46,3</u> 9,0

Примітка: м/с – метасилікат натрію; шлак : пісок – 1:3; шлак – Дніпродзержинський.

Як видно з Табл.4.5, отримані лужно-активовані декоративні пігментовані шлакові цементі відповідають класу за міцністю на стиск 42,5R і відносяться до швидкотверднучих, демонструючи міцність на стиск через 2 доби 25,1...29,8 МПа.

4.5. Визначення особливостей процесів структуроутворення декоративних лужно-активованих шлакопортландцементів у присутності модифікуючих комплексів

4.5.1. Фазовий склад і морфологія гідратних новоутворень

Після отримання оптимальних складів декоративних шлаколужних шлакових цементів в них були досліджені процеси структуроутворення цементного каменю у присутності модифікуючих комплексів.

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу (Рис.3.12), фазовий склад декоративних лужних цементів без добавок-відбілювачів представлений тоберморитом (d – 0,55; 0,333; 0,307; 0,296; 0,281; 0,215; 0,187 нм), тоберморит-

гелем ($d - 0,305; 0,281; 0,182$ нм), ксонотлітом ($d - 0,3871; 0,3061; 0,2021; 0,193$ нм), кальцитом ($d - 0,383; 0,302; 0,281; 0,227; 0,209; 0,191; 0,187$ нм).

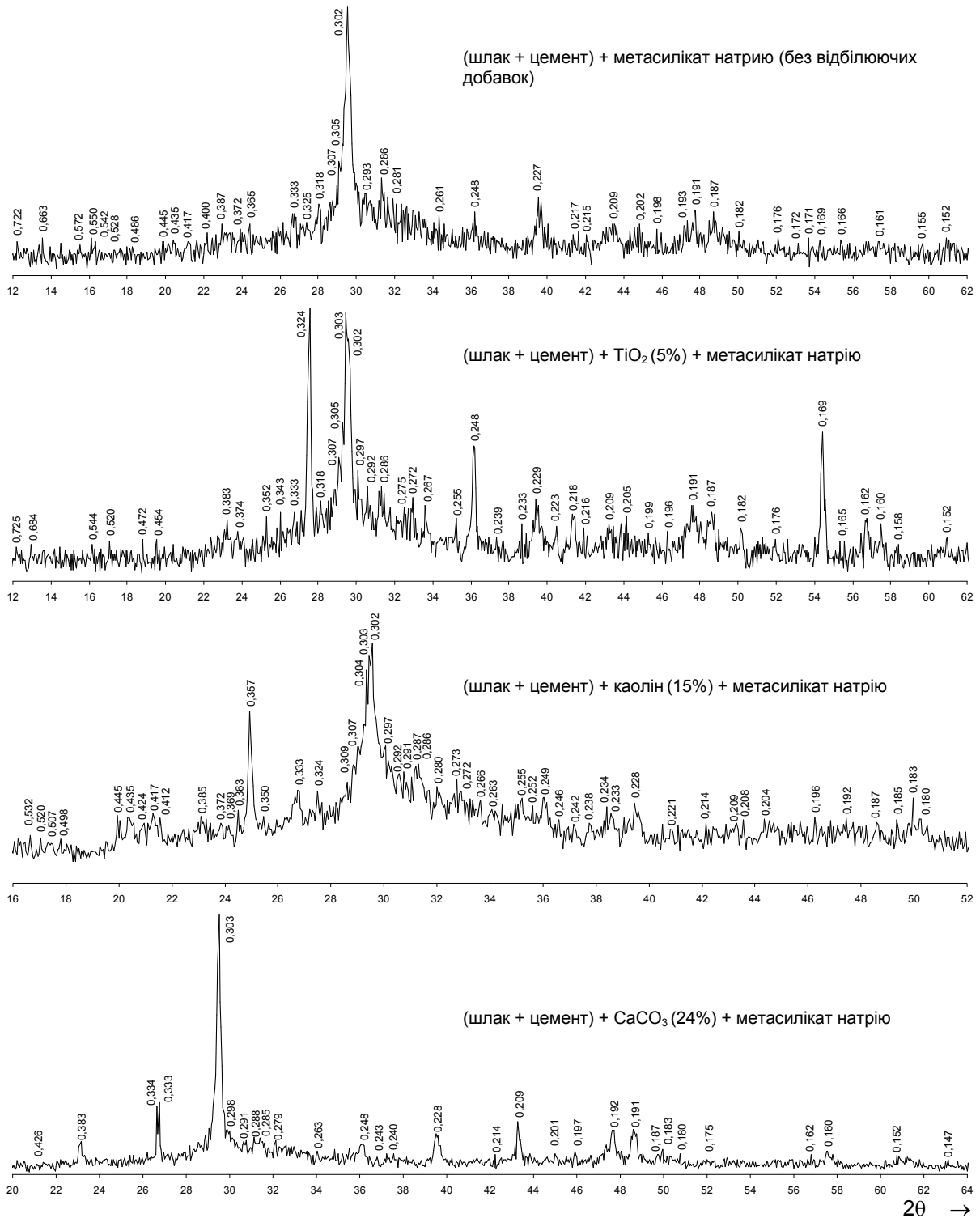


Рис.4.12. Рентгенограми лужно-активованих декоративних шлако-портландцементів, гідратованих протягом 28 діб. Базова алюмосилікатна складова ЛАШПЦ – шлак : цемент (95 : 5)

У композиції с добавкою 5% TiO_2 переважаючими фазами є кальцит ($d - 0,383; 0,303; 0,281; 0,21; 0,229; 0,209; 191; 0,187; 0,161; 0,152$ нм), $CaMg(CO_3)_2$ ($d - 0,536; 0,4; 0,362; 0,287; 0,267; 0,218; 0,177$ нм), кварц ($d - 0,425; 0,333; 0,182; 0,152$ нм), рутил – TiO_2 ($d - 0,324; 0,248; 0,23; 0,169; 0,162$ нм).

Фазовий склад гідратних новоутворень композиції з 15% каоліну представлений тоберморит-гелем ($d - 0,305; 0,28; 0,18$ нм), $CSH(B)$ ($d - 0,304; 0,28; 0,180$ нм), тоберморитом ($d - 0,333; 0,307; 0,297; 0,286; 0,214; 0,201; 0,182$ нм), кальцитом ($d - 0,385; 0,303; 0,249; 0,228; 0,209; 0,192$ нм), слабкими дифракціями анальциму ($d - 3,43; 2,92; 0,286; 0,272; 2,52; 1,74$ нм) і гідронефеліну ($d - 0,467; 0,435; 0,407; 0,385; 0,369; 0,343; 0,297; 0,283; 0,259$ нм). Кількість анальциму та гідронефеліну, згідно з [119], з часом постійно збільшуватиметься. Фази шлаку, які не прореагували, представлені геленітом ($d - 0,286; 0,242; 0,228$ нм) і кварцом ($d - 0,424; 0,333; 0,183$ нм). Дифракції ($d - 0,435; 0,417; 0,385; 0,357; 0,309; 0,234$ нм) належать каолініту.

Склад з 24% $CaCO_3$ представлений $CSH(B)$ ($d - 0,304; 0,28; 0,180$ нм), тоберморит-гелем ($d - 0,305; 0,279; 0,18$ нм), тоберморитом ($d - 0,33; 0,307; 0,298; 0,285; 0,24; 0,214; 0,201; 0,183$ нм), кальцитом ($d - 0,383; 0,303; 0,248; 0,228; 0,209; 0,192; 0,191$ нм) и кварцом ($d - 0,426; 0,334; 0,183; 0,152$ нм).

Дослідження морфології поверхонь та сколів зразків (Рис.4.13) показало, що спостерігаються такі види частинок – пластинчасті кристали зі шаруватою структурою; ниткоподібні кристали; сфероліти та гексагональні пластини; зерна неправильної форми та просторові скупчення невизначеної форми. За допомогою мікроаналізу елементного складу та результатів РФА встановлено, що пластинчасті та ниткоподібні кристали притаманні низькоосновним ГСК, сфероліти та гексагональні пластини – гідроалюмосилікатним новоутворенням лужного або лужно-лужноземельного складу, просторові аморфні скупчення невизначеної форми – різним гелям. Аналіз сколів представлений безпосередньо на мікрофотографіях (Рис.4.13). Отримана мікроструктура цементного каменю однорідна і бездефектна.

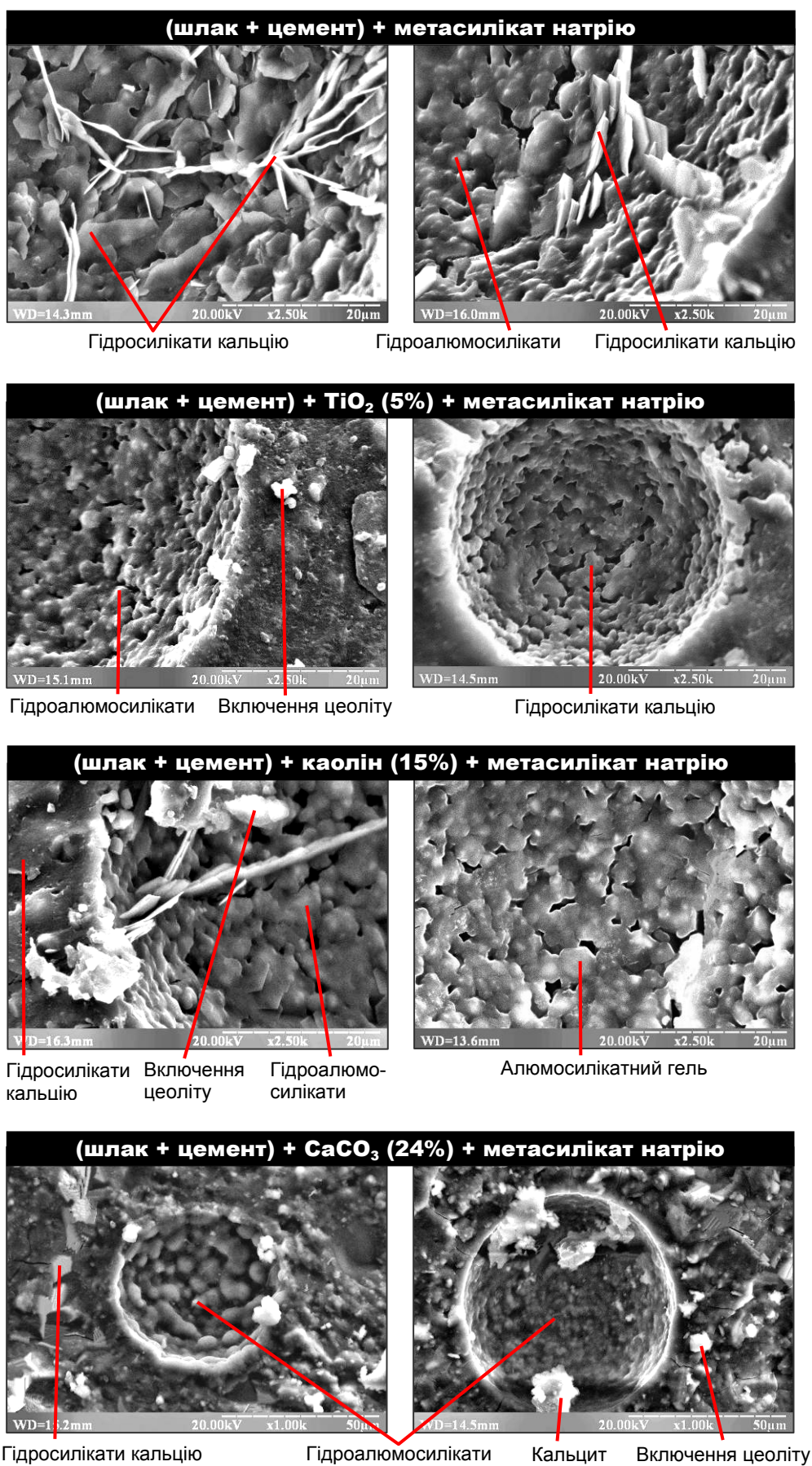


Рис.4.13. Електронні мікрофотографії поверхні сколів зразків лужно-активованого шлакопортландцементного каменю різного складу

4.5.2. Дослідження розподілу і ступеню зв'язування вільного луку у цементному камені складу "(шлак + цемент) + відбілююча добавка + метасилікат натрію"

За допомогою растрового скануючого електронного мікроскопу з мікроаналізатором був виконаний аналіз розподілу елементів і оксидів у центрі зразків (у трьох точках) і на їх поверхні (у трьох точках). Отримані дані у центрі зразка і на поверхні відповідно усереднювалися.

Система "(шлак+цемент) + метасилікат натрію" (Рис.4.14).

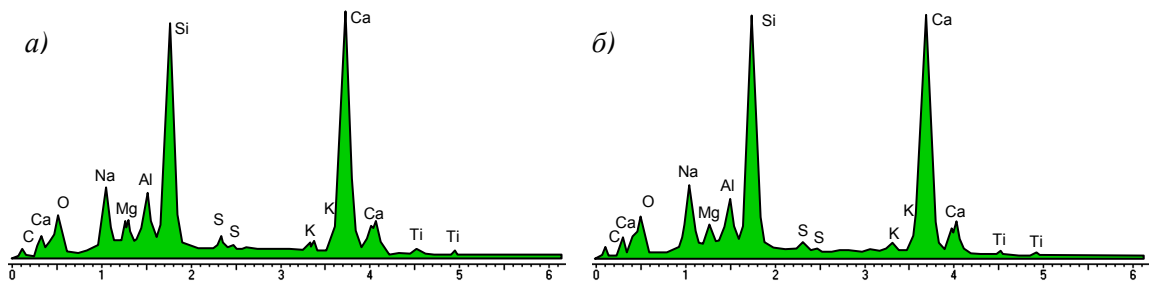


Рис.4.14. Розподіл елементів у зразку цементного тіста складу "(шлак+цемент) + метасилікат натрію":
а – у центрі зразка; б – на поверхні зразка

Картина розподілу елементів у центрі зразка та на периферії мало відрізняється одна від одної. Це вказує на відсутність критичного масопереносу та однорідність новоутворень по усьому об'єму зразка.

Система "(шлак+цемент) + TiO_2 + метасилікат натрію" (Рис.4.15).

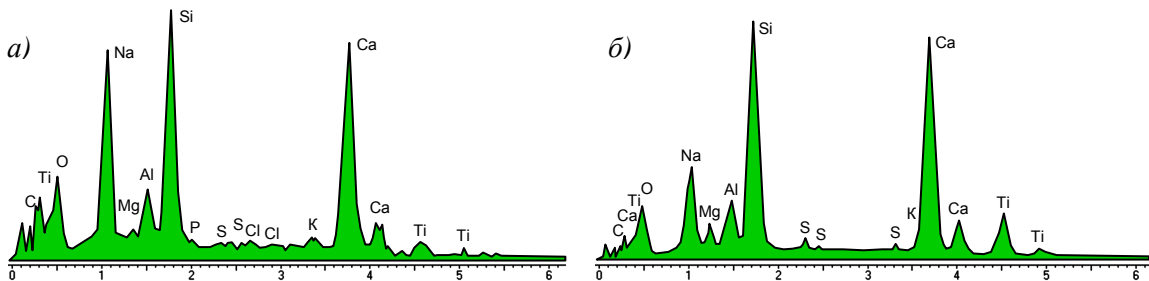


Рис.4.15. Розподіл елементів у зразку цементного тіста складу "(шлак+цемент) + TiO_2 (5%) + метасилікат натрію":
а – у центрі зразка; б – на поверхні зразка

Виходячи із вмісту $Na_2O = 30,52\%$ у центрі зразка та $Na_2O = 14,67\%$ на поверхні зразка, а також вмісту CO_2 у центрі зразка 33% , а на поверхні – 30% , можна припустити, що присутність відбілюючої добавки TiO_2 не сприяє міграції незв'язаного лугу до поверхні зразка з карбонізацією на поверхні до кальцинованої соди. У зв'язку з цим практично відсутня можливість появи вицвітів на поверхні зразка.

Система "(шлак+цемент) + каолін + метасилікат натрію" (Рис.4.16).

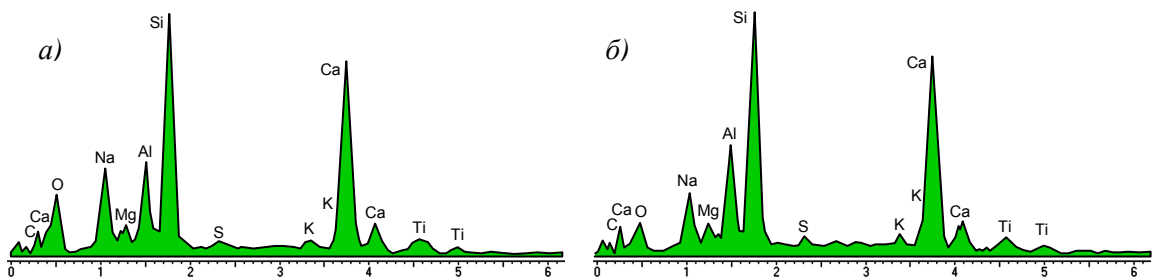


Рис.4.16. Розподіл елементів у зразку цементного тіста складу "(шлак+цемент) + каолін (15%) + метасилікат натрію":
а – у центрі зразка; б – на поверхні зразка

Аналіз розподілу елементів у зразку складу "шлак + каолін (15%) + метасилікат натрію" в центрі і на його поверхні показує, що присутність каоліну позитивно впливає на ступінь зв'язування вільного лугу у нерозчинні гідратні новоутворення (Рис.4.12, Рис.4.13).

Каолін має слабкі кислотні властивості і тому в лужному середовищі значно підвищує свою катіонообмінну здатність [163].

Так, кількість $Na_2O = 22,02\%$ у центрі зразка і $14,2\%$ на поверхні зразка вказує на відсутність масопереносу вільного лугу з центру на периферію. Це може означати, що в центрі зразка йде досить активне хімічне зв'язування лугу в гідроалюмосилікатні новоутворення типу анальциму і гідронефеліну, що підтверджується рентгенофазовим аналізом (Рис.4.12) і що значно знижує ризику появи вицвітів.

Наявність $CO_2 = 3,6\%$ у центрі зразка і $9,72\%$ на периферії може свідчити про деяку карбонізацію кальцієвих гідратних новоутворень з ефектом додаткового відбілювання зразка по поверхні.

Система "(шлак+цемент) + $CaCO_3$ + метасилікат натрію" (Рис.4.17).

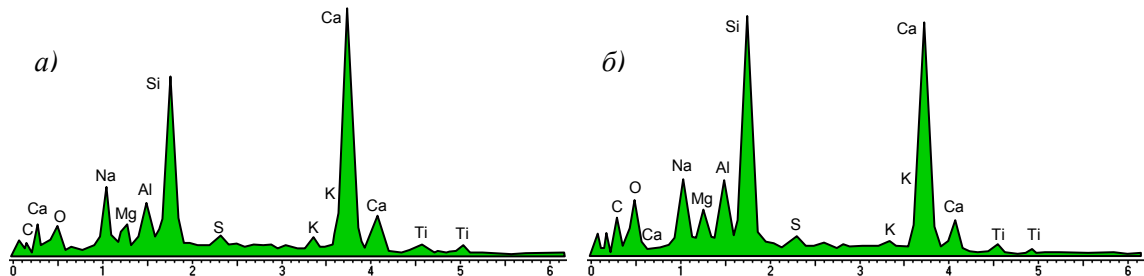


Рис.4.17. Розподіл елементів у зразку цементного тіста складу "(шлак+цемент) + $CaCO_3$ (24%) + метасилікат натрію":

а – у центрі зразка; *б* – на поверхні зразка

У зразках з добавкою $CaCO_3$ розподіл $Na_2O = 17,56\%$ у центрі та $16,64\%$ на поверхні вказує на відсутність масопереносу луку та зв'язування його у гідроалюмосилікати, що узгоджується з [142] про поглиблення процесів гідратації шлакових цементів у присутності $CaCO_3$. Більш висока кількість CO_2 на поверхні – $31,53\%$ порівняно з центром – $17,49\%$ може бути пояснена наявністю досить великої кількості в'язучої композиції добавки $CaCO_3 = 24\%$ і карбонізацією кальцієвих гідратних новоутворень з додатковим відбілювальним ефектом.

4.5.3. Тепловиділення складів "(шлак + цемент) + модифікуюча добавка + метасилікат натрію + пігмент"

На Рис.4.18 представлені криві тепловиділення декоративних лужно-активованих шлакопортландцементів залежно від їх складу. Склади цементів – відповідно Табл.4.5.

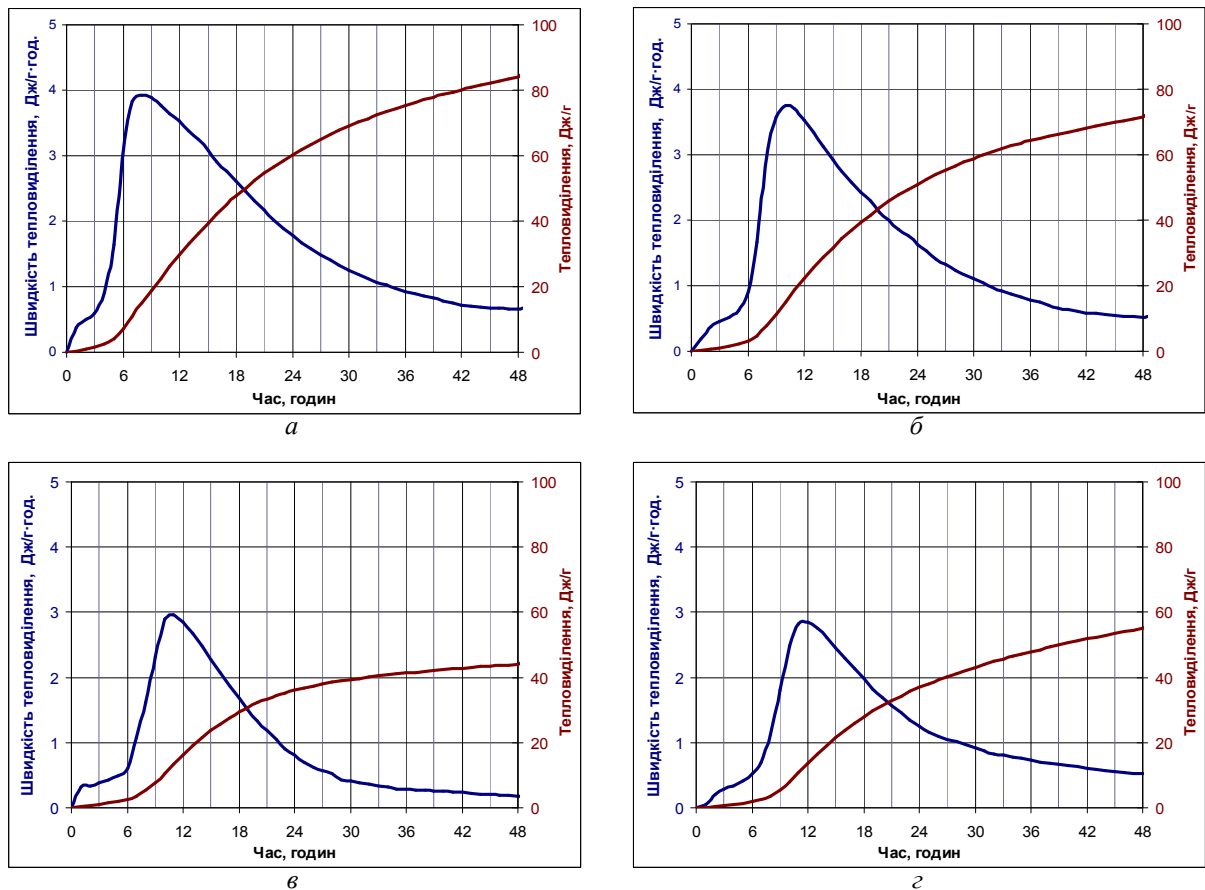


Рис.4.18. Тепловиділення лужно-активованих декоративних шлакопортланд-цементів:

а – "(шлак+цемент) + метасилікат натрію" (без добавок); *б* – "(шлак+цемент) + TiO_2 (5%) + метасилікат натрію + пігмент (5%)"; *в* – "(шлак+цемент) + каолін (15%) + метасилікат натрію + пігмент (5%)"; *г* – "(шлак+цемент) + $CaCO_3$ (24%) + метасилікат натрію + пігмент (5%)"; співвідношення "шлак : цемент" – 95 : 5.

При замішуванні в'язучих композицій водою практично відразу починається тепловиділення, природа якого пов'язана з хемосорбційними процесами, розчиненням (диспергуванням) шлакового скла з утворенням лужних колоїдних золів, спонтанною їх коагуляцією і формуванням кристалічної структури в'язучої системи.

Видно, що введення відбілюючих добавок знижує загальне тепловиділення в міру їх збільшення у в'язучій композиції і корелює з показниками міцності (Табл.4.5). Пік тепловиділення зміщується з 7...8 годин (в композиції без добавок) до 9...11 годин (в композиціях з добавками). Це відбувається, у першу чергу, за рахунок зменшення частки

"шлак + портландцемент" у композиції. Особливо це відчутно у складах з добавкою каоліну і кальциту.

Характерно, що загальне тепловиділення складу з кальцитом (55,1 Дж/г) істотно вище тепловиділення складу з каоліном (44,0 Дж/г), хоча добавки кальциту – 24% суттєво більше ніж добавки каоліну – 15%. Можливо це пов'язано зі зв'язуванням частини лугу каоліном і, у зв'язку з цим, деяким зниженням реакційності дисперсійного середовища відносно шлакопортландцементу.

Загальне тепловиділення складів з каоліном і кальцитом знаходиться на рівні тепловиділення портландцементів марок М400...М500 (класи 32,5R...42,5R).

4.6. Економічний аспект використання відбілювачів

Якщо порівнювати ринкову вартість використаних у дослідженнях відбілювачів, вона орієнтовно співвідноситься таким чином – " $CaCO_3$: Каолін : TiO_2 " як 1 : 6 : 12. Виходячи з витрат відбілювачів, які забезпечують білизну шлаколужного цементу на рівні 70...72% з урахуванням вмісту оксиду заліза у шлаку можна визначити економічну ефективність використання тих чи інших відбілювачів. Результати розрахунків представлені у Табл.4.6.

Таблиця 4.6 – Вартість відбілювачів залежно від їх витрат

Відбілювачі (питома ціна в умовних одиницях)	Вартість відбілювача, в ум.одиницях, при витратах, %, залежно від вмісту оксиду заліза у шлаку, %		
	$FeO - 0,4\%$	$FeO - 1,5\%$	$FeO - 2,6\%$
TiO_2 (12)	5% / 60 ум.од.	7% / 84 ум.од.	9% / 108 ум.од.
Каолін (6)	15% / 90 ум.од.	20% / 120 ум.од.	–
$CaCO_3$ (1)	24% / 24 ум.од.	45% / 45 ум.од.	–

Примітка. У чисельнику – необхідна кількість добавки відбілювача (у %), у знаменнику – вартість добавки (в ум.одиницях).

На [Рис.4.19](#) для прикладу показана вартість відбілювачів при вмісті FeO у шлаку 0,4%.

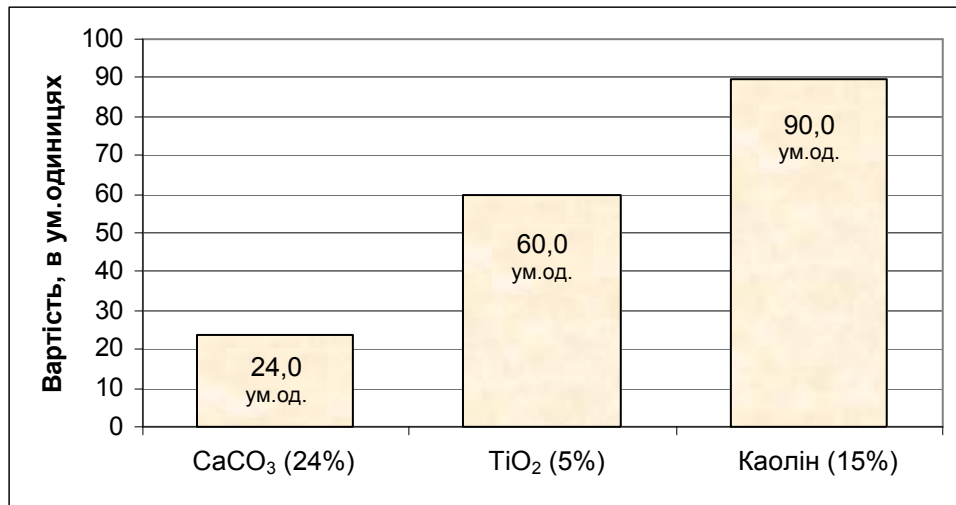


Рис.4.19. Вартість відбілювачів залежно від їх витрат. Вміст оксиду заліза у шлаку – 0,4%

Таким чином, виходячи з [Рис.4.19](#) можна зробити висновок, що найбільш рентабельним є $CaCO_3$ не дивлячись на його високі витрати. Але можливості його використання обмежені кількістю не більше 45% при вмісті FeO у шлаку до 1,5% (див. [Рис.4.11](#)).

Використання каоліну виявилось самим дорогим і обмежене кількістю не більше 20% при вмісті FeO у шлаку до 1,5% (див. [Рис.4.11](#)). Хоча цінність каоліну проявляється не тільки у відбілювальних властивостях, а й у його хімічній активності із зв'язуванням вільних лугів і синтезом у складі новоутворень цеолітоподібних новоутворень та зниженню ризиків появи вицвітів.

TiO_2 займає середню вартісну позицію серед каоліну і кальциту, але його можливості, як відбілювача, значно ширші і дозволяють використовувати в усьому діапазоні вмісту FeO у шлаку від 0,4% до 2,6% із забезпеченням білизни цементу не менше 70%.

Таким чином, виходячи з економічного аспекту використання відбілюючих добавок, прийнято рішення про доцільність використання у подальших дослідженнях добавок $CaCO_3$ та TiO_2 .

4.7. Вплив вмісту портландцементу у суміші "шлак + портландцемент" та відбілюючих добавок на білизну лужно-активованих декоративних шлакопортландцементів

Склад і білизна вихідних сухих в'язучих композицій представлені у Табл.4.7 і на Рис.4.20.

Були виконані дослідження впливу відбілюючих добавок та портландцементу у суміші "шлак + портландцемент" (із вмістом шлаку у цій суміші 45, 70 і 95%) на ступінь білизни в'язучих композицій та їх фізико-механічні властивості з використанням повного факторного експерименту типу ПФЕ-3² з функціями відгуку у вигляді білизни, строків початку тужавлення і міцності на стиск. Фактори, межі їх варіювання та матриці експерименту з функціями відгуку представлені у Табл.4.8...Табл.4.10.

Таблиця 4.7 – Білизна вихідних в'язучих матеріалів без лужного компонента

№ з/п	Склад сухого в'язучого без лужного компонента, % мас.				Білизна, %
	портландцемент ПЦІ	шлак	TiO_2	$CaCO_3$	
1	100	–	–	–	23
2	–	100	–	–	71
3	50	50	–	–	47
4	25	75	–	–	58,5
5	23,75	71,25	5	–	70,3
6	47,5	47,5	5	–	58,2
7	18,75	56,25	–	25	63
8	37,5	37,5	–	25	50,4

Примітка. Шлак – Дніпродзержинський, цемент – ПЦІ класу 42,5N.

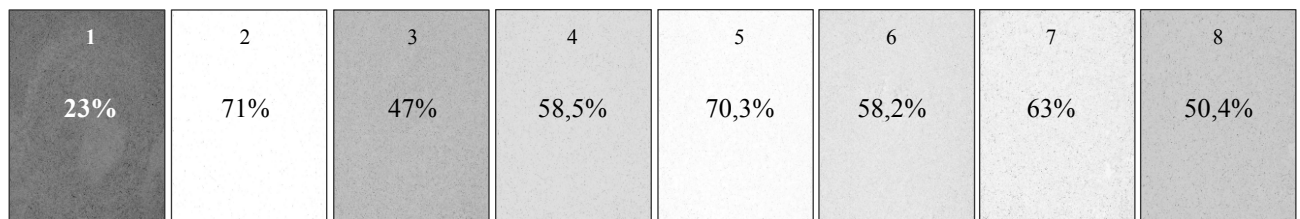


Рис.4.20. Білизна вихідних сухих в'язучих композицій без лужного компонента

Таблиця 4.8 – Вихідні дані

№ з/п	Фактори	Одиниці виміру	Коди	Рівні варіювання факторів		
				-1	0	+1
1	Вміст TiO_2	%	X1	0	4	8
	Вміст $CaCO_3$	%		0	12	24
3	Вміст шлаку у ШПЦ	%	X2	55	70	95

Таблиця 4.9 – Матриця експерименту з відбілювачем TiO_2

№	Матриця плану у кодах		Матриця плану у натуральних величинах		Міцність $R_{ст.}$, МПа, після, діб.			Строки початку тужавлення, хв.	Ступінь білизні, %
	X1	X2	TiO_2 %	шлак %	2	7	28		
1	+	+	8	95	28,1	35,5	46,5	73	76
2	+	-	8	55	21,3	26,0	37,2	28	65
3	-	+	0	95	32,3	41,2	50,6	87	59
4	-	-	0	55	23,1	28,3	40,3	34	48
5	+	0	8	70	24,2	31,0	41,9	38	66
6	-	0	0	70	27,2	35,0	45,5	48	49
7	0	+	4	95	30,2	38,6	47,1	83	75
8	0	-	4	55	22,2	27,4	37,3	33	64
9	0	0	4	70	25,7	33,3	42,4	46	65

У результаті обробки даних Табл.4.9 були отримані адекватні рівняння регресії – міцності через 28 діб ($R_{TiO_2}^{28}$), термінів початку тужавлення (τ_{TiO_2}) та ступеню білизні (B_{TiO_2}):

$$R_{TiO_2}^{28} = 42,333 - 1,8 \cdot X_1 + 4,9 \cdot X_2 + 1,4 \cdot X_1^2 - 0,1 \cdot X_2^2 - 0,25 \cdot X_{12} \quad (4.9)$$

$$\tau_{TiO_2} = 45,878 - 5,05 \cdot X_1 - 24,6 \cdot X_2 - 2,917 \cdot X_1^2 + 12,133 \cdot X_2^2 - 2,35 \cdot X_{12} \quad (4.10)$$

$$B_{TiO_2} = 65,0 + 8,6 \cdot X_1 + 5,2 \cdot X_2 - 7,5 \cdot X_1^2 + 4,5 \cdot X_2^2 + 0,1 \cdot X_{12} \quad (4.11)$$

Таблиця 4.10 – Матриця експерименту з відбілювачем $CaCO_3$

№	Матриця плану у кодах		Матриця плану у натуральних величинах		Міцність $R_{ст.}$, МПа, після, діб.			Строки початку тужавлення, хв.	Ступінь білизні, %
	X1	X2	$CaCO_3$ %	шлак %	2	7	28		
1	+	+	24	95	26,1	33,5	44,5	67	70
2	+	-	24	55	19,3	24,1	35,2	25	60
3	-	+	0	95	30,3	39,2	48,6	79	55
4	-	-	0	55	21,1	26,3	38,3	31	44

Закінчення Таблиці 4.10

№	Матриця плану у кодах		Матриця плану у натуральних величинах		Міцність $R_{ст.}$, МПа, після, діб.			Строки початку тужавлення, хв.	Ступінь білизні, %
	X1	X2	$CaCO_3$	шлак	2	7	28		
5	+	0	24	70	22,2	29,1	39,9	35	61
6	-	0	0	70	25,2	33,1	43,5	44	46
7	0	+	12	95	28,2	36,6	45,1	75	69
8	0	-	12	55	20,2	25,4	35,3	30	59
9	0	0	12	70	23,7	31,3	40,4	42	60

Обробка даних [Табл.4.10](#) дозволила отримати адекватні рівняння регресії – міцності через 28 діб ($R_{CaCO_3}^{28}$), термінів початку тужавлення (τ_{CaCO_3}) та ступеню білизні (B_{CaCO_3}):

$$R_{CaCO_3}^{28} = 40,8 - 2,167 \cdot X_1 + 5,1 \cdot X_2 + 0,7 \cdot X_1^2 - 0,3 \cdot X_2^2 + 0,3 \cdot X_{12} \quad (4.12)$$

$$\tau_{CaCO_3} = 41,778 - 4,5 \cdot X_1 + 22,5 \cdot X_2 - 2,167 \cdot X_1^2 + 10,833 \cdot X_2^2 + 1,5 \cdot X_{12} \quad (4.13)$$

$$B_{CaCO_3} = 60,11 + 7,67 \cdot X_1 + 5,16 \cdot X_2 - 6,67 \cdot X_1^2 + 3,83 \cdot X_2^2 - 0,25 \cdot X_{12} \quad (4.14)$$

Регресійний аналіз рівнянь (4.9...4.11) з відбілювачем TiO_2 показує, що усі три фактори позитивно впливають на білизу. Добавка TiO_2 дещо знижує міцність, а фактор шлаку – навпаки сприяє її зростанню. Присутність TiO_2 сприяє скороченню строків тужавлення, присутність шлаку – збільшенню.

Аналогічні якісні залежності спостерігаються і при використанні як відбілювача добавки $CaCO_3$ (рівняння 4.12...4.14).

Ізоповерхні білизні складів залежно від кількості добавок TiO_2 і $CaCO_3$ та кількості шлаку у шлакоцементній суміші лужно-активованого шлакопортландцементу представлені на [Рис.4.21](#).

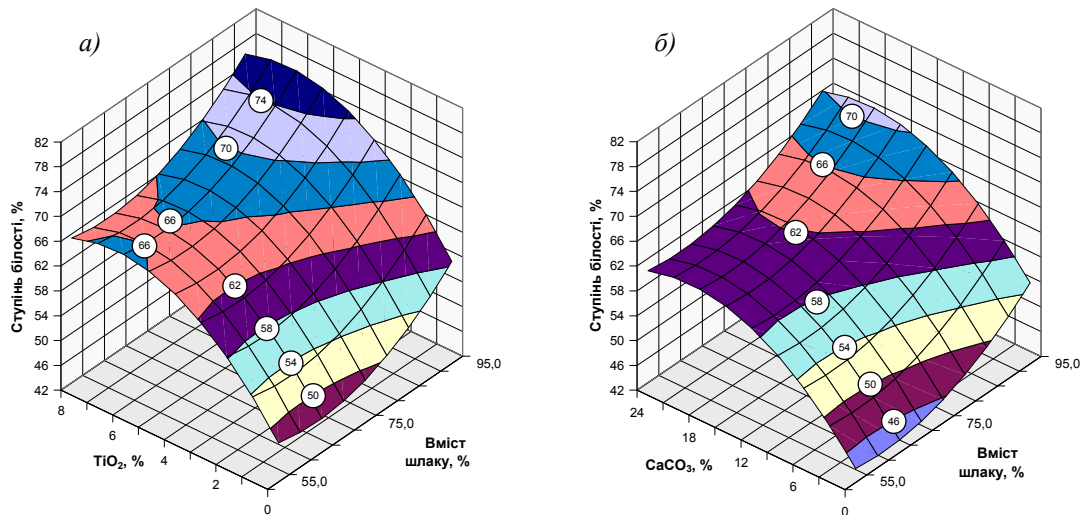


Рис.4.21. Вплив на білизну лужно-активованих шлакопортландцементів добавки TiO_2 (а) і $CaCO_3$ (б) та вмісту шлаку у шлакопортландцементі. Кількість метасилікату натрію – 10%. Замішування – водою.

Ізоповерхні *термінів початку тужавлення* складів залежно від кількості добавок TiO_2 і $CaCO_3$ та кількості шлаку у шлакоцементній суміші лужно-активованого шлакопортландцементу представлені на [Рис.4.22](#).

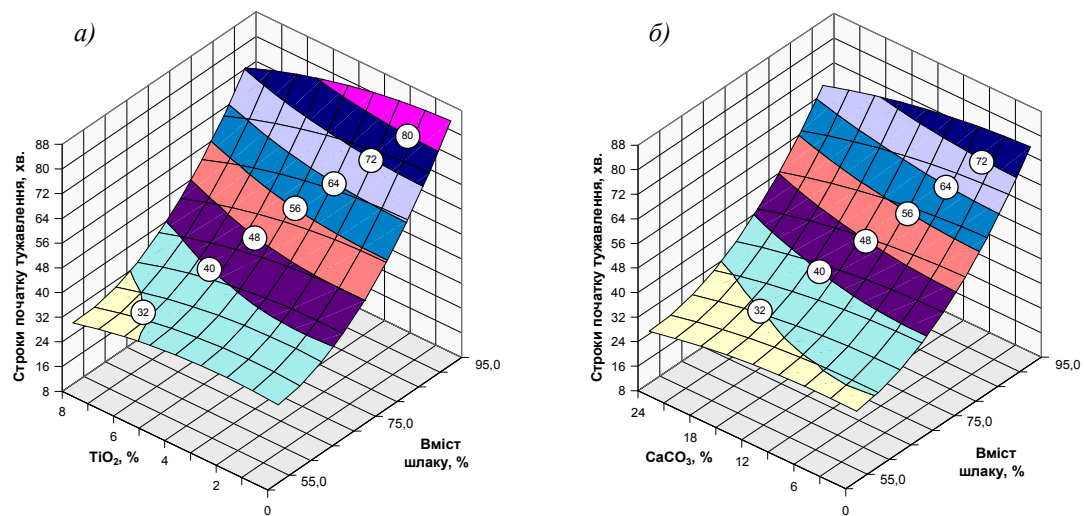


Рис.4.22. Вплив на строки початку тужавлення лужно-активованих шлакопортландцементів добавки TiO_2 (а) і $CaCO_3$ (б) та вмісту шлаку у шлакопортландцементі. Кількість метасилікату натрію – 10%. Замішування водою.

Ізоповерхні *міцності на стиск* складів у строки 2, 7 і 28 діб залежно від кількості добавок TiO_2 і $CaCO_3$ та кількості шлаку у шлакоцементній суміші лужно-активованого шлакопортландцементу представлені на [Рис.4.23](#) і [Рис.4.24](#).

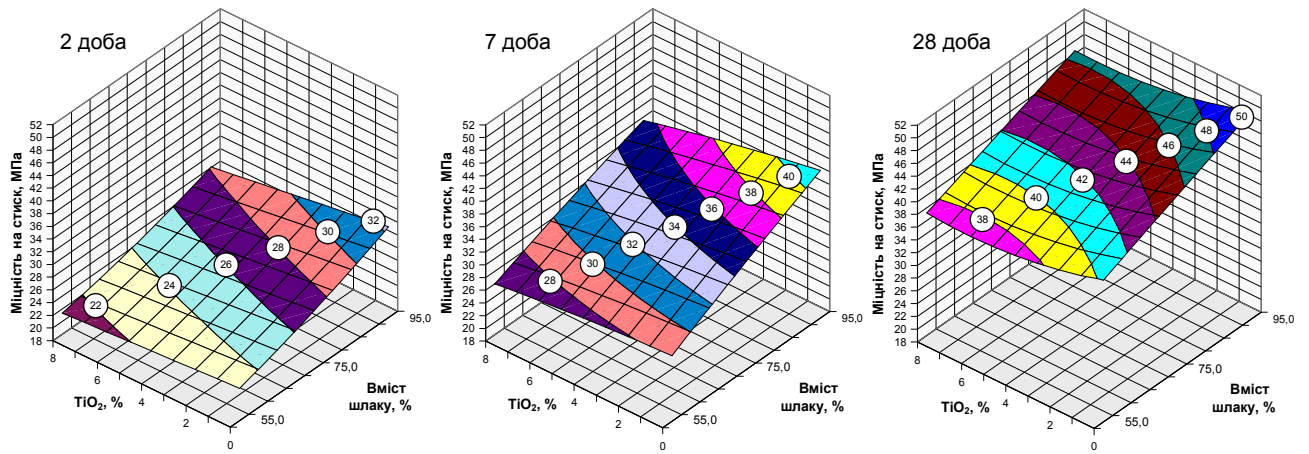


Рис.4.23. Вплив добавки TiO_2 і вмісту шлаку у шлакопортландцементній суміші на міцність при стиску лужно-активованих шлакопортландцементів. Кількість метасилікату натрію – 10%. Замішування – водою. Склад – 1:3 (в'язуче : пісок).

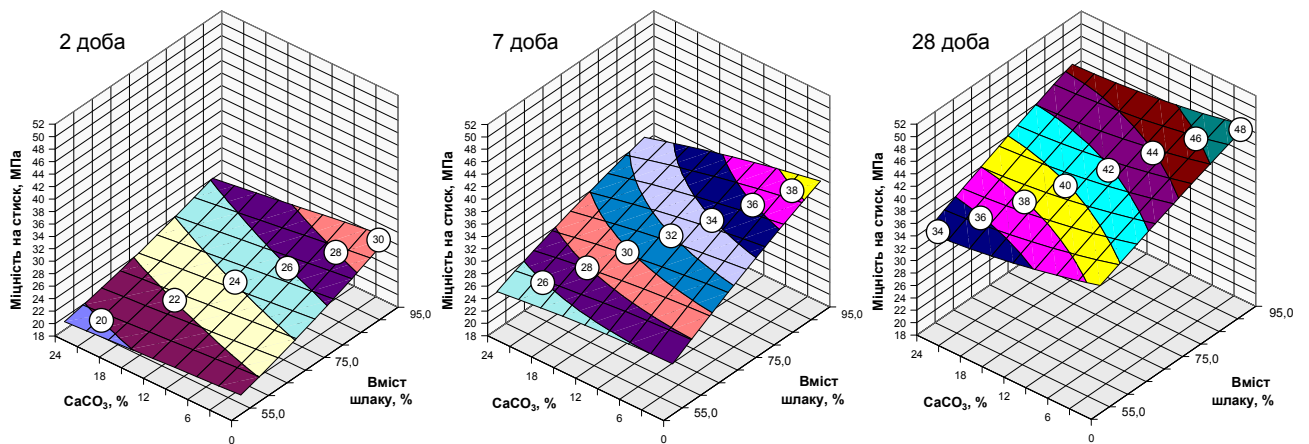


Рис.4.24. Вплив добавки $CaCO_3$ і вмісту шлаку у шлакопортландцементній суміші на міцність при стиску лужно-активованих шлакопортландцементів. Кількість метасилікату натрію – 10%. Замішування – водою. Склад – 1:3 (в'язуче : пісок).

При використанні відбілюючої добавки TiO_2 були отримані цементи зі ступенем білизні 48...76%, а при використанні $CaCO_3$ – 44...70%. Строки початку тужавлення, у рамках факторного простору експерименту, знаходились у межах 0-33...1-27 год.-хв. і 0-30...1-19 год.-хв. відповідно (Табл.4.9...4.10).

Встановлено, що усі досліджувані лужно-активовані декоративні шлакопортландцементи мають у віці 28 діб міцність на стиск 37,2...48,6 МПа. Усі склади мають хорошу динаміку твердіння і, виходячи з міцності у віці

2 діб – 20,2...30,2 МПа, їх можна віднести до швидкотверднучих (Табл.4.9...4.10).

Виходячи з близької відбілюючої дії добавки TiO_2 при її вмісті 4% і 8% і враховуючи її достатньо високу вартість, оптимальною кількістю добавки TiO_2 можна вважати 4...5% (Рис.4.14, а).

Цікаво, що не дивлячись на достатньо високий вміст добавки $CaCO_3$ у композиціях (24%) їх міцність несуттєво відрізняється від композицій без добавки – 44,5 МПа і 48,6 МПа відповідно (Табл.4.10, поз.1 і 3). Це може бути пояснене тим, що розмір частинок карбонату кальцію (6...9 мкм) співставний з розміром відкритих капілярних пор цементного каменю, що сприяє ущільненню мікроструктури цементного каменю через заповнення зернами добавки вакансій у зазорах між зернами цементу, і підвищенню дисперсії продуктів гідратації, для яких мікрочастинки кальциту служать центрами кристалізації [164, 165].

Висновки за розділом

1. У результаті виконаних досліджень доведена можливість отримання ефективних білих цементів на основі лужно-активованих шлакових цементів як бази для виготовлення декоративних розчинів і бетонів на їх основі з прийнятними економічними характеристиками.
2. Виявлена негативна роль оксидів заліза, присутніх у шлаку, на погіршення білизні декоративних лужно-активованих композицій. Спосіб підвищення ступеню білизні – це зменшення кількості оксидів заліза у шлакових лужно-активованих цементах або нейтралізація його впливу. Це може бути реалізовано за рахунок вибору шлаків з низьким вмістом оксидів заліза, помелу шлаку у млинах з керамічним футеруванням та керамічними

мелючими тілами або за рахунок введення відбілювальних модифікуючих добавок в оптимальній кількості.

3. Виконано оптимізацію складів лужно-активованих декоративних цементів за критерієм білизні залежно від кількості оксиду заліза у шлаку.
4. Розроблено метод оперативного корегування білизні лужно-активованих цементів залежно від складу шлаку за рахунок використання математичних рівнянь, отриманих обробкою експериментальних даних. Отримані математичні залежності дозволяють легко підібрати вид і оперативно розраховувати кількість відбілюючої добавки з урахуванням присутності оксиду заліза у шлаку у межах 0,4...2,6% із забезпеченням при цьому білизні цементного каменю не нижче 70%. Врахований діапазон присутності оксидів заліза у шлаку 0,4...2,6% дозволяє використовувати усі відомі доменні шлаки України для отримання білих лужно-активованих цементів.
5. Досліджена роль каолінітової глини в еволюції структури і властивостей лужно-активованого цементу білого кольору. Дослідження процесів структуроутворення показало, що введення каолінітової глини до складу лужно-активованого цементу інтенсифікує зв'язування вільних лугів у цеолітоподібні гідратні новоутворення типу анальциму і гідронефеліну, що покращує експлуатаційні характеристики, підвищує довговічність та знижує ризик появи вицвітів на поверхні матеріалу.
6. Виконано фазовий аналіз декоративних лужно-активованих цементів. Встановлено, що склад гідратних новоутворень представлений переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію, гідроалюмосилікатними фазами лужного та лужно-лужноземельного складу та гелеподібними продуктами, що дозволяє прогнозувати високу довговічність матеріалів на основі розроблених декоративних цементів в умовах їх експлуатації.
7. Встановлено, що висока активність лужно-активованих цементів допускає введення до них відбілюючих добавок у кількості 25% і більше без суттєвого погіршення фізико-механічних характеристик.

8. Встановлена можливість отримання білих лужно-активованих шлакопортландцементів за умови присутності в них відбілюючих добавок у оптимальній кількості і вмісту шлаку не менше 75%. В інших досліджених випадках склади мають білизну 48...65% і відповідають вимогам кольорових цементів жовто-червоної гама і коричневого кольору.
9. Визначено міцнісні характеристики декоративних цементів, пігментованих мінеральною добавкою. Отримані пігментовані декоративні шлакові лужні цементы мають клас за міцністю на стиск 42,5R.
10. Визначено тепловиділення декоративних лужно-активованих цементів залежно від їх складу, яке становить 44,0...77,4 Дж/г і знаходиться на рівні тепловиділення портландцементів класів за міцністю 32,5R, 42,5R.
11. Виконано порівняльний економічний аналіз доцільності використання тих чи інших відбілювальних модифікуючих добавок залежно від технологічної ситуації.

РОЗДІЛ 5

ВИВЧЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ТА ОСНОВНИХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕКОРАТИВНИХ ЛУЖНО- АКТИВОВАНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ

5.1. Вплив відбілюючих та пігментних мінеральних добавок на еволюцію фізико-механічних та експлуатаційних властивостей декоративних лужно-активованих шлакових цементів

5.1.1. Міцність на стиск

На [Рис.5.1](#) представлені результати впливу оптимальної кількості відбілюючих добавок на міцність цементно-піщаних зразків складу 1:3 в стандартні і більш віддалені строки. У зразки вводився червоно-коричневий мінеральний пігмент у кількості 5%. Кількість портландцементу у шлако-цементній суміші – 5%.

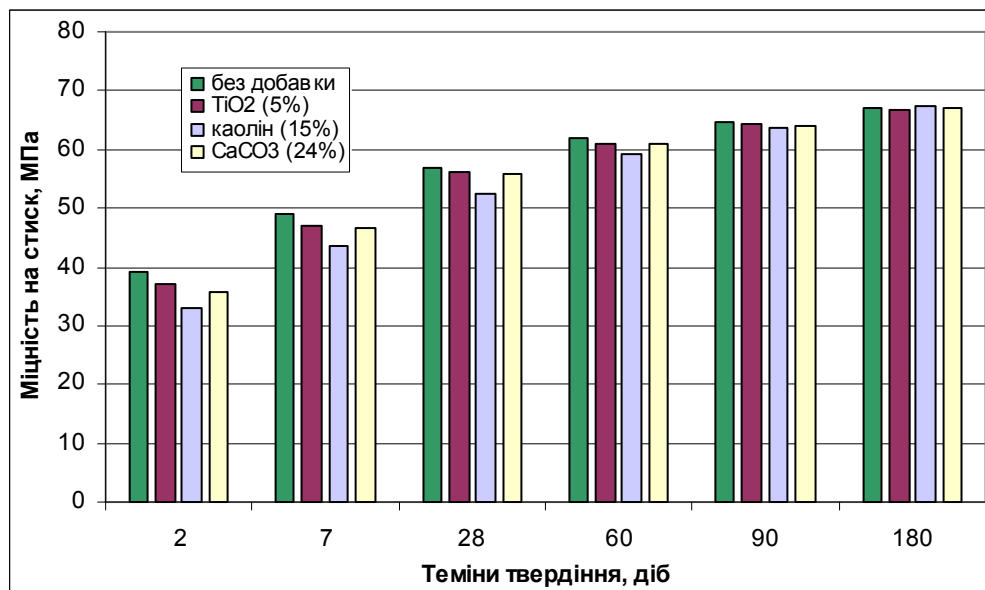


Рис. 5.1. Вплив відбілюючих добавок в оптимальній кількості на міцність лужно-активованих пігментованих цементів. Кількість відбілюючих добавок: TiO_2 – 5%; каолину – 15%; $CaCO_3$ – 24%. Кількість пігменту – 5%.

Як видно з Рис.5.1, дрібнозернисті бетони на основі білих лужно-активованих шлакових цементів, пігментованих забарвлюючою мінеральною добавкою, мають у віці 28 діб міцність на стиск 49...56,8 МПа, а через 180 діб – 66,8...67,5 МПа. Усі склади мають хорошу динаміку твердіння і, виходячи з міцності у віці 2 діб – 35...37 МПа, їх можна віднести до швидкотверднучих.

Каолін має слабокислі властивості і тому в умовах високолужного середовища значно підвищує свою катіонообмінну спроможність [163]. Це дозволяє йому достатньо активно приймати участь у структуроутворюючих процесах з синтезом лужних і лужноземельних цеолітоподібних гідроалюмосилікатів [119], які забезпечують підвищення експлуатаційних властивостей цементного каменю і матеріалу у цілому.

На відміну від добавок TiO_2 і $CaCO_3$, каолін є не тільки відбілюючою, але й активною мінеральною добавкою, яка здатна значно впливати на технологічні, фізико-механічні і експлуатаційні властивості.

Каолін, як активна мінеральна добавка, більш бажаний, ніж метакаолін при використанні його у лужно-активованих в'язучих системах. Це пояснюється тим, що для отримання оптимальної структури лужно-активованого цементного каменю необхідно, щоб спочатку сформувався CSH -гель, потім $NASH$ -гель, а далі здійснювалась їх взаємодія між собою [164]. Але цей порядок може бути порушений, якщо буде використана високоактивна глиноземна добавка, наприклад, метакаолін. Тому з цих міркувань краще замість метакаоліну використовувати менш активну глинисту добавку – каолін.

Так як частина лугу зв'язується каоліном, міцність зразків активованих лугом у стандартні строки дещо нижча (на 10...11%) у порівнянні зі зразками на лужно-активованому цементі без добавки (Рис.5.2). Однак, через 3...6 місяців ця різниця практично зникає і досягається більш висока міцність за рахунок поглиблення процесів гідратації, синтезу гідратів низькоосновних силікатів кальцію, синтезу аналогів цеоліту і польового шпату та відсутності деструктивних процесів.

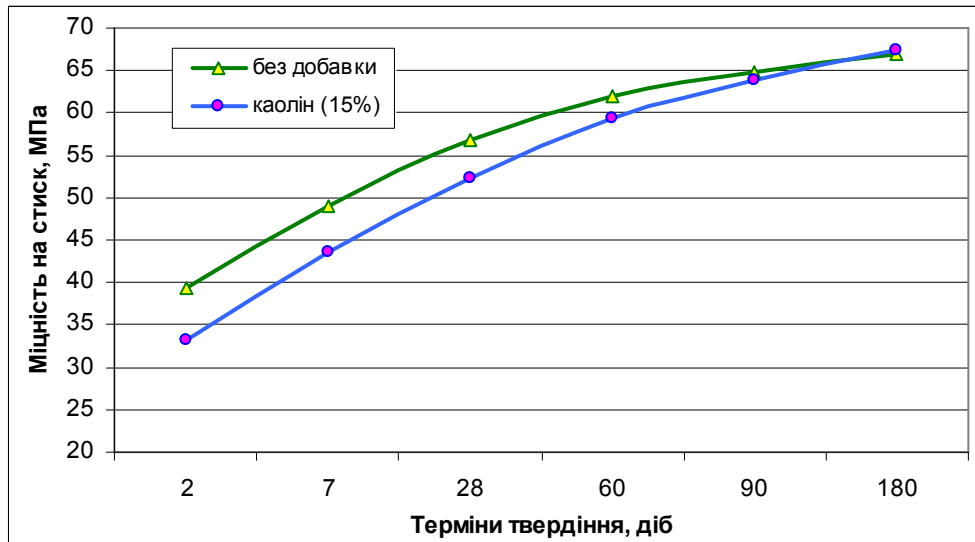


Рис.5.2. Вплив каоліну на кінетику набору міцності дрібнозернистих бетонів на основі декоративних лужно-активованих цементів

На відміну від каоліну, відбілююча добавка TiO_2 є практично інертною по відношенню до складових лужно-активованого цементу. А невелика оптимальна кількість цієї добавки (біля 5%) практично не впливає на міцність (див. Рис.5.1).

Цікавим є вплив на міцність добавки $CaCO_3$. Як видно з Рис.5.1, не дивлячись на достатньо велику кількість цієї добавки (біля 24%) міцність лужно-активованої композиції у віці 28 діб зменшилась усього на 1,5% у порівнянні зі складом без добавки, а на 180 добу різниця зменшилась ще більше. Це може бути пояснене наступним чином. Відомо, що одним з методів підвищення міцності бетону є заповнення матриці цементного в'язучого мінеральними добавками – дрібнодисперсними мінеральними частинками різної природи і фракційного складу [164-166]. Дисперсні карбонатні породи [167, 168], мають деяку хімічну спорідненість з лужно-активованим цементом і розміри частинок, які близькі до розміру частинок лужно-активованого цементу. Не дивлячись на деяку хімічну інертність, це, все ж таки, обумовлює їх взаємодію з гідратними новоутвореннями лужно-активованого цементу в якості центрів кристалізації і сприяє формуванню кристалізаційних контактів с утворенням нового цементу на рівні мікроструктури [169, 170], що забезпечує покращення експлуатаційних властивостей бетонів та розчинів.

Крім того, розмір частинок високодисперсного $CaCO_3$ можна порівняти з розміром капілярів цементного каменю, тому їх присутність із заповненням порового простору сприяє формуванню більш щільної структури каменю. Карбонат кальцію практично нерозчинний, хімічно майже інертний і це, окрім підвищення міцності, може додатково забезпечити ряд спеціальних властивостей – підвищення корозійної стійкості, зменшення усадки, підвищення водонепроникності тощо.

5.1.2. Власні деформації усадки

Усадка вимірювалась з використанням цементно-піщаних зразків-балочок $4 \times 4 \times 16$ см складу 1:3. Наряду с замірами усадочних деформацій фіксувались втрати вологи зразками.

Результати досліджень усадки декоративних лужно-активованих шлакових цементів і втрат вологи у присутності оптимальної кількості відбілюючих добавок представлені на [Рис.5.3](#). Між усадкою і вологовтратами спостерігалась достатньо хороша кореляція за виключенням складу з добавкою $CaCO_3$.

Як видно з [Рис.5.3, а](#), найменша усадка до моменту стабілізації спостерігається у зразків з добавкою $CaCO_3$ – 0,54 мм/м. Ненабагато більша усадка у складів без добавки і з добавкою TiO_2 – 0,55...0,6 мм/м. Найбільш висока усадка спостерігається у складах з добавкою каоліну – 0,77 мм/м.

Добавка каоліну внаслідок значної присутності (15%) надає достатньо суттєвий вплив на усадку. Крім того, лужні катіони дисперсійного середовища активно вступають в іонний обмін з цією глинистою добавкою, підсилюють її набухання і пептизацію [171]. У подальшому при виході фізичної води зі зразка відбувається обернений процес, що проявляється у більш високій усадці і це

добре корелюється з показниками втрат вологи складу з добавкою каоліну (Рис.5.3, б).

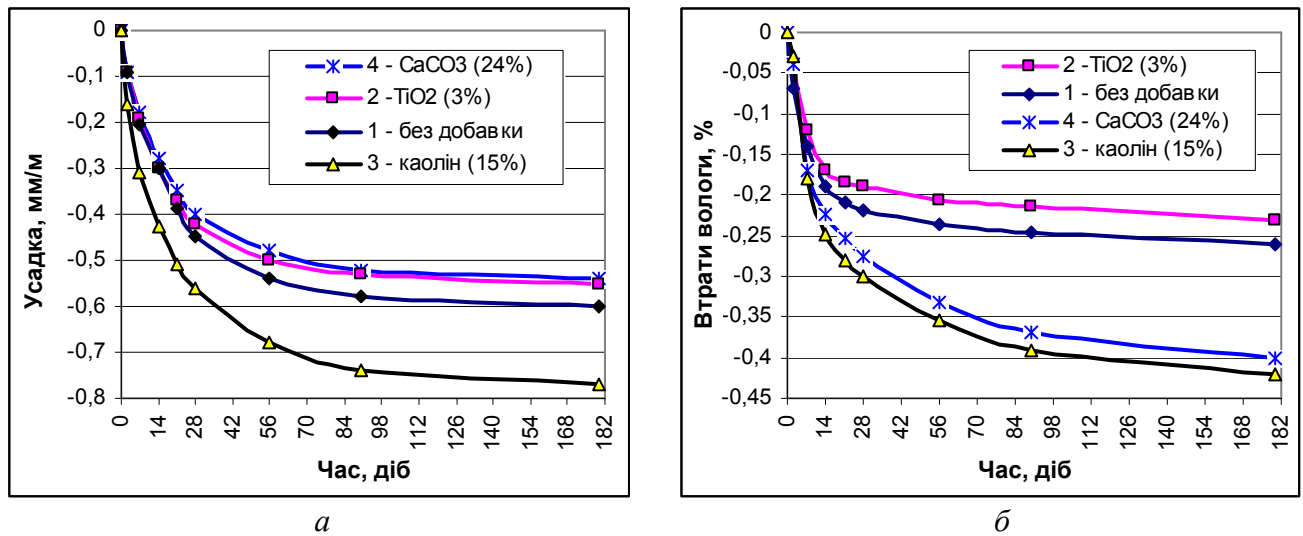


Рис.5.3. Вплив відбілюючих і пігментних добавок на власні деформації усадки (а) і втрати вологи (б) у часі

Як відмічалось вище, найбільш низькі деформації усадки зафіксовані у складі з добавкою $CaCO_3$ не дивлячись на її високу кількість у зразку – 24% (Рис.5.3, а). І це при тому, що вологовтрати цього складу одні з найбільш високих (Рис.5.3, б). Це може бути пояснено наступним чином. Високі вологовтрати пов'язані з підвищеною кількістю карбонату кальцію (24%) і його високою дисперсністю. Однак, на відміну від каоліну, карбонат кальцію інертний у лужному середовищі і не схильний до пептизації і набухання. Крім того, як було сказано вище, частинки високодисперсного $CaCO_3$ здатні виступати в якості центрів кристалізації і швидко формувати жорсткий кристалічний каркас, який перешкоджає усадці, а також заповнювати пористий простір цементного каменю і формувати більш щільну и жорстку структуру. Тому, у даному випадку, високі вологовтрати не призводять до збільшення усадки.

5.1.3. Морозостійкість і атмосферостійкість

У Табл.5.1 представлені результати випробувань декоративних лужно-активованих шлакових цементів на стійкість до заморожування і відтавання. Випробовувались зразки у вигляді балочок 4×4×16 см складу 1:3 (цемент : пісок), які тверділи у нормальних стандартних умовах протягом 28 діб. Зразки вміщували 5% червоно-коричневого мінерального пігменту. Випробування обмежувались 150 циклами заморожування/відтавання виходячи з міркувань доцільності.

Таблиця 5.1 – Морозостійкість лужно-активованих шлакових декоративних дрібнозернистих бетонів

№ з/п	Склад	Міцність після 28 діб, МПа	Зміна міцності, %, після циклів заморожування і відтавання				Марка за морозостійкістю
			45	75	100	150	
			F75	F110	F150	F200	
1	Без добавки	56,7	+1,21	+0,83	-0,52	-1,73	F200
2	З добавкою TiO_2 (5%)	56,3	+1,0	+1,1	-0,68	-2,2	F200
3	З добавкою <i>каоліну</i> (15%)	51,8	-0,42	-1,66	-2,42	-3,48	F200
4	З добавкою $CaCO_3$ (24%)	56,0	-0,33	-1,85	-2,7	-3,87	F200

Примітка. Зразки вміщують 5% червоно-коричневого мінерального пігменту.

Після 150 циклів заморожування/відтавання (що еквівалентно F200) втрати маси зразків були відсутні, максимальне падіння міцності склало 3,87%, лущення поверхні зразків не спостерігалось. Таким чином, відповідно даним випробувань, представленим у Табл.5.1, усі зразки відповідають марці F200 за морозостійкістю.

У Табл.5.2 представлені результати випробувань декоративних лужно-активованих шлакових цементних зразків на стійкість до попереминого зволоження і висушування (атмосферостійкість). Випробувались зразки у вигляді балочок 4×4×16 см складу 1:3 (цемент : пісок), які тверділи у нормальних стандартних умовах протягом 28 діб. Затверділі зразки висушувались протягом 6 годин при температурі 105...110°C, а потім випробовувались на міцність при стиску. Далі зразки занурювались у воду с

температурою $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ на 6 годин. Якщо після 100 циклів поперемінного зволоження / висушування міцність зразків знизиться не більше ніж на 25%, то такі зразки вважаються атмосферостійкими.

Таблиця 5.2 – Атмосферостійкість лужно-активованих декоративних бетонів

№ з/п	Склад	Міцність на стиск висушених зразків, МПа	Втрати міцності, %, після циклів замочування і висушування			
			25	50	75	100
1	Без добавки	56,9	-2,0	-3,37	-4,64	-5,82
2	З добавкою TiO_2 (5%)	56,5	-2,51	-3,85	-5,2	-6,46
3	З добавкою каоліну (15%)	53,0	-3,84	-5,7	-7,33	-9,2
4	З добавкою $CaCO_3$ (24%)	56,3	-3,04	-4,45	-5,9	-7,25

Виходячи з аналізу Табл.5.2, можна зробити висновок, що всі зразки успішно пройшли тест на атмосферостійкість.

5.1.4. Стійкість кольору до ультрафіолетового випромінювання і пропарювання

Визначалась відповідно до методики ДСТУ Б В.2.7-268:2011 Портландцемент кольоровий. Технічні умови (Рис.5.4).

Стійкість кольору цементу визначалась на зразках-коржиках з цементного тіста нормальної густини по ДСТУ Б В.2.7-185:2009. Два коржа кожного складу зберігались на повітрі в якості контрольних зразків, два коржа піддавались тепловологій обробці, і два коржа – ультрафіолетовому опроміненню. Пігменти – мінеральні, кількість – 5%.

Опромінення коржів ультрафіолетовими променями виконувалось за допомогою ртутно-кварцової лампи потужністю (240 ± 20) Вт протягом 48 год. Коржі розміщували за 0,5 м від джерела ультрафіолетового випромінювання і направляли на них світловий потік під кутом $(45\pm 2)^{\circ}$.

Стійкість кольору цементу визначалась візуально порівнянням кольору зразків-коржів, після теплової обробки і ультрафіолетового опромінення, з кольором контрольних неопромінених і не пропарених зразків-коржів.

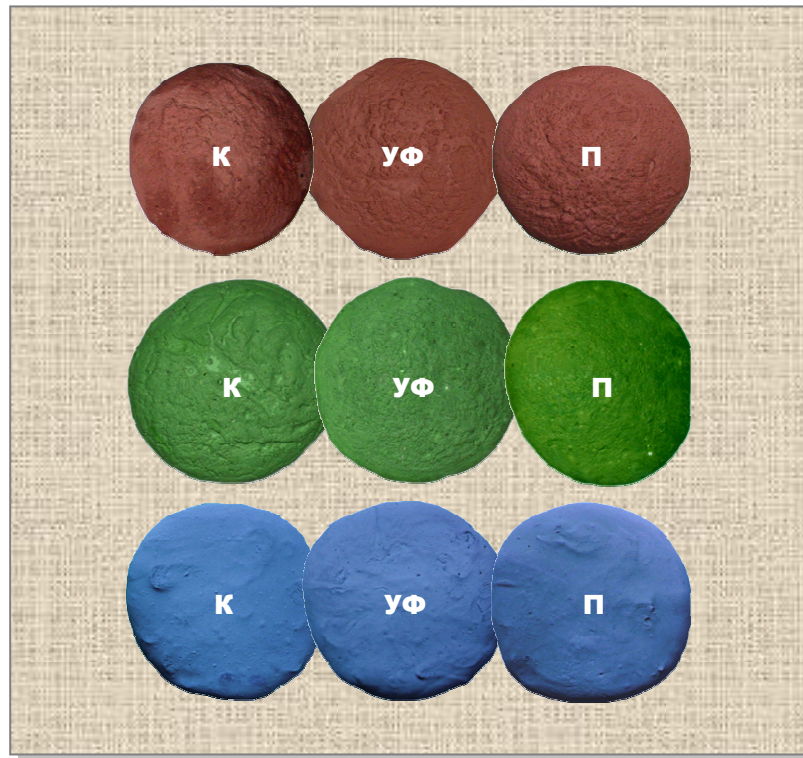


Рис. 5.4. Випробування декоративних шлаколуужних цементів на стійкість кольору до ультрафіолетового випромінювання і пропарювання:

К – контрольні зразки; УФ – зразки після ультрафіолетового опромінювання; П – зразки після пропарювання

Як видно з [Рис.5.4](#), колір у результаті дії ультрафіолетового опромінювання і пропарювання практично не змінився.

5.1.5. Схильність до висолоутворення

Схильність складів до висолів (вицвітів) контролювалася за методикою ДСТУ Б В.2.7-69-98. "Добавки для бетонів. Методи визначення ефективності" на цементно-піщаних зразках 4×4×16 см складу 1:3 (цемент : пісок).

Зразки після 28 діб твердіння в стандартних умовах занурювалися в дистильовану воду на 4...5 см і обдувалися повітрям з температурою близько 25°С щонайменше 3 години на добу протягом 7 діб.

Наявність висолів на відкритій поверхні зразків відзначали візуально за наявності висолів або нальоту солі. Як видно з Рис.5.5, висоли відсутні на усіх зразках.

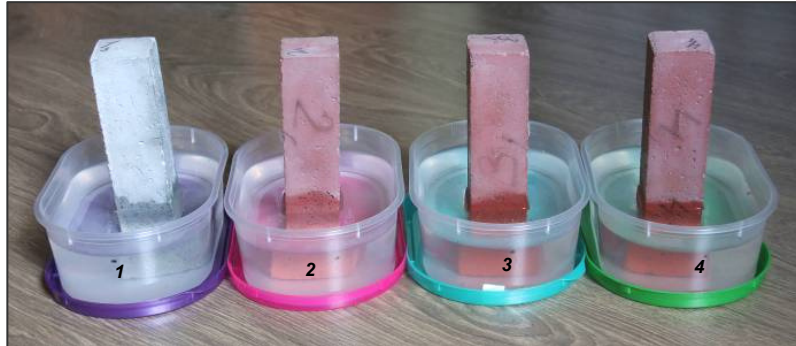


Рис.5.5. Випробування зразків декоративних лужно-активованих шлакових дрібнозернистих бетонів на схильність до висолів:

1 – контрольний зразок без добавок; 2 – TiO_2 (5%); 3 – каолін (15%); 4 – $CaCO_3$ (24%); вміст пігменту у зразках №№ 2, 3 і 4 – 5%

Одночасно були виконані замірювання величини капілярного підсосу зразками протягом терміну випробування зразків на утворення вицвітів. Результати представлені на Рис.5.6.

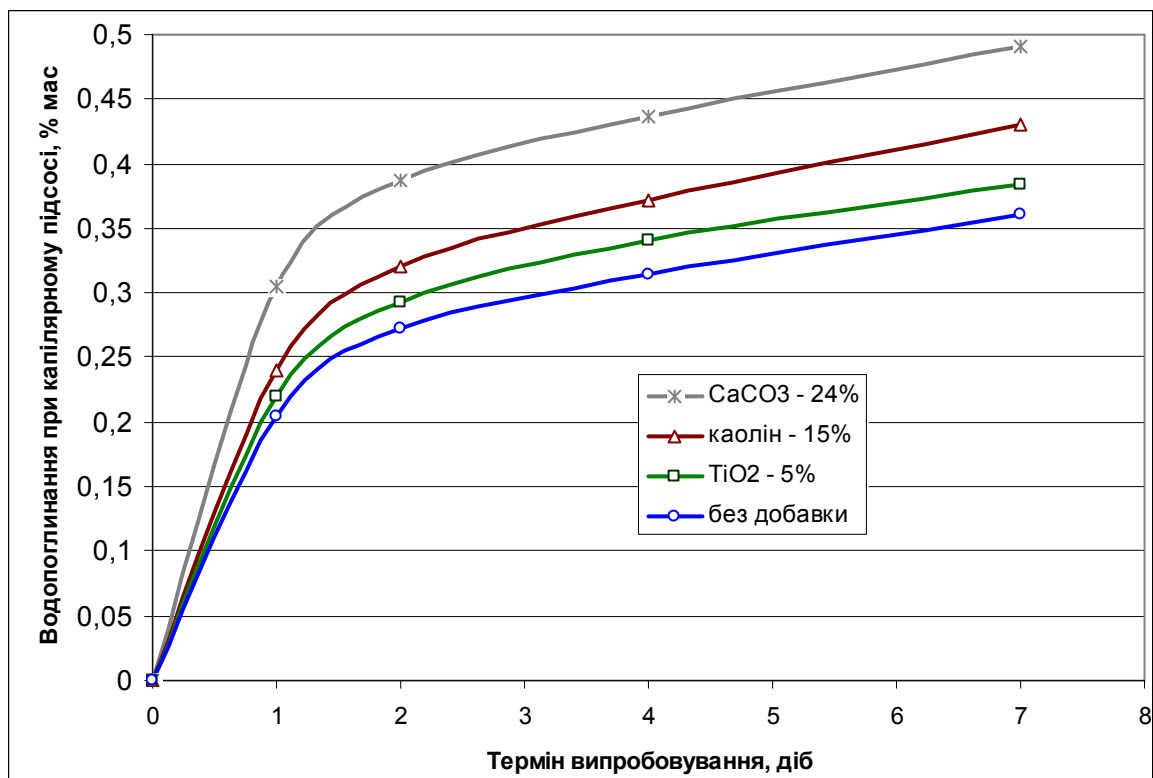


Рис.5.6. Водопоглинання при капілярному підсосу зразків декоративних лужно-активованих бетонів при випробуванні їх на схильність до висолів

Як видно з Рис.5.6, водопоглинання усіх зразків знаходиться у межах 0,36...0,49% за масою. Таке низьке водопоглинання вказує на високу щільність зразків і невисоку відкриту пористість, що пояснює і підтверджує відсутність висолів на зразках.

5.1.6. Водоутримання

Визначення водоутримуючої здатності декоративних бетонів на основі лужно-активованих цементів виконувалось згідно до методики ДСТУ Б В.2.7-239:2010 "Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ)". Водоутримуючою здатністю суміші називають її здатність утримувати воду у своєму складі при її відсмоктуванні пористою основою.

Водоутримуюча здатність свіжоприготованих у лабораторних умовах цементно-піщаних лужно-активованих декоративних сумішей РПБ, у тому числі і контрольних, складала 94,3...96,5%. Введення добавки натрій карбоксиметилцелюлози (КМЦ) у кількості 0,25% підвищило водоутримуючу здатність до 96,2...98,6%, знизило водопотребу на 8...10%, покращило реологічні властивості сумішей РПБ та знизило ризик появи висолів (вицвітів).

Висновки за розділом

1. У результаті виконаних досліджень доведена можливість отримання ефективних декоративних лужно-активованих шлакових цементів з високими фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками.
2. Встановлено, що у стандартні строки декоративні склади мали міцність 52,3...56,3 МПа. Добавка каоліну знизила міцність у порівнянні з

контрольним складом без добавки більш суттєво – на 8,4% (до 52,3 МПа). Але на 90...180 добу показники усіх складів практично вирівнялась і вони демонстрували міцність 66,8...67,5 МПа. Усі декоративні склади мали хорошу динаміку набору міцності і, виходячи з показників у віці 2 діб – 35...37 МПа, їх можна віднести до швидкотверднучих.

3. Визначено вплив відбілюючих і пігментуючих добавок на власні деформації усадки декоративних розчинів. Встановлено, що значення усадки знаходяться у межах 0,54...0,77 мм/м. Найбільша усадка у складах з добавкою каоліну, найнижча – з добавкою кальциту.
4. Морозостійкість декоративних складів не нижча F200. Усі склади також стійкі до дії попереминого замочування і висушування.
5. Склади з різними відбілювачами і пігментами різних кольорів успішно пройшли тест на стійкість кольору до ультрафіолетового опромінення і тепловологої обробки.
6. Усі зразки лужно-активованих дрібнозернистих бетонів, як контрольні, так і декоративні, пройшли випробування на висолоутворення з позитивним результатом. Для гарантованого виключення появи висолів до складу декоративних розчинів вводилась водоутримуча добавки КМЦ у кількості 0,25%.
7. Згідно з результатами випробувань цементно-піщаних розчинів, приготованих у лабораторних умовах, водоутримуюча здатність усіх складів, у тому числі і контрольних, є достатньо високою і знаходиться у межах 94,3...96,5%. Введення добавки КМЦ покращило ці показники до рівня 96,2...98,6%. Окрім підвищення водоутримуючої здатності, введення добавки КМЦ сприяє покращенню реологічних властивостей суміші, підвищенню пластичності і зручності роботи з сумішшю та зменшує ризик появи висолів.

РОЗДІЛ 6

**РОЗРОБКА СКЛАДІВ
РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНО-
АКТИВОВАНИХ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ ТА ВИВЧЕННЯ
ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

6.1. Оптимізація складів реакційно-порошкових бетонів

На першому етапі досліджень була виконана оптимізація складів РПБ з тим щоб на оптимальних складах надалі відпрацьовувати методи управління їх основними характеристиками. Оптимізація складів реакційно-порошкових бетонів виконувалася, у першу чергу, за критерієм міцності.

6.1.1. Вплив співвідношення "цемент : пісок" на міцність бетонів

Досліджено вплив в'язуче-піщаного співвідношення на міцність бетонів з використанням кварцового піску з $M_k = 1,16$ з не оптимізованою гранулометриєю. Як лужний компонент було використано метасилікат натрію пентагідрат у вигляді порошку. Алюмосилікатна складова в'язучої композиції була представлена сумішшю "шлак + портландцемент" у співвідношенні "95 + 5" відповідно. Склади замішувалися водою. Результати досліджень наведено у Табл.6.1 і на Рис.6.1.

Таблиця 6.1 – Фізико-механічні характеристики дрібнозернистих лужно-активованих бетонів залежно від співвідношення "в'яжуча речовина : пісок"

№ з/п	Склад в'яжучої речовини, мас. %		В:П	В/В	Роз-плив, мм	Міцність на стиск/згин, МПа, у віці, діб							
	шлак	ПЦ				1	2	3	7	28	90	180	360
1	95	5	1:1	0,218	180	<u>35,7</u>	<u>55,1</u>	<u>63,8</u>	<u>73,6</u>	<u>87,5</u>	<u>104,5</u>	<u>118,1</u>	<u>123,9</u>
						5,9	6,7	7,4	10,5	14,8	17,9	19,8	20,7
2						1:2	0,237	165	<u>28,1</u>	<u>42,8</u>	<u>50,7</u>	<u>57,7</u>	<u>67,7</u>
					6,0	7,1	8,8	9,2	11,0	13,0	15,5	16,3	
3			1:3	0,334	145	<u>20,7</u>	<u>31,4</u>	<u>35,7</u>	<u>42,4</u>	<u>49,8</u>	<u>57,0</u>	<u>61,7</u>	<u>64,8</u>
						5,6	5,8	6,1	8,3	10,5	12,5	14,7	15,4

Примітки:

1. ПЦ – портландцемент.
2. В : П – в'яжуче : пісок.
3. В/В – водо-в'яжуче відношення.
4. Метасилікат натрію використовувався у вигляді порошку у кількості 10%.

Як видно з Рис.6.1, залежність міцності від вмісту піску практично пряма за умови $V/V \leq 0,35$.

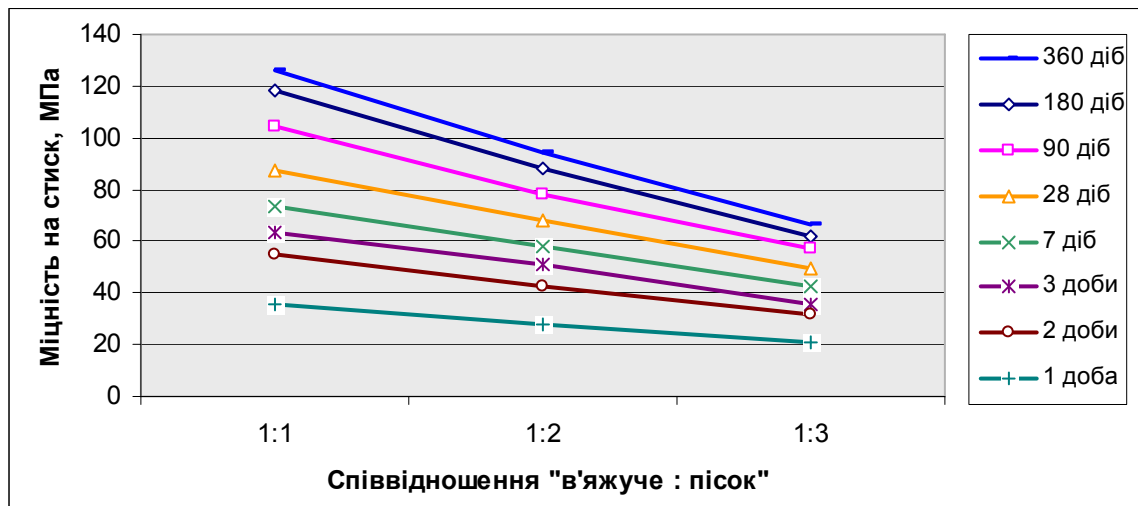


Рис.6.1. Залежність міцності цементно-піщаних бетонів у різні строки твердіння від співвідношення "в'яжуче : пісок"

Як і слід було очікувати, і як видно з результатів Табл.6.1 і Рис.6.1, збільшення вмісту в'яжучої речовини у композиції веде до зростання міцності. Міцність на стиск складу 1:1 у віці 28 діб становила 87,5 МПа, складу 1:2 –

67,7 МПа, складу 1:3 – 49,8 МПа. А у віці 360 діб – 123,9; 94,6; 64,8 МПа відповідно.

Виходячи з класифікації [1], про те що до швидкотверднучих бетонів відносяться склади, які набирають через 3 доби $\geq 50\%$ від марочної міцності, до особливо швидкотверднучих – які набирають через 1 добу ≥ 30 МПа, а через 3 доби ≥ 45 МПа, можна зробити висновок, що склади зі співвідношенням 1:1 і 1:2 можна віднести до особливо швидкотверднучих, а склад 1:3 – до швидкотверднучих.

Співвідношення міцності на стиск до міцності на вигин склало 4,7...5,9 у віці 28 діб і 4,6...5,8 через 90 діб, що вказує на достатньо високу тріщиностійкість матеріалу [171].

Найбільш високу міцність продемонстрував склад № 1 (див. Табл.6.1) із співвідношення "в'яжуче : пісок" – 1 : 1, який приймається до подальших досліджень в якості реакційно-порошкового бетону (РПБ).

6.1.2. Вплив гранулометрії заповнювача на міцність РПБ

На Рис.6.2 представлені результати оптимізації гранулометрії річкового кварцового піску за допомогою рівняння Фуллера (див. рівняння 2.1).

Таким чином, співвідношення фракцій у результаті оптимізації гранулометрії піску таке: фр.1,25 – 45,18%; фр.0,63 – 32,37; фр.0,315 – 22,45%. Пилувата фракція розміром менше 0,16 мм не використовувалася.

Як заповнювач були використані три види піску – річковий пісок оптимізований шляхом фракціонування з досягненням безперервної гранулометрії; річковий пісок не оптимізований без фракціонування; та стандартний пісок монофракційного складу. Контролювалася питома поверхня пісків.

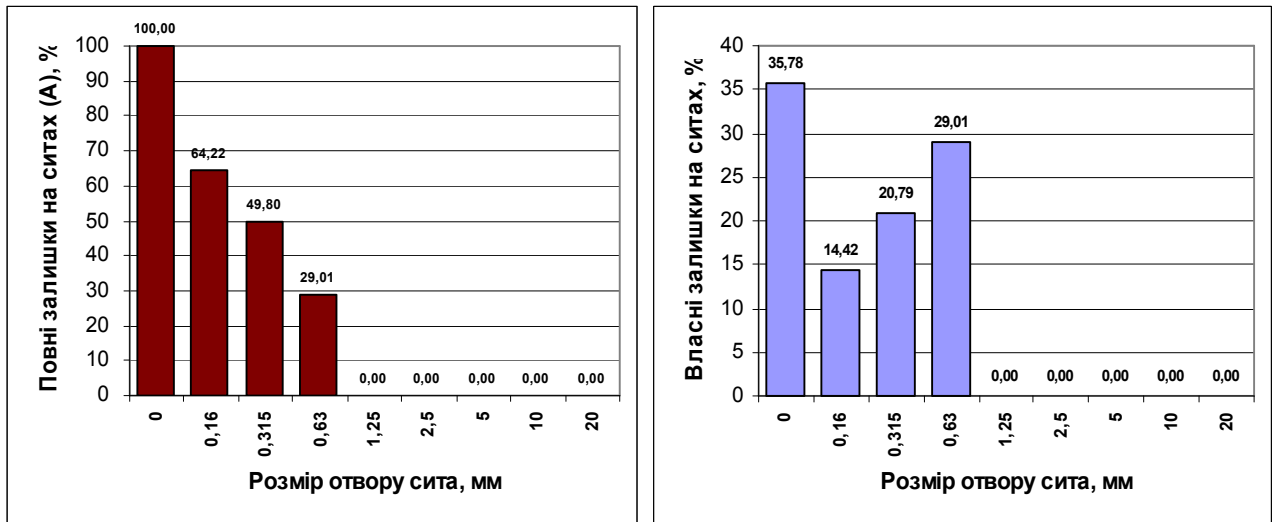


Рис.6.2. Оптимізація гранулометрії річкового кварцового піску з $M_k = 1,16$ і максимальним розміром зерен 1,25 мм

В усіх випадках було використано співвідношення "в'яжуча речовина : пісок" – 1 : 1. Як лужний компонент використано метасилікат натрію пентагідрат у вигляді порошку. Склади замішувалися водою. Результати випробувань наведено у Табл.6.2.

Таблиця 6.2 – Фізико-механічні характеристики лужно-активованих РПБ залежно від гранулометрії піску

№ з/п	Склад суміші					Питома поверхня піску, cm^2/g	В/В	Розплив, мм	Міцність на стиск/згин, МПа, у віці, діб							
	в'яжуча речовина, мас. %		вид піску і співвідношення В : П						1	2	3	7	28	90	180	360
	шлак	портланд-цемент	оптимізований	не оптимізований	стандартний											
4			1:1	–	–	111	0,214	200	$\frac{40,0}{7,5}$	$\frac{61,1}{7,9}$	$\frac{68,8}{9,6}$	$\frac{77,8}{14,3}$	$\frac{91,8}{17,3}$	$\frac{109,4}{19,7}$	$\frac{122,2}{21,0}$	$\frac{128,3}{21,9}$
5	95	5	–	1:1	–	345	0,218	180	$\frac{35,7}{6,3}$	$\frac{55,1}{6,8}$	$\frac{63,8}{7,5}$	$\frac{73,6}{10,8}$	$\frac{87,5}{14,8}$	$\frac{104,5}{17,9}$	$\frac{118,1}{18,9}$	$\frac{123,9}{19,2}$
6			–	–	1:1	85	0,200	160	$\frac{38,0}{7,2}$	$\frac{58,0}{7,8}$	$\frac{65,8}{8,1}$	$\frac{76,3}{13,2}$	$\frac{90,0}{15,8}$	$\frac{106,3}{17,1}$	$\frac{120,0}{18,3}$	$\frac{124,7}{19,0}$

Примітки:

1. В : П – в'яжуче : пісок.
2. В/В – водо-в'яжуче відношення.
3. Метасилікат натрію використовувався у вигляді порошку у кількості 10%.

Як впливає з результатів Табл.6.2, усі склади продемонстрували особливо швидкий набір міцності на стиск – 35,7...40,0 МПа через 1 добу. Через 28 діб – 87,5...91,8, через 360 діб – 123,9...128,3 МПа.

Співвідношення міцності на стиск до міцності на згин склало загалом 5,3...5,9 у віці 28 діб і 5,8...6,5 через 360 діб, що свідчить про підвищену тріщиностійкість матеріалу.

Оптимізація фракційного складу річкового піску дозволила поліпшити показники міцності у всі терміни твердіння на 5...6%, очевидно, за рахунок більш щільної упаковки зерен заповнювача і зменшення водопотреби, пов'язаної зі зменшення питомої поверхні заповнювача (див.Табл.6.2, поз.4 і 5).

При цьому склад з оптимізованою гранулометриєю піску, поряд із найвищою міцністю, демонстрував найбільший позитивний вплив на консистенцію суміші – розплив 200 мм на складі № 4 порівняно зі 160...180 мм на складах № 5 та № 6.

Строки початку тужавлення композицій при використанні порошку метасилікату натрію і вмісті портландцементу у шлакоцементній суміші 5...45 % склали 25...100 хв., а при введенні 2% добавки ЛСТМ – 43...118 хв. (див. Табл.3.2). Збільшення вмісту портландцементу викликає скорочення строків тужавлення.

6.1.3. Вплив агрегатного стану лужного компонента на міцність РПБ

У даних дослідженнях метасилікат натрію використовувався не у вигляді порошку, а у вигляді водного розчину з $\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$. Розчин використовувався замість води замішування. В обох випадках (як при використанні порошку, так і при використанні розчину) кількість безводної солі метасилікату натрію була приблизно однакова.

Як і у попередньому випадку (див. Табл.6.2), використовувалося три типу піску. Результати випробувань дрібнозернистого бетону складу 1 : 1, при використанні в якості замішувача водного розчину метасилікату натрію ($\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$), наведено у Табл.6.3.

Таблиця 6.3 – Фізико-механічні характеристики лужно-активованих РПБ, замішаних розчином лужного компонента

№ з/п	Склад суміші					Питома поверхня піску, $\text{см}^2/\text{г}$	Р/В	Розплив, мм	Міцність на стиск/згин, МПа, у віці, діб							
	в'язуча речовина, мас. %		вид піску і співвідношення В : П						1	2	3	7	28	90	180	360
	шлак	портланд-цемент	оптимізований	не оптимізований	стандартний											
4			1:1	–	–	111	0,24	205	$\frac{52,3}{7,5}$	$\frac{76,3}{8,0}$	$\frac{85,0}{8,9}$	$\frac{94,3}{9,0}$	$\frac{108,7}{14,7}$	$\frac{124,7}{18,0}$	$\frac{136,0}{22,0}$	$\frac{141,4}{22,1}$
5	95	5	–	1:1	–	345	0,26	190	$\frac{49,4}{7,4}$	$\frac{73,8}{8,5}$	$\frac{81,1}{9,6}$	$\frac{87,8}{10,2}$	$\frac{104,0}{13,8}$	$\frac{118,6}{17,5}$	$\frac{128,1}{21,3}$	$\frac{133,1}{21,4}$
6			–	–	1:1	85	0,22	170	$\frac{51,0}{7,0}$	$\frac{74,4}{7,2}$	$\frac{83,0}{7,7}$	$\frac{91,3}{9,1}$	$\frac{106,7}{14,2}$	$\frac{120,6}{16,2}$	$\frac{130,3}{21,5}$	$\frac{135,3}{21,3}$

Примітки:

1. В : П – в'язуче : пісок.
2. Р/В – розчино-в'язуче відношення.
3. Метасилікат натрію використовувався у вигляді водного розчину ($\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$).

Таким чином, порівнюючи результати випробувань, які представлені у Табл.6.2 (використання порошку) і Табл.6.3 (використання розчину), можна зробити такі попередні висновки:

- Вплив характеристик піску залишився аналогічним – найвищі результати продемонстрував склад із оптимізованою гранулометриєю піску.
- Використання метасилікату натрію у вигляді розчину дозволило підвищити міцність через 1 добу на 30,8...38,3%, у віці 2 діб на 28,2...33,9%, у віці 28 діб – на 9,6...10%, у віці 360 діб – на 7,4...10,2% у порівнянні з порошковим варіантом використання метасилікату натрію.

- Усі склади з розчином метасилікату натрію продемонстрували супершвидкий набір міцності на стиск – 52,3...56,0 МПа через 1 добу, 73,8...76,3 МПа через 2 доби та 85,0...87,1 МПа через 3 доби. Активність у віці 28 діб становила 102,4...108,7 МПа, міцність через 360 діб – 124,8...141,4 МПа.
- Співвідношення міцності на стиск до міцності на згин склало на 28 добу 7,3...7,5, через 360 діб – 6,3...6,4.
- Дещо нижча активність в'язучої композиції при використанні порошку метасилікату натрію у порівнянні із замішуванням водним розчином метасилікату натрію, очевидно, пов'язана з витратами часу та енергії на розчинення порошку порівняно з водним розчином метасилікату, який з самого початку має більш високу лужність середовища і відразу ж вступає у взаємодію з компонентами в'язучої композиції. Це особливо помітно на ранніх стадіях твердіння. Однак, з часом ця різниця суттєво скорочується.
- Цими ж обставинами пояснюється деяке скорочення строків початку тужавлення при використанні розчину метасилікату натрію у порівнянні з використанням порошку. Строки початку тужавлення композицій при використанні розчину метасилікату натрію і вмісті портландцементу у шлако-портландцементній суміші 5...45 % склали 5...10 хв. Введення 4% добавки ЛСТМ дозволило розширити їх до 38...60 хв. (див. Табл.3.2, Табл.6.4). Збільшення вмісту портландцементу викликає скорочення строків тужавлення.

6.1.4. Вплив алюмосилікатної складової в'язучого на міцність РПБ

Результати впливу кількості портландцементу у шлакоцементній суміші на міцнісні та технологічні властивості РПБ представлені у Табл.6.4.

Табл. 6.4 – Вплив алюмосилікатної складової в'язучого на фізико-механічні та технологічні властивості дрібнозернистих лужно-активованих РПБ

№ з/п	Склад в'язучого, %		Спосіб введення лужного компонента $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		ЛСТМ %	В/В Р/В	Строки початку тужавлення год.-хв.	Міцність на стиск/згин, МПа, через діб						
	шлак	п/цемент	порошок	розчин				1	3	7	28	90	180	360
1	95	5	порошок	–	–	0,218	1–40	<u>40,0</u> 7,5	<u>68,8</u> 9,6	<u>77,8</u> 14,3	<u>91,8</u> 17,3	<u>109,4</u> 19,7	<u>122,2</u> 20,2	<u>128,3</u> 20,1
2			–	розчин	4	0,240	1–00	<u>52,3</u> 7,4	<u>85,0</u> 8,9	<u>94,3</u> 12,3	<u>108,7</u> 14,7	<u>124,7</u> 18,0	<u>136,0</u> 18,4	<u>141,4</u> 18,5
3	75	25	порошок	–	–	0,225	0–55	<u>42,1</u> 8,0	<u>68,1</u> 9,7	<u>76,0</u> 13,9	<u>89,0</u> 16,8	<u>104,0</u> 18,5	<u>113,0</u> 19,5	<u>118,0</u> 19,6
4			–	розчин	4	0,245	0–49	<u>54,0</u> 7,6	<u>86,0</u> 9,0	<u>92,2</u> 12,1	<u>105,0</u> 14,0	<u>120,1</u> 17,1	<u>128,0</u> 18,2	<u>133,0</u> 18,9
5	55	45	порошок	–	2	0,235	0–42	<u>44,0</u> 7,9	<u>67,2</u> 8,5	<u>75,3</u> 12,8	<u>87,1</u> 16,0	<u>98,2</u> 17,7	<u>106,1</u> 18,8	<u>111,3</u> 18,0
6			–	розчин	4	0,250	0–38	<u>56,0</u> 7,5	<u>87,1</u> 8,0	<u>90,3</u> 8,7	<u>102,4</u> 13,0	<u>115,2</u> 16,3	<u>120,0</u> 17,5	<u>124,8</u> 17,3

Примітки:

1. В'язуче : пісок – 1:1. Пісок з оптимальною гранулометриєю.
2. В/В – водо-в'язуче відношення.
3. Р/В – розчино-в'язуче відношення.
4. Добавка ЛСТМ – з розрахунку на суху речовину.
5. Присутність та кількість ЛСТМ – виходячи з забезпечення технологічно прийнятних строків тужавлення.

Підвищення вмісту портландцементу у суміші з 5% до 45% здатне суттєво скоротити строки тужавлення. Для нейтралізації такого впливу вводилась добавка ЛСТМ у кількості 2...4%.

Підвищення вмісту портландцементу у суміші з 5% до 45% сприяє прискоренню набору міцності у ранні строки (до 3 діб), але у подальшому (7...360 діб) міцність композицій з 25% і 45% цементу дещо нижча, ніж у складів з 5% цементу.

Таким чином, аналізуючи отримані результати з оптимізації складу РПБ за критерієм міцності з використанням у якості лужного компонента

метасилікату натрію, можна за базовий склад для використання у подальших дослідженнях прийняти таку композицію:

- співвідношення "портландцемент : шлак" – 5 : 95;
- співвідношення "в'язуче : пісок" – 1 : 1;
- пісок з максимальним зерном 1,25 мм і оптимізованою гранулометриєю;
- лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат у вигляді негігроскопічного порошку у кількості 10% (замішувач – вода) або у вигляді водного розчину з $\rho = 1,24$ г/мл (замішувач – розчин);
- у випадку порошкового варіанту використання метасилікату натрію у добавці ЛСТМ нема необхідності;
- у випадку розчинного варіанту використання метасилікату натрію кількість добавки ЛСТМ складає 4% для забезпечення технологічно прийнятних строків початку тужавлення.

6.1.5. Розробка надшвидкотверднучиз високоміцних РПБ на основі висомодульних розчинних натрієвих силікатів

В якості основних сировинних матеріалів використовувалися: шлак Дніпродзержинський, $M_o = 1,18$; портландцемент ПЦІ (42,5N), пісок річковий, кварцовий, $M_k = 1,16$; розчинне скло, $M_c = 2...3$, $\rho = 1,35$ см³; добавка тринатрійфосфату (ТНФ) у кількості 12%. Співвідношення "в'язуче : пісок" – 1 : 1.

Оптимізація складів виконувалась з використанням математичного планування експерименту типу ПФЕ-2³ та ПФЕ-3³.

На першому етапі була виконана оптимізація складів за термінами початку тужавлення. Фактори, рівні їх варіювання та результати експерименту представлені у [Табл.6.5](#) і [Табл.6.6](#).

Таблиця 6.5 – Вихідна дані

Фактори	Одиниці виміру.	Код	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
ТНФ	%	X1	0	6	12
Силікатний модуль скла, Mc	–	X2	2	2,5	3
Вміст ПЦ у суміші	%	X3	5	25	45

Таблиця 6.6 – План і результати експерименту

№ з/п	Матриця плану у кодах			Матриця плану у натуральних величинах			Строки початку тужавлення	
	X1	X2	X3	ТНФ, %	Mc	ПЦ у суміші, %	фактичні	розрахункові
1	1	1	1	12	3	45	35	35,4
2	-1	1	1	0	3	45	8	7,7
3	1	-1	1	12	2	45	25	24,8
4	-1	-1	1	0	2	45	6	6,1
5	1	1	-1	12	3	5	46	45,9
6	-1	1	-1	0	3	5	10	10,2
7	1	-1	-1	12	2	5	34	34,3
8	-1	-1	-1	0	2	5	8	7,6
9	1	0	0	12	2,5	25	36	35,3
10	-1	0	0	0	2,5	25	8	8,1
11	0	1	0	6	3	25	24	23,5
12	0	-1	0	6	2	25	17	16,9
13	0	0	1	6	2,5	45	18	17,7
14	0	0	-1	6	2,5	5	24	23,7
15	0	0	0	6	2,5	25	20	20,5

У результаті обробки даних Табл.6.6 отримане рівняння регресії, яке адекватно описує результати експерименту.

$$\tau = 20,47 + 13,6 \cdot X_1 + 3,3 \cdot X_2 - 3 \cdot X_3 + 1,19 \cdot X_1^2 - 0,31 \cdot X_2^2 + 0,19 \cdot X_3^2 + 2,25 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,25 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (6.1)$$

З Табл.6.6 та аналізу рівняння (6.1) видно, що збільшення вмісту портландцементу та зменшення Mc розчинного скла скорочують строки тужавлення. Введення добавки ТНФ дозволяє розтягувати строки тужавлення. За ступенем впливу на строки тужавлення фактори розташовуються таким чином: ТНФ (X1) > Mc (X2) > ПЦ (X3). Причому X1 та X2 мають позитивний вплив – тобто збільшують строки тужавлення при зростанні значень цих

факторів, а X3 – негативний вплив (скорочує строки при зростанні значень цього фактора). Попередньо можна зробити висновок, що максимальні строки тужавлення отримані при використанні ТНФ у кількості 12% – 34...46 хв.

Можливе додаткове збільшення строків тужавлення за рахунок використання комплексної добавки "ТНФ + гліцерин" із співвідношенням 3:1 відповідно, що дозволяє розширити строки початку тужавлення до 60...90 хвилин.

На другому етапі досліджень була виконана оптимізація складів за критерієм міцності. Фактори, рівні їх варіювання та результати експерименту представлені у Табл.6.7 і Табл.6.8. Кількість добавки ТНФ була постійна і складала у всіх випадках 12%.

Таблиця 6.7 – Вихідні дані

Фактори	Одиниці виміру.	Код	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
Силікатний модуль скла, Mc	–	X1	2	2,5	3
Вміст ПЦ у суміші	%	X2	5	25	45

Таблиця 6.8 – План і результати експерименту

№ з/п	Матриця плану у кодах		Матриця плану у натур. величинах		Міцність на стиск, МПа, через							
					3 год.	1 добу	3 доби	7 діб	28 діб	90 діб	180 діб	360 діб
	X1	X2	Mc	ПЦ у суміші, %								
1	+1	+1	3	45	26,9	45,7	66,2	82,8	96,6	102,7	105,3	109,5
2	+1	-1	3	5	24,1	40,0	62,4	89,8	119,3	126,7	129,9	134,1
3	-1	+1	2	45	21,1	36,2	53,2	66,4	77,7	82,7	84,8	88,2
4	-1	-1	2	5	19,0	32,1	50,4	72,1	91,1	96,8	99,3	102,9
5	+1	0	3	25	25,5	40,9	64,4	86,3	108,1	114,9	117,8	121,7
6	-1	0	2	25	20,1	32,0	51,9	69,2	84,5	89,8	92,1	95,7
7	0	+1	2,5	45	28,0	45,4	69,2	88,9	111,9	118,9	121,9	125,8
8	0	-1	2,5	5	25,6	40,7	65,9	95,3	129,8	138,0	141,5	144,6
9	0	0	2,5	25	26,8	40,8	67,6	92,1	121,0	128,6	131,8	136,1

У результаті обробки даних Табл.6.8 отримані рівняння регресії, які адекватно описують результати експерименту:

$$R_{3 \text{ години}} = 26,811 + 2,717X_1 + 1,217X_2 - 4,014X_1^2 - 0,017X_2^2 + 0,175X_1X_2 \quad (6.2)$$

$$R_1 = 40,899 + 4,383X_1 + 1,657X_2 - 9,483X_1^2 + 2,117X_2^2 + 0,4X_1X_2 \quad (6.3)$$

$$R_3 = 67,622 + 6,25X_1 + 1,433X_2 - 8,225X_1^2 - 0,083X_2^2 + 0,25X_1X_2 \quad (6.4)$$

$$R_7 = 92,089 + 8,533X_1 - 3,183X_2 - 14,333X_1^2 + 0,017X_2^2 - 0,325X_1X_2 \quad (6.5)$$

$$R_{28} = 120,989 + 11,783X_1 - 9X_2 - 24,683X_1^2 - 0,133X_2^2 - 2,325X_1X_2 \quad (6.6)$$

$$R_{90} = 128,589 + 12,5X_1 - 9,533X_2 - 26,233X_1^2 - 0,133X_2^2 - 2,475X_1X_2 \quad (6.7)$$

$$R_{180} = 131,811 + 12,8X_1 - 9,783X_2 - 26,867X_1^2 - 0,117X_2^2 - 2,525X_1X_2 \quad (6.8)$$

$$R_{360} = 132,633 + 13,083X_1 - 9,167X_2 - 24,35X_1^2 - 0,6X_2^2 - 2,475X_1X_2 \quad (6.9)$$

Виходячи з регресійного аналізу рівнянь можна зробити висновок, що на ранніх етапах твердіння (до 3 діб включно) обидва фактори позитивно впливають на міцність (Рис.6.3, 1 доба). Причому вплив фактора X_1 (Мс) більш сильний, ніж вплив X_2 (вміст ПЦ).

Надалі картина дещо змінюється. Починаючи з 7 доби і далі вплив фактора X_1 (Мс) залишається позитивним, а вплив фактора X_2 (ПЦ) міняється на протилежний, тобто він уже не сприяє збільшенню міцності (Рис.6.3, 28 доба).

У результаті показано, що використання розчинних силікатів натрію з $M_c = 2 \dots 3$ забезпечило отримання надшвидкотверднучих високоміцних реакційно-порошкових бетонів з міцністю на стиск через 3 години – 19,0...28,0 МПа, 1 добу – 40,0...45,7 МПа, через 7 діб – 69,2...95,3 МПа, через 28 діб – 77,7...129,8 МПа, через 90 діб – 82,7...138 МПа, через 180 діб – 84,8...141,5 МПа, через 360 діб – 88,2...144,6 МПа. Оптимальним є використання розчинного натрієвого скла з $M_c = 2,5 \dots 2,6$ (Рис.6.3).

Методика коригування силікатного модуля розчинного натрієвого скла представлена у Додатку.

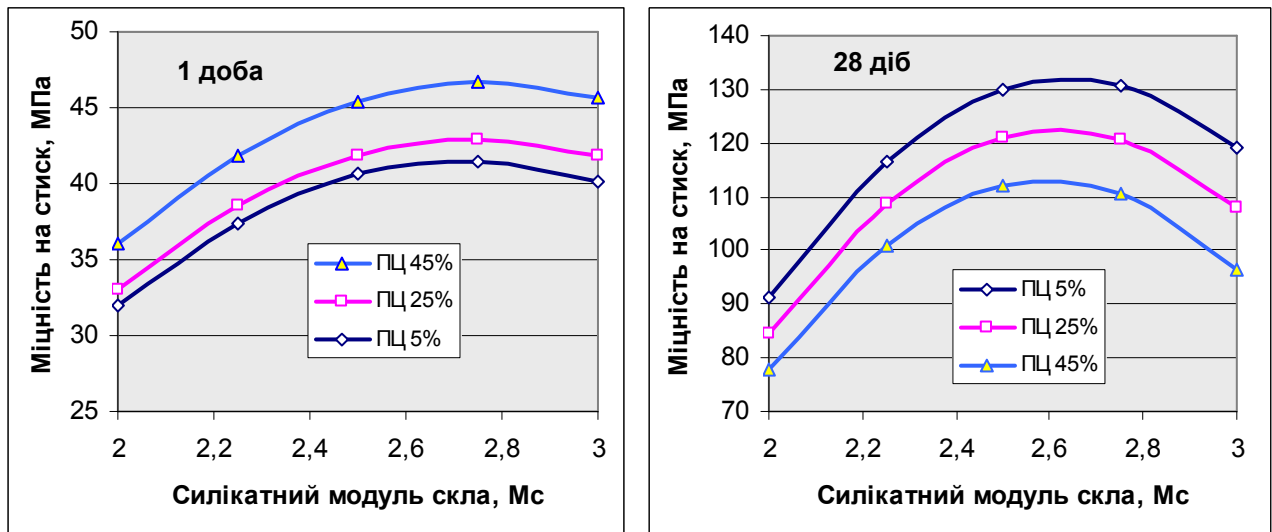


Рис.6.3. Вплив силікатного модуля розчинного скла на міцність РПБ на основі лужно-активованих цементів через 1 та 28 діб твердіння. Густина розчину – $1,35 \text{ г/см}^3$, вміст ТНФ у розчині – 12%

Аналізуючи отримані результати з оптимізації складу РПБ за критерієм міцності з використанням в якості лужного компонента *високомодульного розчинну натрієвого скла*, можна за базовий склад для використання у подальших дослідженнях прийняти таку композицію:

- співвідношення "портландцемент : шлак" – 5 : 95;
- співвідношення "в'язуче : пісок" – 1 : 1;
- пісок з максимальним зерном 1,25 мм і оптимізованою гранулометриєю;
- лужний компонент і замішувач – розчинне натрієве скло у вигляді розчину з $\rho = 1,35 \text{ г/мл}$ і $M_c = 2,5 \dots 2,6$.

6.1.6. Генезис міцності РПБ

Генезис міцності РПБ з різним вмістом портландцементу у цементно-шлаковій суміші при використанні метасиликату натрію у різному агрегатному стані у довгострокові терміни представлено на [Рис.6.4](#).

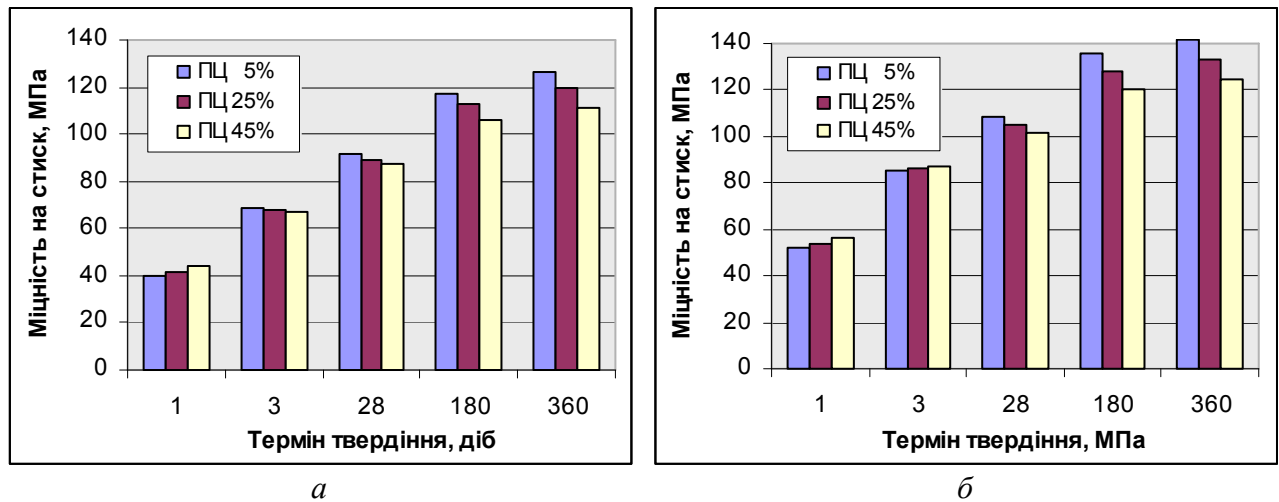


Рис.6.4. Генезис міцності РПБ на основі метасилікату натрію:

а – метасилікат натрію у вигляді порошку, 10%; б – метасилікат натрію у вигляді розчину, $p = 1,24$ г/мл; склад 1 : 1; пісок з оптимізованою гранулометриєю

Використання метасилікату натрію у вигляді розчину замість сухого порошку забезпечило максимальне зменшення розчинно-в'язучого відношення, що призвело до подальшої інтенсифікації розвитку міцності бетону на 30,5%, 23,5%, 18,4%, 6,1%, 3,9%, забезпечуючи 52,3; 85,0; 108,7; 136,1 і 141,4 МПа у віці 1, 3, 28, 180 і 360 днів відповідно.

Генезис міцності у діапазоні 1...360 діб при використанні метасилікату у вигляді порошку у кількості 10% відображається залежностями з достовірністю апроксимації $R^2 = 0,975 \dots 0,984$:

$$R_{(5\%OPC)} = 13,289 \cdot \ln(X) + 48,629 \quad (6.10)$$

$$R_{(25\%OPC)} = 12,027 \cdot \ln(X) + 49,793 \quad (6.11)$$

$$R_{(45\%OPC)} = 10,235 \cdot \ln(X) + 52,34 \quad (6.12)$$

Генезис міцності у діапазоні 1...360 діб при використанні метасилікату у вигляді розчину з $p = 1,24$ г/мл відображається залежностями з достовірністю апроксимації $R^2 = 0,946 \dots 0,975$:

$$R_{(5\%OPC)} = 13,746 \cdot \ln(X) + 63,234 \quad (6.13)$$

$$R_{(25\%OPC)} = 11,895 \cdot \ln(X) + 65,516 \quad (6.14)$$

$$R_{(45\%OPC)} = 10,086 \cdot \ln(X) + 67,869 \quad (6.15)$$

де X – термін твердіння бетону, діб.

Усі склади у довготривалій перспективі демонструють стабільний монотонний набір міцності, що суперечить висновкам, викладеним в [172] про спад міцності лужно-активованих клінкерних цементів у довготривалій перспективі.

Так, з Рис.6.4 видно, що у межах 0...360 діб відбувається стабільний набір міцності РПБ незалежно від агрегатного стану метасилікату натрію. При використанні метасилікату натрію у вигляді розчину спостерігається більш високі показники набору міцності в усьому діапазоні терміну твердіння. З обох графіків (Рис.6.4, а і б) видно, що портландцемент здатен інтенсифікувати структуроутворюючі процеси. При його більшій кількості (наприклад, 45%) швидкість набору міцності у ранні строки (до 3 діб) суттєво вища у порівнянні зі складом з 5% портландцементу. Однак з часом у більш віддалені строки (7 діб і далі) ситуація змінюється на протилежну і у віці 90...180 діб лідирують склади з меншим відсотком вмісту портландцементу. Можливо це відбувається за рахунок утворення менш дефектної структури при відсутності інтенсифікації структуроутворення високою кількістю портландцементу у в'язучому. Загалом, у порошковому варіанті використання метасилікату натрію забезпечує міцність через 90 діб – 98,2...109,4 МПа, через 180 діб – 110...122,2 МПа. А при використанні розчину метасилікату – 115,2...124,7 МПа на 90 добу і 125,6...136 МПа через 180 діб.

Строки початку тужавлення композицій при використанні порошку метасилікату натрію і вмісті портландцементу у шлакоцементній суміші 5...45 % склали 19...100 хв., а при введенні 2% добавки ЛСТМ – 40...118 хв. Збільшення вмісту портландцементу викликає скорочення строків тужавлення.

Аналогічна картина поведінки РПБ у часі спостерігається і при використанні замість метасилікату натрію розчинного скла з $M_c = 2,6$ і $\rho = 1,35$ г/мл (Рис.6.5).

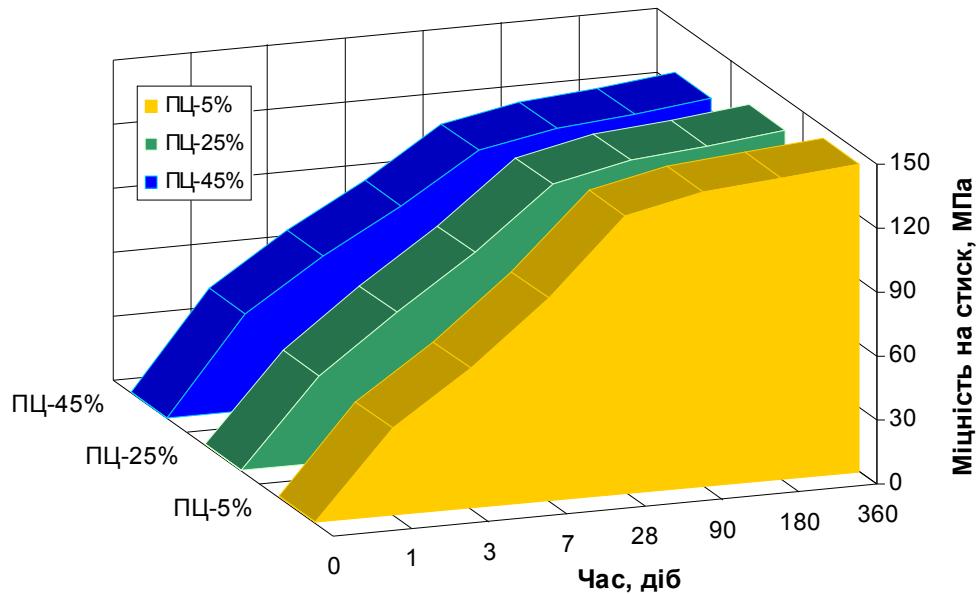


Рис.6.5. Генезис міцності РПБ на основі розчинного високомодульного скла: M_c – 2,6; вміст ПЦ у в'язучому – 5; 25; 45%; добавка ТНФ – 12%; склад 1 : 1; пісок з оптимізованою granulometrieю

За абсолютними значеннями склади на високомодульному розчинному склі з $M_c = 2,6$ характеризуються як надшвидким набором міцності у ранні строки (25,6...28 МПа через 3 години, 40,8...45,4 МПа через 1 добу), так і дещо більш високими показниками у віддалені строки у порівнянні з метасилікатом натрію – 118,9...138 МПа через 90 діб і 125,8...144,6 МПа через 360 діб.

6.1.7. Ударна міцність та тріщиностійкість РПБ

Ударна міцність (ударна в'язкість) – це здатність матеріалу поглинати механічну енергію, деформуватися і руйнуватися під впливом раптового, ударного навантаження. Цей показник вимірюється роботою, необхідною для руйнування зразка під час ударного згину. Ударна міцність відрізняється від крихкості, хоча ці поняття пов'язані. Крихкий матеріал руйнується, вичерпавши свої можливості пружної деформації, тоді як ударна міцність

визначає, скільки енергії він здатен поглинути до руйнування. Це важливий показник для конструкцій, які піддаються різким динамічним навантаженням.

Результати випробовувань РПБ на ударну міцність представлені на [Рис.6.6](#) і [Рис.6.7](#). Зразки – куби розміром 10×10×10 см. Зразки випробовувалися у віці 28 діб і 180 діб. У складах №1 і №2 використовувалась в'язуча речовина з співвідношенням "цемент : шлак" 5 : 95, а в якості лужного компонentu – дисилікат і метасилікат натрію відповідно у вигляді порошку. У складі №3 – портландцемент класу 42,5R з використанням суперпластифікатора. Усі склади замішувалися водою. Схема випробування бетону на ударну міцність представлена на [Рис.2.4](#). Ударна міцність розраховувалася за формулою (2.3).

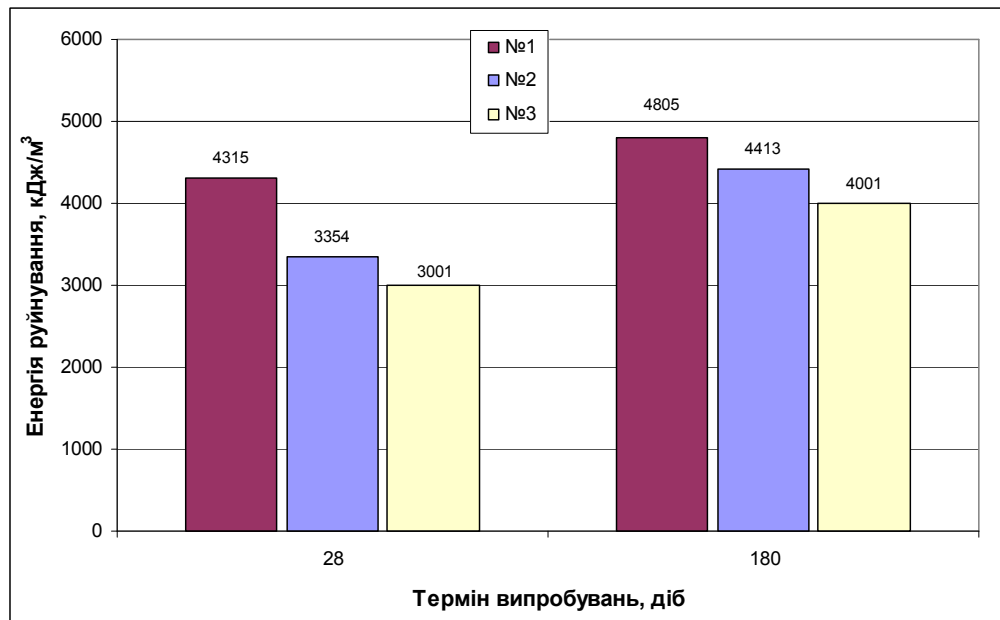


Рис. 6.6. Випробування зразків реакційно-порошкових бетонів різного складу на ударну стійкість:

№1 – РПБ на основі дисилікату натрію; №2 – РПБ на основі метасилікату натрію; №3 – контрольний склад РПБ для порівняння на основі портландцементу з використанням суперпластифікатора; термін випробування – 28 і 180 діб.

Як видно з [Рис.6.6](#), найвищу ударну міцність продемонстрував склад №1 на основі дисилікату натрію в якості лужного компоненту. З [Рис.6.7](#) також видно, що у зразка №3 на основі портландцементу більша крихкість, так як відкололися фрагменти зразка, а у зразків №1 і №2 – виникли тільки тріщини.

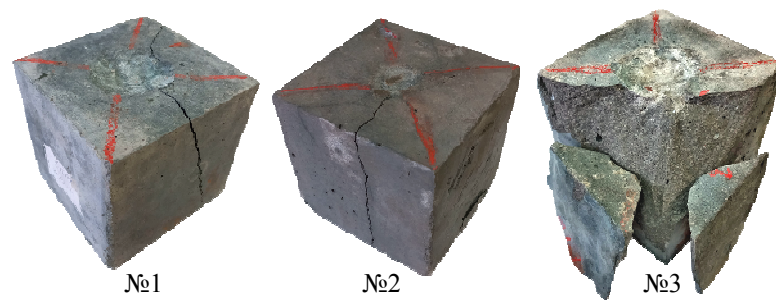


Рис. 6.7. Зразки реакційно-порошкових бетонів різного складу після випробування на ударну стійкість через 28 діб твердіння:

№1 – РПБ на основі дисилікату натрію; №2 – РПБ на основі метасилікату натрію; №3 – РПБ на основі портландцементу з використанням суперпластифікатора.

Характер руйнування і більш високі показники ударної стійкості РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів можуть бути пояснені особливостями фазового складу новоутворень з переважанням в них низькоосновних гідросилікатів кальцію та гідроалюмосилікатів змішаного Na-Ca складу, співвідношенням гелевидної та кристалічної складової гідравлічних новоутворень з переважанням гелевидної складової [173], що підтверджується й іншими авторами [174, 175].

Крім того, бетони цього класу мають більш високі адаптаційні властивості і здатність до самозаліковування дефектів у вигляді тріщин, якщо вони з'являються у результаті екстремальних умов експлуатації [176].

Незалежно від складу, з часом ударна міцність усіх РПБ зростає [177, 178].

Тріщиностійкість бетону – це здатність витримувати механічні навантаження (вигин, стиск, розтяг), температурні впливи та хімічні процеси, не утворюючи тріщин протягом певного часу. Висока тріщиностійкість означає довший термін служби конструкції до втрати цілісності.

Як показують дані багатьох дослідників [1], для РПБ поряд з високою міцністю важливий також високий показник тріщиностійкості, що характеризується співвідношенням міцності при стиску до міцності при згині. Такий показник для кращих складів РПБ на основі традиційних клінкерних

цементів знаходиться у межах 4...6 [37], тоді як у звичайних високоміцних бетонів – 8...10 [36].

Згідно з отриманими даними (Табл.6.1, Табл.6.2, Табл.6.3) цей показник для РПБ при використанні в якості лужного компоненту метасилікату натрію у вигляді порошку знаходиться у межах 5,3...5,9, при використанні метасилікату натрію у вигляді розчину – 6,9...7,3, при використанні розчину високомодульного скла з $M_c = 2,6 - 5,8...6,4$, що вказує на достатньо високу тріщиностійкість РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів.

6.2. Управління деформаціями усадки реакційно-порошкових бетонів

6.2.1. Вплив вмісту портландцементу у в'язучому, складу бетону і наномодифікованих мінеральних добавок на усадку РПБ

Усадочні деформації часто є критично важливою характеристикою для бетонів взагалі і особливо для РПБ зокрема. Для РПБ характерна, головним чином, аутогенна та повітряна усадка [180, 181]. Високий вміст цементу та низьке В/В в РПБ може призвести до високої аутогенної усадки і, відповідно, до утворення мікротріщин у ранньому віці, які розвиваються і збільшуються на більш пізніх стадіях твердіння [182].

На Рис.6.8 показано вплив вмісту портландцементу у шлакоцементній суміші складу (1:1) і (1:3) на розвиток деформацій усадки дрібнозернистих бетонів. Використано пісок з оптимізованою гранулометриєю, лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат (порошок) у кількості 10%.

Результати вказують, що власні деформації усадки зростають зі збільшенням вмісту цементного тіста та зменшенням кількості заповнювача

композиції, тобто вони вищі у складі 1:1 (Рис.6.8, а). Збільшення піску у складі з 1:1 до 1:3 (в'яжуче : пісок) зменшує усадку приблизно на 20...22%.

Як видно з Рис.6.8, навіть невелика кількість портландцементу – 5%, у алюмосилікатній складовій лужно-активованого цементу суттєво знижує усадкові деформації. Подальше збільшення присутності портландцементу у суміші з 5% до 45% ще більше зменшує усадку.

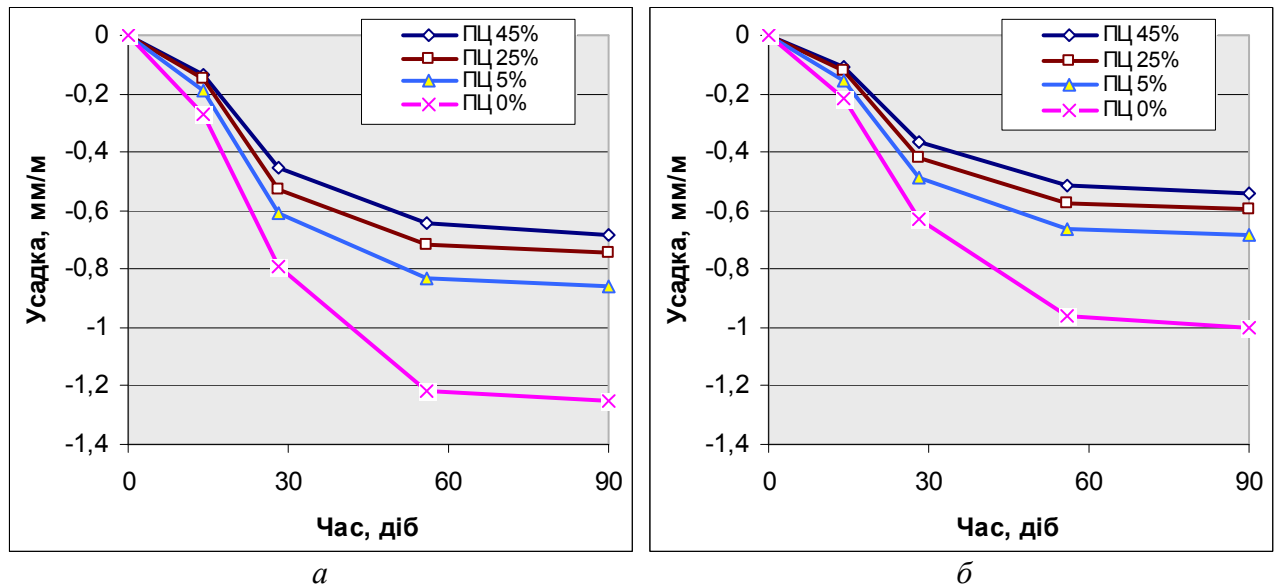


Рис.6.8. Вплив на деформації усадки дрібнозернистих бетонів складу 1:1 (а) та складу 1:3 (б) на основі лужно-активованих цементів у присутності портландцементу у суміші "шлак + портландцемент" у кількості 5...45%

Це може бути пояснене тим, що введення портландцементу з високим вмістом клінкеру сприяє інтенсифікації побудови жорсткого кристалічного каркасу лужно-активованих в'яжучих, мікроармуванню гелевидних мас нитковидними і голковидними кристалами низкоосновних гідратних сполук, зміщенню співвідношення гелевидних і кристалічних новоутворень у сторону кристалічних, що позитивно позначається на власній деформативності.

Надалі був перевірений комплексний вплив на усадку вмісту портландцементу у лужно-активованому цементі і добавки $CaCO_3$ з розміром частинок 8...10 мкм. Оптимізація складів виконувалась з використанням математичного планування експерименту з матрицею ПФЕ-2³. Співвідношення

"в'яжуча речовина : пісок" – 1 : 1. Фактори, рівні їх варіювання та результати експерименту представлені у Табл.6.9, Табл.6.10 і на Рис.6.9.

Таблиця 6.9 – Вихідна дані

Фактори	Одиниці виміру.	Код	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
Вміст ПЦ у суміші	%	X1	5	25	40
Добавка $CaCO_3$	%	X2	0	20	40

Таблиця 6.10 – План і результати експерименту

№ з/п	Матриця плану у кодах		Матриця плану у натур. величинах		Усадка, мм/м	
	X1	X2	вміст ПЦ у суміші, %	добавка $CaCO_3$, %	фактична	розрахункова
1	+1	+1	45	40	-0,6	-0,61
2	+1	-1	45	0	-0,68	-0,69
3	-1	+1	5	40	-0,8	-0,79
4	-1	-1	5	0	-0,84	-0,82
5	+1	0	45	20	-0,55	-0,52
6	-1	0	5	20	-0,65	-0,68
7	0	+1	25	40	-0,7	-0,70
8	0	-1	25	0	-0,75	-0,75
9	0	0	25	20	-0,6	-0,60

Отримане рівняння регресії адекватно описує результати експерименту.

$$Y = -0,598 + 0,077 \cdot X_1 + 0,028 \cdot X_2 - 0,003 \cdot X_1^2 - 0,128 \cdot X_2^2 + 0,01 \cdot X_1 X_2 \quad (6.16)$$

З аналізу Табл.6.10, Рис.6.9 та рівняння (6.16) випливає, що введення оптимальної кількості добавки $CaCO_3$ дозволяє додатково знизити усадку на 17,5...24,6% (з 0,69...0,83 до 0,52...0,68 мм/м).

Оптимальною кількістю добавки $CaCO_3$ є 20...25% (Рис.3.5). Збільшення кількості добавки кальциту понад оптимальну суттєво підвищує водопотребу, що призводить до розущільнення структури цементного каменю, до зниження міцнісних характеристик і зростання усадки РПБ.

Регресійний аналіз рівняння (6.10) вказує, що фактор вмісту портландцементу у суміші (X1) є більш дієвий, ніж фактор присутності добавки $CaCO_3$ (X2).

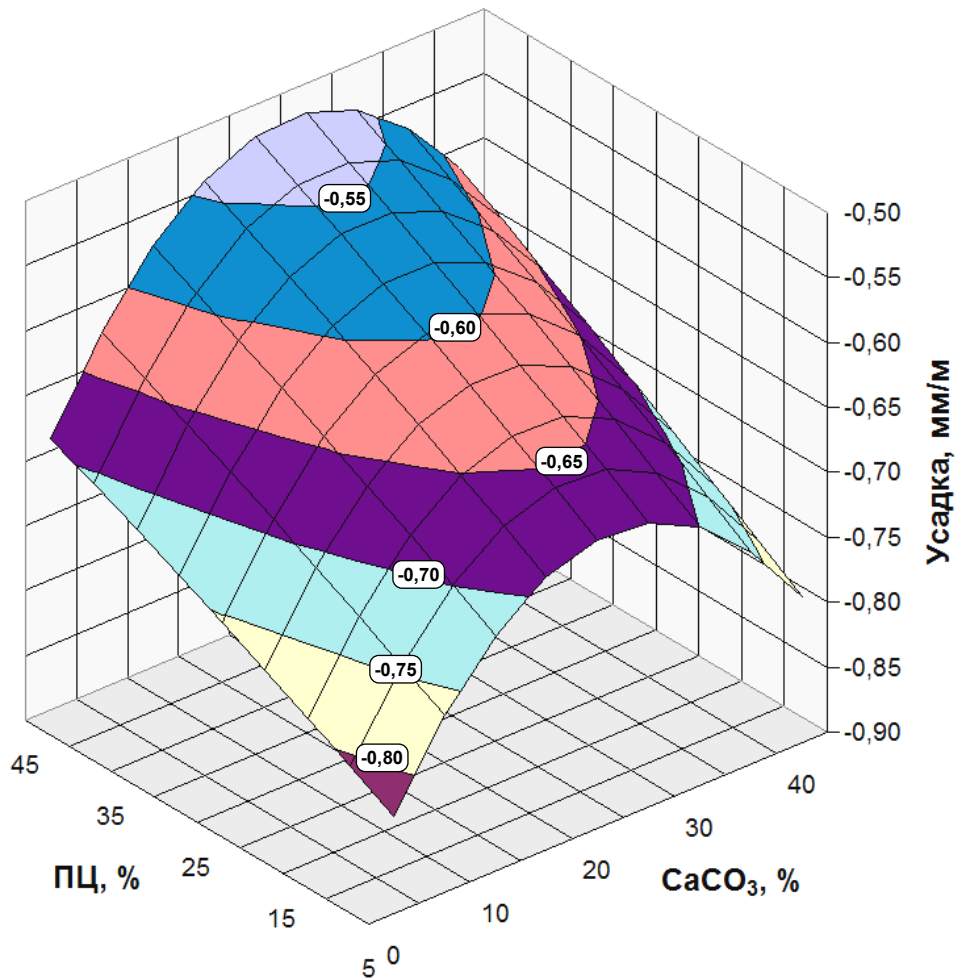


Рис.6.9. Вплив на усадку РПБ на основі лужно-активованих цементів вмісту портландцементу і добавки $CaCO_3$:

вміст портландцементу – 5...45%, $CaCO_3$ – 0...40%, кількість метасилікату натрію пентагідрату (порошок) – 10%; співвідношення "в'язуча речовина : пісок" – 1 : 1

Заміна $CaCO_3$ з розміром частинок 8...10 мкм на кальцит з розміром частинок 1...5 мкм підсилює структуроутворюючий ефект і додатково знижує усадку на 5...6% (з 0,52...0,68 до 0,49...0,64 мм/м).

Така дія оптимальної кількості тонкодисперсного кальциту пояснюється тим, що частинки високодисперсного $CaCO_3$ здатні виступати як центри кристалізації і швидко формувати жорсткий кристалічний каркас, який перешкоджає усадці, а також здатні заповнювати пористий простір цементного каменю і формувати більш щільну структуру. Все це забезпечує зниження усадкових деформацій.

Враховуючи, що розмір частинок кальциту зрівняний з розмірами капілярів цементного каменю, можна припустити, що присутність кальциту в оптимальній кількості буде сприяти, у цілому, утворенню щільної і жорсткої структури цементного каменю типу "мікробетону".

Розглянуто також вплив на усадку ще однієї добавки – нано- TiO_2 . Використано склад 1:1, із вмістом у в'язучому 5% портландцементу, лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат (порошок) у кількості 10%. Контрольний склад – без добавок, з використанням чистого шлаку без цементу з метасилікатом натрію. Результати представлено на [Рис.6.10](#).

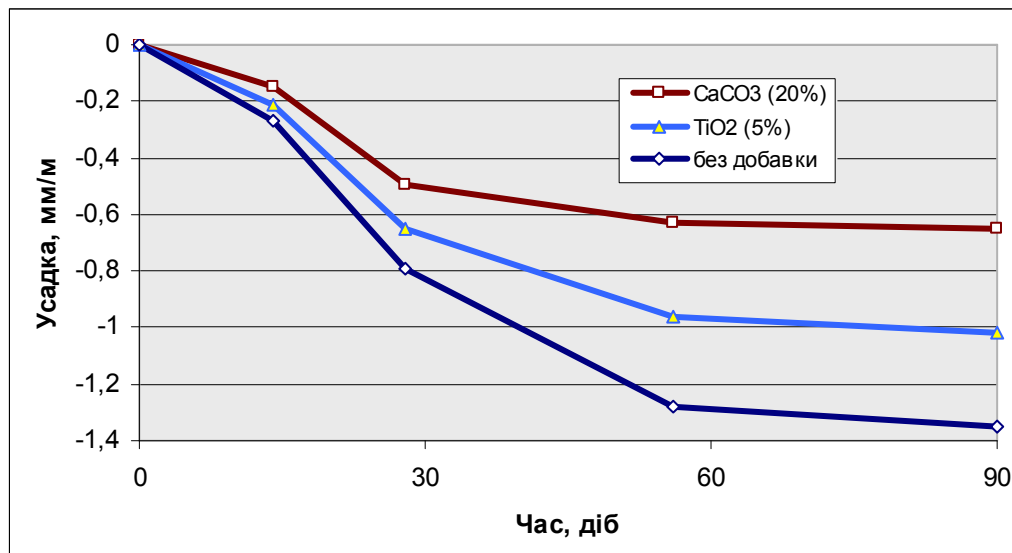


Рис.6.10. Вплив на усадку РПБ добавки $CaCO_3$ і добавки TiO_2 : вміст портландцементу – 5%, $CaCO_3$ – 20%, TiO_2 – 5%, кількість метасилікату натрію пентагідрату (порошок) – 10%

Усадка на момент стабілізації у віці 90 діб склала: 1,35 мм/м – у складі без добавки, 1,01 мм/м – у складі з добавкою TiO_2 і 0,65 мм/м – у складі з добавкою $CaCO_3$.

Крім того, добавки нано- TiO_2 і $CaCO_3$ відчутно відбілюють цементну складову РПБ до рівня $\geq 70\%$, що дозволяє перевести РПБ до розряду декоративних. А додавання мінеральних пігментів у кількості 4...6% дозволяє отримувати високоякісні кольорові РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів.

6.2.2. Вплив мікроармування та тепловологої обробки на деформації усадки РПБ

Було використано два види мікрОВОлокна – поліпропіленова і кополімер/пропіленова фібра у кількості $3...4 \text{ кг/м}^3$ з довжиною волокон 24 мм і 12 мм.

Режим ТВО 3 + 6 + 3 з температурою ізотермії $85 \pm 5^\circ\text{C}$.

Використано склад 1:1, із вмістом у в'язучому 5% портландцементу, лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат (порошок) у кількості 10%. Контрольний склад без добавок і без ТВО – з використанням чистого шлаку без цементу. Результати представлено на Рис.6.11.

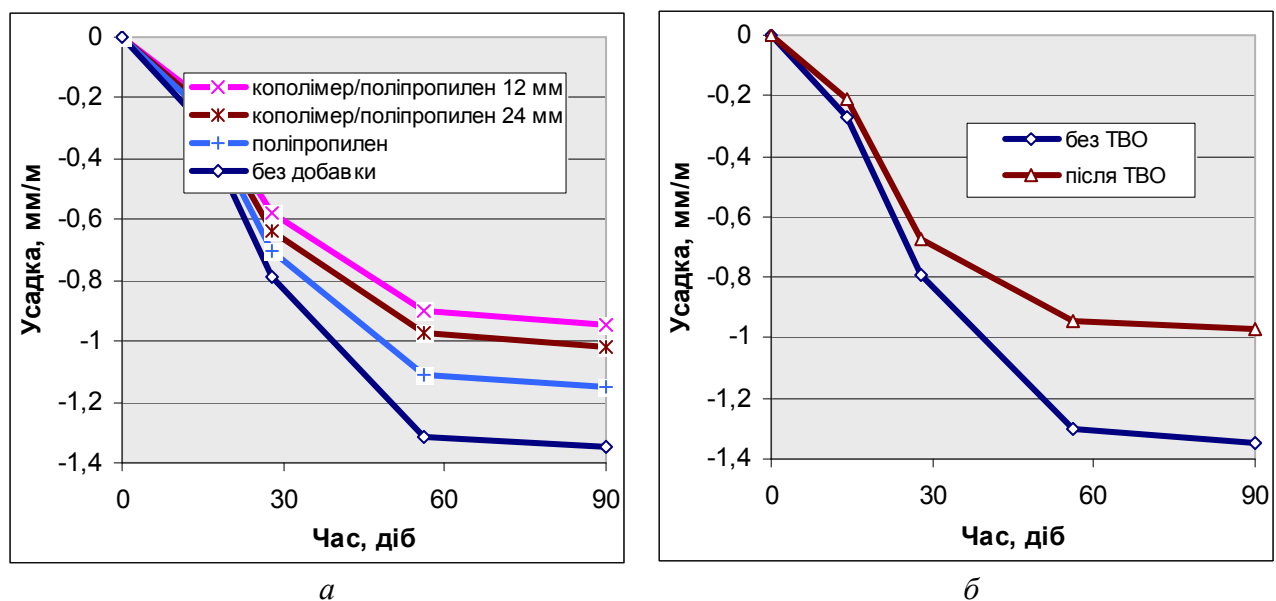


Рис.6.11. Вплив на усадку РПБ мікроармування (а) і тепловологої обробки (б)

Згідно з отриманими результатами (Рис.6.11, а), використання поліпропіленової і кополімер/пропіленової фібри дозволило знизити усадку на 14,8...29,8%. Причому більш короткі кополімер/пропіленові волокна (12 мм) виявились більш ефективними у порівнянні з волокнами довжиною 24 мм.

Тепловолога обробка РПБ, згідно з отриманими даними (Рис.6.11, б), дозволяє знизити власні деформації усадки РПБ на 28,2%.

6.2.3. Управління деформаціями реакційно-порошкових бетонів при використанні високомодульного розчинного натрієвого скла

Визначались деформації усадки при використанні у якості лужного компоненту і затворювача розчину високомодульного скла. Згідно з вищенаведеними рекомендаціями, був використаний такий склад:

- співвідношення "портландцемент : шлак" – 5 : 95 ... 45 : 55;
- співвідношення "в'язуче : пісок" – 1 : 1;
- пісок з максимальним зерном 1,25 мм і оптимізованою гранулометриєю;
- лужний компонент і замішувач – розчинне натрієве скло у вигляді розчину з $\rho = 1,35$ г/мл і $M_c = 2,6$.

Результати представлені на [Рис.6.12](#).

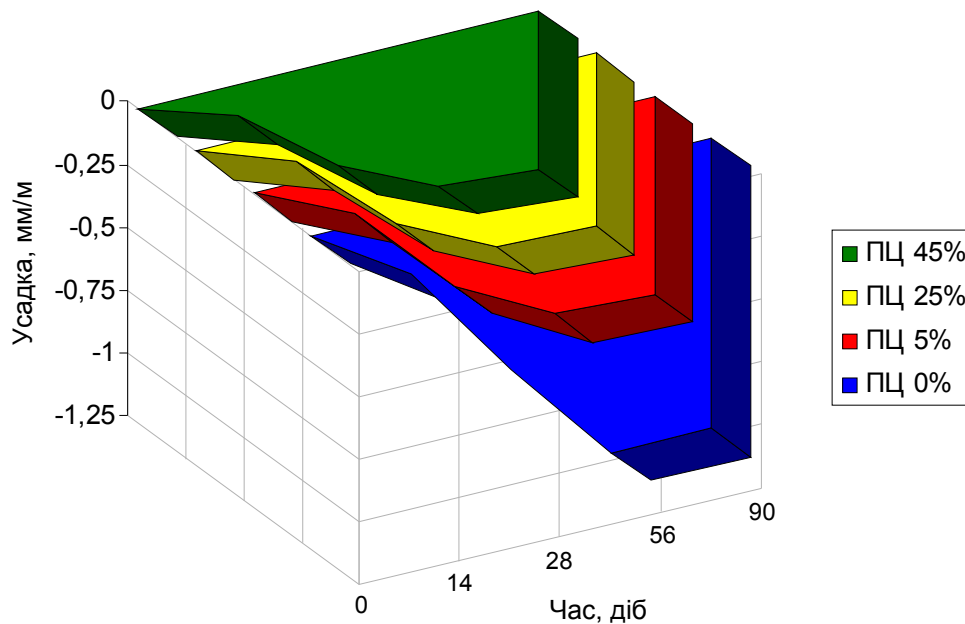


Рис.6.12. Вплив на деформації усадки РПБ на основі лужно-активованих цементів у присутності портландцементу у суміші "шлак + портландцемент" у кількості 5...45%:
лужний компонент – розчинне натрієве скло з $M_c = 2,6$ і $\rho = 1,35$ г/мл

Аналізуючи і порівнюючи отримані результати з аналогічними результатами на основі метасилікату натрію, можна дійти до висновку, що залежності усадки від впливу портландцементу аналогічні, а за абсолютними

значеннями показники усадки при використанні розчинного скла з $M_c = 2,6$ на 7...8% нижчі, ніж при використанні метасилікату натрію.

Таким чином, підсумовуючи усе сказане вище, орієнтовний ступінь впливу кожного з факторів на деформації усадки РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів можна розмістити таким чином: ПЦ > $CaCO_3$ > Мікроармування фіброю > ТВО > M_c > Агрегатний стан лужного компоненту > Гранулометрія піску (Рис.6.13).

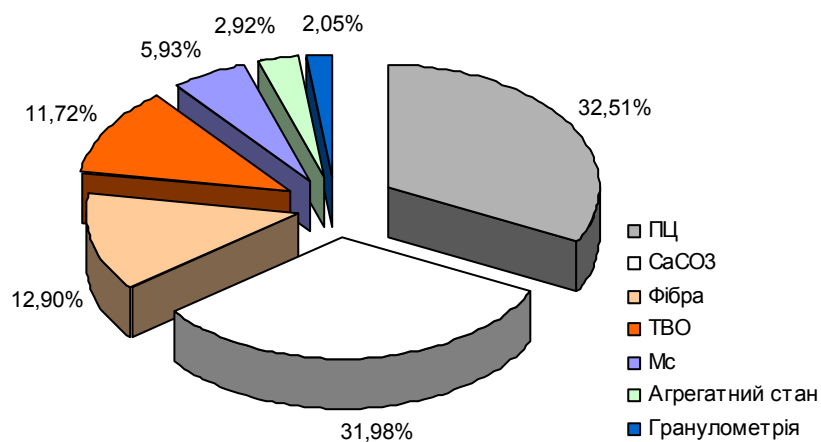


Рис.6.13. Орієнтовний ступінь впливу кожного з факторів на деформації усадки РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів

6.3. Розробка рецептур піщаних бетонів

Виконана оптимізація і підбір складів дрібнозернистих піщаних бетонів з виходом на високоміцні реакційно-порошкові бетони на основі лужно-активованих шлакопортландцементів. Фактори, рівні їх варіювання та результати експерименту представлені у Табл.6.11 і Табл.6.12. Лужний компонент – метасилікат натрію (порошок) у кількості 10% – Constant.

Таблиця 6.11 – Вихідна дані

Фактори	Одиниці виміру.	Код	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
Пісок : Цемент, П:Ц	–	X1	1	2	3
В / Ц	–	X2	0,2	0,25	0,3
Вміст ПЦ у суміші	%	X2	5	25	45

Таблиця 6.12 – План і результати експерименту

№	Матриця плану у кодах			Матриця плану у натуральних величинах			Міцність через 28 діб, МПа	
	X1	X2	X3	П : Ц	В / Ц	ПЦ %	факт.	розрах.
1	1	1	1	3	0,3	45	35,9	35,7
2	-1	1	1	1	0,3	45	79,1	79,4
3	1	-1	1	3	0,2	45	43,0	43,2
4	-1	-1	1	1	0,2	45	86,9	86,7
5	1	1	-1	3	0,3	5	41,6	41,8
6	-1	1	-1	1	0,3	5	84,3	84,6
7	1	-1	-1	3	0,2	5	50,0	49,4
8	-1	-1	-1	1	0,2	5	92,0	92,1
9	1	0	0	3	0,25	25	41,5	41,5
10	-1	0	0	1	0,25	25	85,0	84,7
11	0	1	0	2	0,3	25	58,9	58,6
12	0	-1	0	2	0,2	25	66,0	66,1
13	0	0	1	2	0,25	45	60,9	60,5
14	0	0	-1	2	0,25	5	66,0	66,2
15	0	0	0	2	0,25	25	62,0	62,3

Обробка даних [Табл.6.12](#) дозволила отримати рівняння регресії для визначенню міцності бетонів через 28 діб, яке адекватно описує результати експерименту.

$$R_{28} = 62,28 - 21,59 \cdot X_1 - 3,74 \cdot X_2 - 2,86 \cdot X_3 + 0,78 \cdot X_1^2 + 0,03 \cdot X_2^2 + 1,03 \cdot X_3^2 - 0,05 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,2 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,05 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (6.17)$$

Діаграми міцності представлені на [Рис.6.14](#). Для зручності їх побудови 3-факторне рівняння було розбите на три псевдо 2-факторних рівняння при X3 (ПЦ) – 5%, 25% та 45%.

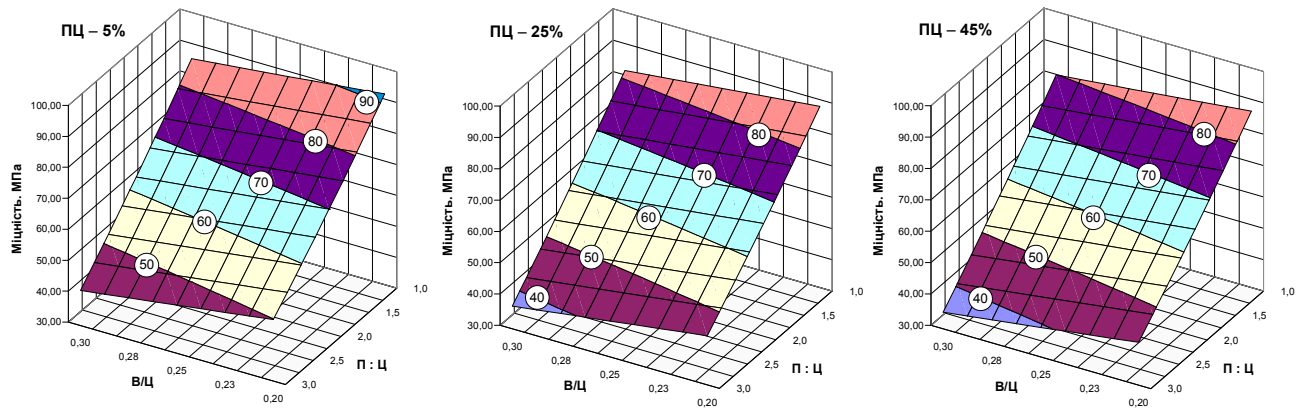


Рис.6.14. Залежність міцності цементно-піщних бетонів у віці 28 діб від В/Ц, П:Ц (пісок:цемент) та ПЦ – вмісту портландцементу у шлакоцементній суміші в'язучого. Лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат (порошок) – 10%

Аналіз даних Табл.6.12, Рис.6.14 і рівняння (6.11) вказує, що бетони типу реакційно-порошкових на дрібних пісках з $M_k = 1,16$ можна отримати при співвідношенні "цемент : пісок" – 1:1...1:1,5, що забезпечує міцність на стиск через 28 діб при В/Ц = 0,2 і вмісті портландцементу у в'язучому 5...45% – 86,7...92,1 МПа і 72,5...80,9 МПа відповідно. Максимальна міцність забезпечується при співвідношенні "цемент : пісок" – 1:1 і вмісті портландцементу 5%. Збільшення вмісту портландцементу забезпечує більш стрімке зростання міцності у ранні строки (до 3 діб) і зменшення усадкових деформацій, але деяке зменшення міцності у більш віддалені строки – 28 діб і далі (Рис.6.14).

Виходячи з методу абсолютних об'ємів сировинних складових бетонної суміші був розрахований склад РПБ на 1 м^3 при співвідношенні "цемент : пісок" – 1:1 при використанні лужного компонента у вигляді порошку і замішуванні бетону водою.

В'язуча речовина (шлак + ПЦ + лужний компонент)	– 1034 кг/м ³
Пісок річковий, $M_k = 1,16$	– 1034 кг/м ³
Вода	– 225 л/м ³

Склад проектувався з врахуванням, що він буде піддаватися вібродії при укладанні і вміст втягнутого повітря у ньому не буде перевищувати 4...8% за об'ємом.

Методика підбору складу піщаних бетонів на основі лужно-активованих цементів, у тому числі реакційно-порошкових бетонів (РПБ) і бетонів для 3D-формування представлена у Додатку.

6.4. Морозостійкість, атмосферостійкість і водостійкість

У Табл.6.13 представлені результати випробувань РПБ на стійкість до заморожування і відтавання. Випробовувались зразки у вигляді балочок 4×4×16 см складу 1:1 (цемент : пісок), які тверділи у нормальних стандартних умовах протягом 28 діб. Випробування обмежувались 200 циклами заморожування/відтавання виходячи з міркувань доцільності і достатності.

Таблиця 6.13 – Морозостійкість РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів

№ з/п	Склад	Міцність після 28 діб, МПа	Зміна міцності, %, після циклів заморожування і відтавання					Марка за морозостійкістю
			45	75	100	150	200	
			F75	F110	F150	F200	F300	
1	Без добавки на м/силікаті	103,5	+1,16	+0,60	+0,18	-0,75	-1,71	F300
2	з 5% ПЦ на м/силікаті	108,7	+0,70	+0,12	-0,38	-1,35	-2,33	F300
3	з 45% ПЦ на м/силікаті	102,4	+0,24	-0,37	-0,85	-1,90	-2,92	F300
4	з 5% ПЦ на р/склі з $M_c=2,6$	129,8	+1,00	+0,4	-0,05	-1,01	-2,10	F300

Після 200 циклів заморожування/відтавання (що еквівалентно F300) втрати маси зразків були відсутні, максимальне падіння міцності склало 3,87%, лущення поверхні зразків не спостерігалось. Таким чином, відповідно даним випробувань, представленим у Табл.6.13, усі зразки відповідають марці F300 за морозостійкістю.

У Табл.6.14 представлені результати випробувань РПБ на стійкість до поперемінного зволоження і висушування (атмосферостійкість). Випробувались зразки у вигляді балочок 4×4×16 см складу 1:1 (цемент : песок), які тверділи у нормальних стандартних умовах протягом 28 діб. Затверділі зразки висушувались протягом 6 годин при температурі 105...110°C, а потім випробовувались на міцність при стиску. Далі зразки занурювались у воду с температурою 20±2°C на 6 годин. Якщо після 100 циклів поперемінного зволоження / висушування міцність зразків знизиться не більше ніж на 25%, то такі зразки вважаються атмосферостійкими.

Таблиця 6.14 – Атмосферостійкість РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів

№ з/п	Склад	Міцність на стиск висушених зразків, МПа	Втрати міцності, %, після циклів замочування і висушування			
			25	50	75	100
1	Без добавки на м/силікаті	103,5	-1,89	-3,07	-4,17	-5,23
2	з 5% ПЦ на м/силікаті	108,7	-2,26	-3,46	-4,68	-5,81
3	з 45% ПЦ на м/силікаті	102,4	-3,45	-5,137	-6,59	-8,28
4	з 5% ПЦ на р/склі з Мс=2,6	129,8	-2,73	-4,00	-5,30	-6,52

Виходячи з аналізу Табл.6.14, можна зробити висновок, що всі зразки успішно пройшли тест на атмосферостійкість.











Випробування підтвердили також і високу водостійкість зразків РПБ на метасилікаті натрію і на розчинному склі з Мс = 2,6, які продемонстрували значення відношення міцності водонасичених зразків до сухих 0,96...0,98.

6.5. Натурні випробування декоративних покриттів з лужно-активованих реакційно-порошкових бетонів

Окрім стандартних випробувань на висолоутворення та стійкість кольору декоративних лужно-активованих шлакопортландцементів (див. п. 5.1.4 і 5.1.5) були виконані дослідження покриттів з РПБ при використанні їх у різних


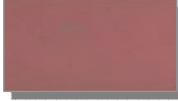
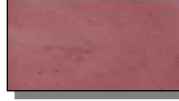

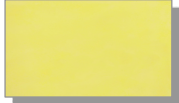
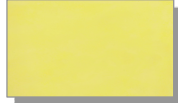
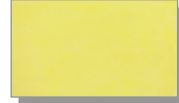



умовах експлуатації. Для моделювання різних умов експлуатації були нанесені ділянки покриття з РПБ на стінах будівлі зовні із впливом усіх атмосферних факторів у зимово-весняно-літньо-осінній період (температура $-15...+30^{\circ}\text{C}$, сніг, дощ, сонячна радіація, вологість $70...100\%$); і всередині приміщень (температура $+18...+24^{\circ}\text{C}$, вологість $55...80\%$). Склад суміші – 1:1, пісок дніпровський, кварцовий. В/Ц = 0,22. Консистенція суміші РПБ була зручна для нанесення на основу. Нині термін випробувань становить понад 2 років. Випробування продовжуються. Результати поточних випробувань у вигляді фотографій фрагментів покриттів представлені у [Табл.6.15](#) і [Табл.6.16](#).

Таблиця 6.14 – Покриття з РПБ, які тверділи та перебували в умовах атмосферних впливів

Пігмент	Лужно-активованій цемент з відбілюючими добавками			Білий клінкерний цемент
	TiO ₂	каолін	CaCO ₃	
Коричневий				
Жовтий				–
Червоний шлам				–

Для гарантованого виключення ризику появи висолів у складі РПБ на основі лужно-активованих декоративних цементів була введена водоутримуюча добавка карбоксиметилцелюлози натрію у кількості 0,25%. Як видно з [Табл.6.15](#) і [Табл.6.16](#), на ділянках покриттів з РПБ як зовні, так і всередині приміщення висоли відсутні.

Таблиця 6.15 – Покриття з РПБ, які тверділи та знаходилися у приміщенні

Пігмент	Лужно-активованій цемент з відбілюючими добавками			Білий клінкерний цемент
	TiO ₂	каолін	CaCO ₃	
Коричневий				
Жовтий				–
Червоний шлам				–

Окрім торговельних мінеральних пігментів в якості фарбника був використаний відхід глиноземного виробництва – червоний шлам. Використання в якості пігменту червоного шламу дозволило отримати приємний однорідний теракотовий колір, стійкий до атмосферних впливів. Крім того, згідно з [172, 173], використання червоного шламу як відходу глиноземного виробництва дозволяє вирішувати питання екології, підвищувати міцність лужно-активованих композицій за рахунок присутності у шламі лугу, знижувати деформативність цементного каменю.

Слід зазначити ще й таку особливість. Поверхня декоративних покриттів на основі білого портландцементу мала нерівномірну блискучу глясову поверхню, що з точки зору декоративності неприйнятно. Усі лужно-активовані декоративні покриття з РПБ після затвердіння мали рівну матову поверхню.

Висновки за розділом

1. Виконана оптимізація складів реакційно-порошкових бетонів за критерієм міцності. Показано, що бетони типу реакційно-порошкових на дрібних

- пісках з $M_k = 1,16$ можна отримати при співвідношенні "в'яжуче : пісок" – 1:1...1:1,5, що забезпечує міцність на стиск через 28 діб при В/Ц = 0,22...0,25 і вмісті портландцементу у в'яжучому 5% і 45% – 91,8...108,7 МПа і 87,1...102,4 МПа відповідно. Максимальна міцність забезпечується при співвідношенні "в'яжуче : пісок" – 1:1.
2. Розглянуто вплив агрегатного складу лужного компоненту на міцність РПБ. Показано, що використання метасилікату натрію у вигляді *водного розчину* значно інтенсифікує структуроутворення цементного каменю на самих ранніх стадіях гідратації. Це обумовлює підвищення кінетики структуроутворення реакційно-порошкового бетону із забезпеченням міцності на стиск 49,4; 81,1; 87,8; 104,0, 128,1 і 133,1 МПа відповідно на 1, 3, 7, 28, 180 і 360 добу з використанням заповнювача у вигляді звичайного річкового кварцового піску. У той же час, використання метасилікату натрію у вигляді *порошку* дозволяє отримати РПБ з дещо нижчою міцністю на стиск через 1, 3, 7, 28, 180 і 360 діб – 35,7; 63,8; 73,6; 87,5; 104,5; і 123,9 МПа відповідно.
 3. Доведено, що оптимізація гранулометричного складу заповнювача дозволяє додатково підвищити міцність на стиск РПБ через 1, 3, 7, 28, 180 і 360 діб до 40,0; 68,8; 77,8; 91,8; 122,2 і 128,3 МПа при використанні метасилікату у вигляді *порошку* і до 52,3; 85,0; 94,3; 108,7, 136,0 і 141,4 МПа відповідно при використанні метасилікату натрію у вигляді *розчину*.
 4. Розкрито вплив силікатного модуля розчинних силікатів натрію на усадку та міцність РПБ. При цьому використання високомодульних розчинних силікатів натрію з оптимальним модулем $M_c = 2,5$ забезпечило отримання надшвидкотверднучих високоміцних реакційно-порошкових бетонів з міцністю на стиск через 3 години – 25,6...28,0 МПа, через 1 добу – 40,7...45,4 МПа, через 7 діб – 88,9...95,3 МПа, через 28 діб – 111,9...129,8 МПа, через 180 діб – 121,9...141,5 МПа і через 360 діб – 125,8...144,6 МПа.

5. У результаті аналізу проблеми усадочних деформацій реакційно-порошкових бетонів (РПБ) як на основі традиційних клінкерних цементів, так і лужно-активованих зокрема, виявлено фактори управління власними деформаціями цих бетонів на основі в'язучої системи "гранульований доменний шлак + портландцемент + розчинні силікати натрію" із вмістом портландцементу у системі у межах 5...45%. Показано, що найбільш дієвими факторами протидії деформації усадки РПБ є присутність у в'язучій композиції портландцементу, використання наномодифікуючих мінеральних добавок, мікроармування та ТВО. Вплив менш дієвих факторів зменшується у ряду: силікатний модуль розчинних силікатів натрію > агрегатний стан піску > гранулометрія заповнювача.

6. Встановлено, що присутність портландцементу у в'язучій композиції у кількості 5...45% є достатньо потужним фактором впливу на деформації усадки. У порівнянні з композиціями на чистому шлакові вдалося знизити усадку з 1,25 мм/м до 0,68...0,86 мм/м.

Виявлено, що ущільнення мікроструктури та інтенсифікація кристалізаційних процесів у цементній матриці досягається наномодифікуючою добавкою тонкодисперсного карбонату кальцію ($CaCO_3$), яка визначає зменшення усадки бетону у 1,7...1,9 рази до значень 0,65...0,75 мм/м на момент стабілізації через 90 діб тверднення при оптимальній кількості добавки 20%.

Крім того, зменшення розміру частинок кальциту з 8...10 мкм до 1...5 мкм зумовлює прискорення та поглиблення структуроутворюючих процесів і додаткове зменшення усадки на 5...6%.

Комплексна дія добавки кальциту та портландцементу дозволяють ще більше знизити усадку до значень 0,55...0,65 мм/м.

Позитивно на зниження деформацій усадки впливає і нано-добавка оксиду титану TiO_2 , яка у кількості 5 мас. % дозволила знизити усадку на 20...30%.

Крім того, добавки нано-дисперсних TiO_2 і $CaCO_3$ відчутно відбілюють

цементну складову до рівня $\geq 70\%$, що дозволяє перевести РПБ до розряду декоративних.

7. Продемонстрована ефективність мікроармування РПБ поліпропіленовою та кополімер-пропіленовою фіброю. Так, при дозуванні фібри $3...4 \text{ кг/м}^3$ усадка зменшується на $17,4...42\%$ залежно від типу фібри у порівнянні з контрольними зразками без фібри, тобто від $1,25...1,35 \text{ мм/м}$ до $0,9...1,01 \text{ мм/м}$. При цьому, фібра розміром $6...12 \text{ мм}$ показала кращі результати, ніж фібра розміром 24 мм .
8. Показано ефективність застосування тепловологісної обробки РПБ. Зменшення власних деформацій усадки при твердненні при підвищених температурах $t = 95 \pm 5^\circ\text{C}$ і відносній вологості $R.H. = 95...100\%$ (з послідуєчим випробуванням на усадку при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ і відносній вологості $R.H. = 60 \pm 5\%$) складає $30...35\%$ у порівнянні зі зразками, які з самого початку тверділи у повітряно-сухих (природних) умовах при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ і відносній вологості $R.H. = 60 \pm 5\%$. Це відбувається за рахунок інтенсифікації структуроутворюючих процесів з побудовою жорсткого кристалічного каркасу цементної матриці в умовах тепло-вологої обробки.
9. Показано вплив агрегатного складу лужного компонента на усадку. Використання метесилікату натрію у вигляді порошку сприяє зменшенню усадочних деформацій у віці 90 діб з $0,7...0,9 \text{ мм/м}$ до $0,68...0,86 \text{ мм/м}$, тобто на $3...5\%$, у порівнянні із РПБ на основі метасилікату натрію у вигляді *розчину*.
10. Доведено, що оптимізація гранулометричного складу дрібнозернистого заповнювача дозволяє знизити усадку на $3...4\%$ у порівнянні з контрольними зразками бетону, отриманих на заповнювачі не оптимізованого гранулометричного складу.
11. Показано, що комплексна дія вищеназваних факторів впливу (нано-добавки, мікроармування, температурно-вологісні умови твердіння, агрегатний стан лужного компонента, силікатний модуль розчинних силікатів натрію, оптимізація гранулометрії заповнювача) дозволяє отримувати РПБ із

власними деформаціями усадки у межах 0,5...0,6 мм/м, що співставно зі звичайними бетонами.

12. Натурні випробування декоративних лужно-активованих РПБ на їх стійкість до різних умов експлуатації протягом понад двох років показали високу стійкість покриттів на їх основі в умовах кліматично-атмосферних впливів до висолоутворення, зміни кольору і збереження фізико-механічних характеристик.
13. У результаті вказаних заходів отримано високоміцний лужно-активованій декоративний реакційно-порошковий бетон класу міцності С80/95 з високою кінетикою ранньої міцності (52,3; 76,3; 85,0 МПа на 1, 2, 3 добу відповідно), високою тріщиностійкістю (з відношенням міцності на стиск до міцності на згин 5,3...5,9), зниженими деформаціями усадки (0,5...0,6 мм/м), високою атмосферостійкістю, водостійкістю і морозостійкістю $\geq F300$, стабільними експлуатаційними характеристиками у часі. За швидкістю набору у ранні строки надшвидкотверднучий РПБ значно перевершує бетони на основі глиноземного цементу, супершвидкотверднучого портландцементу та цементу з низькою водопотребою маючи прийнятні деформації усадки. Враховуючи високі фізико-механічні, експлуатаційні та спеціальні характеристики отриманих РПБ, їх можна віднести до "високофункціональних".

РОЗДІЛ 7

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА ДЕКОРАТИВНИХ
РЕАКЦІЙНО-ПОРОШКОВИХ БЕТОНІВ, ЇХ ЕКОНОМІЧНА
ЕФЕКТИВНІСТЬ І МОЖЛИВІ СФЕРИ ВПРОВАДЖЕННЯ**

Декоративні реакційно-порошкові бетони на основі лужно-активованих шлакопортландцементів можуть бути виготовлені як з товарних бетонних сумішей, так і з сухих будівельних сумішей.

7.1. Загальні положення

В'язучою алюмосилікатною основою реакційно-порошкових бетонів є шлакопортландцементи із вмістом у шлаковій суміші портландцементу М500 або клінкеру у межах 5...45% мас. з питомою поверхнею не менше 4200 см²/г за приладом Блейна.

В якості лужного компонента для активації в'язучої алюмосилікатної складової використовується метасилікат натрію пентагідрат ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) у вигляді негіроскопічного порошку у кількості 10% мас. або у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/мл, а також високомодульне розчинне натрієве скло з $M_c = 2,5 \dots 2,6$ і густиною розчину 1,3 г/мл.

За необхідності для управління строками тужавлення сумішей на основі метасилікату натрію може використовуватися ЛСТМ (лігносульфонат натрію технічний модифікований) з $pH \geq 9$ у кількості: 0...2% мас. при використанні метасилікату натрію у вигляді порошку і 2...4% мас. – при використанні метасилікату натрію у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/мл.

Для сумішей на основі високомодульного розчинного натрієвого скла з $M_c = 2,5 \dots 2,6$ для регулювання термінів тужавлення використовується тринаїтрійфосфат ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$), який попередньо розчиняється у високомодульному склі у кількості 12% від маси скла, після чого густина розчину підвищується з 1,3 до 1,35 г/мл.

Сировинні матеріали, що застосовуються для виробництва реакційно-порошкових бетонів повинні відповідати вимогам державних стандартів або технічним умовам на ці матеріали та характеристикам, встановленим технологічними рекомендаціями (див. [Додаток](#)).

Основні вимоги до сировинних матеріалів представлені у [Таблиці 7.1](#).

Таблиця 7.1 – Сировинні матеріали та основні вимоги до них

№ з/п	Сировина	НТД	Можливі постачальники	Додаткові технічні вимоги
1	Шлак доменний гранульований	<u>ДСТУ Б В.2.7-261:2011</u> Шлаки доменні та електротермофосфорні гранульовані для виробництва цементів. Технічні умови	ПАТ "Дніпровський меткомбінат" (Дніпродзержинськ, нині Каменське). ТОВ "Криворізький металургійний завод".	Вміст склофази – не менше 66,7%; вологість – $\leq 14,5$ мас.%; фракції – 0...5 мм, $M_o = 1,18 \dots 1,24$. Питома поверхня меленого шлаку не нижче $4200 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном)
2	Портландцемент М500 (СЕМ І 42,5 N)	<u>ДСТУ Б В.2.7-112-2002</u> Цементи. Загальні технічні умови. <u>ДСТУ Б EN 197-1:2015</u> Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2011, IDT)	– <u>Івано-Франківськцемент</u> ; – <u>Криворізький цементний завод</u> ; – <u>Подільський цемент</u> ; – <u>ЮГ-Цемент</u> ; – <u>Волинь-Цемент</u> ; – <u>Одеський цементний завод</u> ; – <u>Миколаївцемент</u> ; – <u>Кам'янський цементний завод</u> ; – <u>Балцем</u> ;	Питома поверхня меленого шлаку не нижче $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном)
3	Кальцит $CaCO_3$	CAS 471-34-1	ТМ Екокарбо, м. Одеса, вул. академіка Вільямса, 86. ТОВ Новохім, м.Харків, вул. Автогенна, 12.	Дисперсність 8...10 мкм

Таблиця 7.1 (закінчення)

№ з/п	Сировина	НТД	Можливі постачальники	Додаткові технічні вимоги
4	Натрію метасилікат пентагідрат, $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$	CAS 497-19-8, CAS 10213-79-3, UNO № 3253	Прайхім, Харків, пр. Героїв Харкова, 119а, Україна. ТОВ Укрхімсирована, Харків, вул.Ізмайлівська, 11, Україна. Хімпостачання, Харків, вул. Лодзинська, 7, Україна	Кристалічний порошок або гранули 0,1...1мм білого кольору. Допускається сіруватий відтінок.
5	$NaOH$	ДСТУ ISO 979-2001, CAS 1310-73-2	Агрозахист, м. Дніпро, вул.Столетова, 20, Україна. ТОВ Антикор Промполімер, Київ, вул. Зрошувальна, 15.	
6	Скло високомодульне натрієве	ДСТУ 13078-81. CAS 1344-09-8. CAS 6834-92-0.	ПРАТ "Завод скловиробів", Київ, вул. Машинобудівна, 42. ТОВ Антикор Промполімер, Київ, вул. Зрошувальна, 15.	
7	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	CAS 10101-89-0.	Ltd Huber Cheezheng Energy Development Co (Китай), selestsept@cheezhenggroup.com Клебріг, м. Рівне, провул. Робітничий, 3. Realab LLC, м. Київ, пр-т Вернадського, 38а.	
8	Лігносульфонат натрію технічний модифікований $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$	CAS 8061-51-6.	Виробництво "Borgespers" (Норвегія), ТОВ "ЛВР Україна", м. Волочиськ, вул. Привокзальна, 61, Україна.	Концентрат з $\rho = 1,25$, $K = 45\%$ або порошок коричневого кольору. $pH \geq 9$.
9	Пісок річковий кварцовий дніпровський дрібний	ДСТУ Б В.2.7-32-95 Будівельні матеріали. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-232:2010 Пісок будівельний. Методи випробовувань.	Київбудсервіс, м.Київ, вул. Регенераторна, 4. Киевстрой, Софіївська Борщагівка, вул.Горького, 5в. ТОВ "Сердюк Індикатив", Київ, вул. Глибочицька, 40, оф.12.	$M_k = 1,12 \dots 1,16$

7.2. Опис технологічного процесу

В якості цементуючої матриці для реакційно-порошкових бетонів використовуються лужно-активовані в'язучі, виготовлені:

- на основі метасилікату натрію (система 1);
- на основі розчинного високомодульного скла (система 2).

Система 1 розглядалася з точки зору використання метасилікату натрію, як лужного компонента, у двох агрегатних станах:

- у вигляді *дисперсного порошку* у кількості 10% мас. у складі в'язучого з отриманням однокомпонентного продукту, який заміщується водою;
- у вигляді *водного розчину* з $\rho = 1,24$ г/мл, яким і виконується замішування.

Система 2 передбачає використання в якості лужного компонента високомодульного розчинного натрієвого скла з $M_c = 2,5 \dots 2,6$ і $\rho = 1,3$ г/мл, в якому розчинено $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (ТНФ) у кількості 12% мас. Після додавання ТНФ середня густина робочого розчину зростає до 1,3 г/мл. За необхідності силікатний модуль M_c може бути відкоригований введенням у розчинне скло розрахункової кількості $NaOH$ (див. [Додаток](#)).

В якості алюмосилікатної складової цементуючої матриці використовується суміш меленого шлаку і портландцементу із вмістом в ній портландцементу 5...45% (безгіпсовий шлакопортландцемент).

Технологічний процес виготовлення реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів у загальному вигляді передбачає дозування і змішування усіх інгредієнтів суміші за рецептурою і замішування суміші водою при використанні лужного компонента у вигляді порошку. Або замішування бетонної суміші водним розчином лужного компонента при використанні його у вигляді розчину заданої концентрації.

Залежно від призначення, реакційно-порошкові бетонні суміші можуть використовуватися для виготовлення виробів за вібраційною, екструзійною або 3D технологією.

7.3. Приймання і зберігання вихідних сировинних компонентів

Портландцемент і мелений доменний гранульований шлак доставляються залізничним або автомобільним транспортом і зберігаються у закритих складах силосного типу.

Лужні компоненти і добавки доставляються у мішках (метасилікат натрію пентагідрат, тринайтрійфосфат, ЛСТМ, кальцит) і у ємностях (високомодульне розчинне скло). Умови зберігання повинні виключати їх зволоження і пошкодження тари (ємностей).

Пісок доставляється залізничним або автомобільним транспортом і зберігаються у закритих складах.

При транспортуванні, зберіганні і дозуванні сировинних матеріалів не допускати попадання в них сторонніх речовин, не передбачених рецептурою.

7.4. Базові склади реакційно-порошкових бетонів та їх основні технологічні та фізико-механічні характеристики

Базові рецептури РПБ при використанні метасилікату натрію та їх основні характеристики представлено у [Таблиці 7.2](#).

Таблиця 7.2 – РПБ на основі метасилікату натрію

№ з/п	Склад в'язучого, %		Співвідношення "в'язуче: пісок" за масою	Спосіб введення лужного компонента $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		ЛСТМ %	В/В Р/В	Строки початку тужавлення год.-хв.	Міцність на стиск, МПа, через діб		
	шлак	п/цемент		порошок	розчин				1	28	360
1	95	5	1 : 1	порошок	–	–	0,218	1–40	40,0	91,8	128,3
2				–	розчин	4	0,240	1–00	52,3	108,7	141,4
3	75	25		порошок	–	–	0,225	0–55	42,1	89,0	118,0
4				–	розчин	4	0,245	0–49	54,0	105,0	133,0
5	55	45		порошок	–	2	0,235	0–42	44,0	87,1	111,3
6				–	розчин	4	0,250	0–38	56,0	102,4	124,8

Примітки:

1. В/В – водо-в'язуче відношення.
2. Р/В – розчино-в'язуче відношення.
3. Добавка ЛСТМ – з розрахунку на суху речовину.
4. Присутність та кількість ЛСТМ вводиться виходячи з забезпечення технологічно прийнятних строків тужавлення.

Базові рецептури РПБ при використанні розчинного скла та їх основні характеристики представлено у Табл.7.3.

Таблиця 7.3 – РПБ на основі розчинного натрієвого скла

№ з/п	Mc	Кількість портланд-цементу у суміші, %	Співвідношення "в'язуче: пісок" за масою	Р/В	Строки початку тужавлення год.-хв.	Міцність на стиск, МПа, через			
						3 години	1 добу	28 діб	360 діб
1	3	45	1 : 1	0,255	0–35	26,9	45,7	96,6	109,5
2	3	5		0,245	0–46	24,1	40,0	119,3	134,1
3	2	45		0,240	0–25	21,1	36,2	77,7	88,2
4	2	5		0,230	0–34	19,0	32,1	91,1	102,9
5	3	25		0,250	0–41	25,5	40,9	108,1	121,7
6	2	25		0,235	0–30	20,1	32,0	84,5	95,7
7	2,5	45		0,245	0–31	28,0	45,4	111,9	125,8
8	2,5	5		0,236	0–40	25,6	40,7	129,8	144,6
9	2,5	25		0,240	0–36	26,8	40,8	121,0	136,1

Примітки:

1. Склади №№ 7-9 з оптимальним силікатним модулем $Mc = 2,5$.
2. Використовується розчинне скло з добавкою до нього 12% мас. тринатрійфосфату.
3. Р/В – розчинно-в'язуче відношення.

За необхідності можливе додаткове збільшення строків тужавлення за рахунок використання комплексної добавки "ТНФ + гліцерин" із

співвідношенням 3:1 відповідно, що дозволяє розширити строки початку тужавлення до 60...90 хвилин.

Усі склади, представлені у Табл.7.2 і Табл.7.3, мають $R_{ст.}/R_{зг.} = 5,3...5,9$, що вказує на їх високу тріщиностійкість; високу ударну міцність (ударну в'язкість) – 3355...4315 кДж/м³; морозостійкість $\geq F300$, що у сукупності гарантує високі захисні балістичні властивості таких бетонів та їх довговічність.

Враховуючи високу активність і міцність складів реакційно-порошкових бетонів не рекомендується по відношенню до них використання теплової (тепловологої) обробки.

Методика розрахунку складу реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів представлена у Додатку, де також представлені склади РПБ залежно від їх призначення і класу (для вібраційної технології, для екструзії).

7.5. Технологія приготування бетонної суміші реактивно-порошкових бетонів

Залежно від агрегатного стану лужного компонента (порошок, розчин) запропоновано наступні технології приготування бетонної суміші.

1. При використанні лужного компонента у вигляді порошку:

- завантаження усіх сухих компонентів (пісок, шлакопортландцемент, лужний компонент у вигляді порошку, добавки) і ретельне перемішування протягом 1...1,5 хв. зі швидкістю 120...140 об/хв.;
- додавання необхідної кількості води за рецептурою і ретельне перемішування протягом 2...4 хв. зі швидкістю 120...140 об/хв. (суміш, по мірі розчинення порошку лужного компонента у воді, буде набувати все більш пластичного стану); якщо обладнання дозволяє, то

Закінчення Таблиці 7.4

Компоненти	Ціна,		Клінкерні цементи						Лужно-активовані шлакопортландцементи							
			Склад #1, звичайний сірий на п/цементі М500		Склад #2, звичайний сірий на п/цементі М600		Склад #3, декоратив- ний на білому п/цементі		Склад #4, лужно- активована- ний звичайний		Склад #5, декоратив- ний лужно- активована- ний		Склад #6, декоратив- ний лужно- активована- ний		Склад #7, декоратив- ний лужно- активована- ний	
	грн./т	грн./ кг	витр. кг	ціна, грн.	витр. кг	ціна, грн.	витр. кг	ціна, грн.	витр. кг	ціна, грн.	витр. кг	ціна, грн.	витр. кг	ціна, грн.	витр. кг	ціна, грн.
Метасилікат натрію	45000	45							103	4635	103	4635	103	4635		
Розчинне скло натрієве	4950	4,95													299	1480
Тринайтрій-фосфат	5700	5,7													30	171
TiO ₂ рутил	170000	170									42	7140			42	7140
СаСО ₃ мікрокальцит	20000	20											248	4960		
Пігменти для бетону	118000	118					60	7080			60	7080	60	7080	60	7080
Пісок річковий	210	0,21	1200	252	1200	252	1200	252	1034	217	1034	217	1034	217	1034	217
Фібра сталева	65000	65	60	3900	60	3900	60	3900								
Фібра базальтова	48000	48							4	192	4	192	4	192	4	192
Вода	50	0,05	240	12	240	12	240	12	225	11	225	11				
Ціна 1 м ³ бетону:			20748		38724		35244		8018		22238		20046		19242	

Примітки:

1. Розчинне скло натрієве високомодульне, Мс = 2,6...3, ρ = 1,39...1,41 г/мл. Використовується з густиною ρ = 1,3 г/мл.
2. Метасилікат натрію пентагідрат – використовується у кількості 10% у складі в'язучої композиції.
3. Суперпластифікатор – витрати 0,5...1,5% від маси цементу у звичайних бетонах. У РПБ витрати суперпластифікатора складають 1...4% від маси цементу.
4. Фібра сталева – витрати 20...100 кг/м³.
5. Фібра базальтова від українського виробника. Витрати – 0,6...4 кг/м³.
6. Фібра поліпропіленова. Витрати – 0,6...1 кг/м³.
7. Тринайтрійфосфат – вводиться у розчинне скло у кількості 12% від маси скла.
8. TiO₂ – витрати 4%, пігменти – витрати 5%.
9. Ціни середньо-ринкові оптові.
10. Склади РПБ на традиційному ПЦ прийняті з монографії Реакційно-порошкові бетони і матеріали на їх основі : монографія / за редакцією д.т.н., професора Л. Й. Дворкіна. – Рівне : НУВГП, 2020. – 305 с.

Як видно з Табл.7.4., порівняння складів РПБ №1 (звичайний сірий на портландцементі М500) і №4 (звичайний на лужно-активованому шлакопортландцементі) вказує, що ціна звичайного лужно-активованого РПБ у 2,5 рази нижча за РПБ на портландцементі М500.

Порівняння складів декоративних РПБ на білому портландцементі (склад №3) і декоративних складів РПБ на лужно-активованих

шлакопортландцементях (склади №№5-7) вказує, що собівартість декоративних складів РПБ на лужно-активованих шлакопортландцементях у 1,58...1,83 рази нижча.

Враховуючи високі фізико-механічні, експлуатаційні, спеціальні та декоративні властивості, розроблені склади можуть бути використані при будівництві фортифікаційних споруд, атомних електростанцій, підстанцій, контейнерів для радіоактивних відходів, гідротехнічних споруд, колекторів різного призначення (водо-, газо-, тепло-), мостів, складів боєприпасів, бомбосховищ, банкових сховищ, центрів обробки даних високого рівня безпеки, посольств, громадських центрів та інших об'єктів критично важливої інфраструктури – там де необхідні високі гарантії захисту, непроникності та довговічності.

Однією із сфер застосування декоративних РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів може бути виготовлення надійних і довговічних облицювальних плиток вентиляованих фасадів будівель способом екструзії.

Висновки за розділом

1. Визначені основні технологічні вимоги і розроблені технологічні рекомендації щодо виробництва і експлуатації реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих шлакопортландцементів.
2. Розроблено технологію приготування бетонної суміші РПБ залежно від агрегатного стану лужного компонента (порошок, розчин) і рекомендації щодо технічних параметрів і режимів роботи обладнання, що використовується.

3. Створена методика розрахунку складу піщаних бетонів на основі лужно-активованих цементів, у тому числі реакційно-порошкових бетонів (РПБ) і бетонів для 3D-формування.
4. Виконано аналіз економічної ефективності застосування декоративних РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів, який показав, що за собівартістю декоративні РПБ на основі лужно-активованих шлакопортландцементів у 1,58...1,83 рази ефективніші, ніж аналогічні РПБ на основі білого портландцементу.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

1. Створені фізико-хімічні і технологічні основи отримання декоративних реакційно-порошкових бетонів з підвищеною ефективністю, які базуються на застосуванні для їх отримання швидкотверднучих лужно-активованих шлакопортландцементів зі зниженим вмістом клінкерного фонду та надання їм декоративних властивостей за рахунок введення модифікуючих відбілюючих добавок.
2. Теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджені на моделі "шлак + лужний компонент" принципи побудови складів шлакових цементів з відбілюючим ефектом за рахунок введення до їх складу каоліну, $CaCO_3$ і TiO_2 з досягненням коефіцієнта білизні не менше ніж $K = 70\%$.
3. Виявлено особливості формування структури і властивостей модифікованих цементів і їх еволюцію у часі. Показано, що введення каоліну інтенсифікує зв'язування вільних лугів у цеолітоподібні новоутворення типу анальциму і гідронефеліна, а введення кальциту сприяє ущільненню мікроструктури цементного каменю і зміні морфології продуктів гідратації, підвищуючи ступінь їх кристалізації. Добавка практично TiO_2 не впливає на міцності характеристики цементу, а тільки сприяє його відбілюванню.
4. Визначено вплив оксидів заліза, які присутні у шлаку, на погіршення білизни цементу і встановлено, що для отримання лужно-активованих шлакових цементів з коефіцієнтом білизні не менш ніж 70% і класом міцності 42,5 N їх кількість не повинна перевищувати 2,6% за масою. Визначено, що ці показники можуть бути досягнуті при введенні в цемент, % за масою: TiO_2 – 5%, каоліну – 15% або $CaCO_3$ – 24%.
5. Досліджено вплив відбілюючих та пігментних мінеральних добавок на еволюцію фізико-механічних властивостей цементно-пісчаних розчинів на основі лужно-активованих шлакових цементів, таких як

міцність, власні деформації усадки, морозостійкість, атмосферостійкість, стійкість кольору до ультрафіолетового випромінювання. Розроблено метод оперативного коригування білизні цементу залежно від вмісту оксидів, виду і кількості модифікуючої добавки з урахуванням досягнення запланованих властивостей шляхом використання математичних залежностей, отриманих у результаті досліджень.

6. Розроблені способи управління процесами структуроутворення і властивостями лужно-активованих декоративних шлакопортландцементів, такими як міцність, усадка, тріщиностійкість, атмосферостійкість і морозостійкість за рахунок корегування агрегатного стану лужного компонента, технології його введення, кількості пластифікуючої і відбілюючої добавок.
7. Виконана оптимізація складів декоративних реакційно-порошкових бетонів за критерієм міцності. Показано, що бетони на дрібних пісках з $M_k = 1,16$ можна отримати при співвідношенні "в'яжуче : пісок" – 1:1...1:1,5. Визначена роль силікатного модуля розчинних силікатів натрію на швидкість формування міцності і її величину. Показано, що використання силікату натрію з $M_c = 2,5...2,6$ забезпечує отримання надшвидкотверднучих бетонів з міцністю на стиск через 3 години – 25...28 МПа, через 1 добу – 40,7...45,4 МПа, через 28 днів – 111,9...129 МПа і через 360 днів – 125,8...144,6 МПа.
8. Визначені основні технологічні вимоги і розроблені технологічні рекомендації щодо виробництва і експлуатації реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих шлакопортландцементів.
9. Створена методика розрахунку складу піщаних бетонів на основі лужно-активованих цементів, у тому числі реакційно-порошкових бетонів (РПБ) і бетонів для 3D-формування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Реакційно-порошкові бетони і матеріали на їх основі : монографія / за редакцією д.т.н., професора Л.Й. Дворкіна. Рівне: НУВГП, 2020. 305 с.
2. Du J, Meng W, Khayat KH. New development of ultra-high-performance concrete (UHPC). *Composites Part B Engineering*. 2021. 224(9):109220. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109220>.
3. Krivenko P V Alkaline Cements: *materials First Intern. Conf. "Alkaline Cements and Concretes"* (Kyiv). 1994. pp 111-129.
4. Krivenko P V, Petropavlovsky O N, Gelevera A G, Vozniuk G V, Pushkar V I Commercially-produced alkaline cements and their efficiency *Scientific-Technical Collection "Resource-Saving Materials, Structures, Buildings and Structures"*. 2009. 18 (Rivne) pp 64-71.
5. Krivenko P Alkali-Activated Materials – 55 Years of Experience *Proc. of the International Conference on Alkali-Activated Cement and Concretes* (Chongqing, China). 2014. pp 1-5.
6. Shi C, Krivenko P V, Della Roy *Alkaline activated cements and concretes* (in Chinese, Authorized translation from English) : Monograph. Taylor & Francis. 2012. 326 p.
7. Fernández-Jiménez A, Garcia-Lodeiro I, Maltseva O, Palomo A Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. 102(1) pp 427-436.
8. Krivenko P, Petropavlovsky O, Kovalchuk O, Pasko A, Lapovska S Design of the composition of alkali activated Portland cement using mineral additives of technogenic origin. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. 4/6 (94) pp 6-15.
9. Krivenko P V, Petropavlovsky O N, Gots V I and Rostovskaya G S Alkali activation of Composite Cement *Ibausil. Internationale Baustofftagung*. (Weimar). 2009. pp 445–456.

10. Сычев М.М. Методы разработки новых вяжущих веществ. *Журнал прикладной химии*, 1976, т. 49, вып. 10, с.2121-2132.
11. Сычев М.М. Перспективы развития новых видов цемента. – *Цемент*, 1979, №1, с.11-12.
12. Федоров Н.Ф., Гаврилов А.П., Загарова С.А. Закономерности проявления вяжущих веществ окисными соединениями в сочетании с водой. *Цемент*, 1972, №5, с.11-12.
13. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 472 с.
14. Будников П.П., Стрелков М.И., К вопросу получения алитового цемента. *Докл.АН СССР*, 1953, т.40, вып.1, с.23-25.
15. Кравченко и др. Химия и технология специальных цементов. М.: Стройиздат, 1979. 208 с.
16. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
17. Кравченко И.В., Кузнецова Т.В., Астанский Л.Л. Пути повышения начальной прочности цемента. В кн.: *Краткие тезисы докладов на 5-м Всесоюзном совещании по химии и технологии цемента* (Москва, декабрь 1978 г.) Москва, ВНИИЭСМ, 1978.
18. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев: Вища школа, 1975. 444.
19. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ. М.-К.: Гостройиздат, 1951. с.194.
20. Мчедлов-Петросян О природе вяжущих веществ. *Докл. АН СССР*, 1953, т.89, №1, с.137-193.
21. Мощанский М.А. Представление о природе минеральных вяжущих на основе периодического закона Менделеева и ученья о метастабильных состояниях. В кн. *Труды совещания по химии цемента*. М.: Прмстройиздат, 1956, с. 73-81.
22. Кинд В.А. Специальные цементы. М.-Л.: Гос.науч.-техн. из-во, 1932. 96 с.
23. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.

24. Кравченко И.В. Быстротвердеющие и высокопрочные цементы. В Кн.: *Шестой Международный конгресс по химии цемента*. М.: Стройиздат, 1976, т.3, с.6-20.
25. Kwan, A.H.K., Development of High Performance Concrete for Hong Kong, *Materials Science and Technology in Engineering Conference*. 2003. Now, New and Next, website available at URL: http://www.hkpc.org/hkiemat/mastec03_notes/03.pdf (дата звернения: 20.05.2020).
26. Aarsleff, L., Bredal-Joregensen, J., Poulsen, E. On the properties of ultra high strength concrete with particular reference to heat of hydration, Very High Strength Cement-Based Materials. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1985. Vol. 42, pp. 19–29.
27. Baache, H. H. Superplasticizers in Concrete. *Proceedings of the 2 nd International Symposium in Denmark*. 1981.
28. Richard, P., Cheyrezy, M., Composition of reactive powder concretes. *Cement and Concrete Research*. 1995. Vol. 25, No. 7, pp. 1501–1511.
29. Cyr, M.F., Shah, S.P., Advances in concrete technology. *Advances in Building Technology*. 2002. Vol. 1, pp. 17–27.
30. Shannag, M. J., High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. *Cement & Concrete Composites*. 2000. Vol. 22, pp. 399–406.
31. Wong, K. Y. Development of high strength concrete for Hong Kong and investigation of their mechanical propertie, *M. Phil. Thesis of the University of Hong Kong*. 1996.
32. Collepardi, M., Collepardi, S., Troli, R., Coppola, L. Innovative Concretes (SCC, HPC and RPC) in the Field of Architectural, Civil and Environmental Engineering, *Proceedings of the Sixth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology Proceedings*. 2003.
33. Cyr, M. F., Shah, S. P. Advances in concrete technolog. *Advances in Building Technology*. 2002. Vol. 1, pp. 17–27.

34. Ma, J. X., Schneider, H. Properties of Ultra-High-Performance Concret. *LACER*. 2002. Vol. 7, pp. 25–32.
35. Young, J. F. Macro-Defect-Free Cement: A Review. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1991. Vol. 179, pp. 101–121.
36. Birchall, J. D. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A310. 1983. pp. 31-42.
37. Cwirzen, A., Penttala, V., Vornanen, C., Reactive powder based concretes: Mechanical properties, durability and hybrid use with OPC. *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38, pp. 1217–1226.
38. Shaheen, E., Shrive, N.G. Optimization of Mechanical Properties and Durability of Reactive Powder Concrete. *ACI Materials Journal*. 2006. No. 6, Vol. 103, pp. 444–451.
39. Richard, P., Cheyrezy, M.H. Reactive Powder Concretes with High Ductility and 200-800 MPa Compressive Strength. *SCI SP 144*. 1994. pp. 507–518.
40. Reberntrost, M., Cavill, B. Reactive Powder Concrete Bridge. *AustRoads Conference*. 2006. pp. 1–11.
41. Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. Concrete structure, properties and materials (Second edition). 1993. Prentice Hall, New Jersey.
42. Blais, P. Y., Couture, M. Precast, Prestressed Pedestrian Bridge – World’s First Reactive Powder Concrete Structure. *PCI Journal*. 1999. pp. 60–71.
43. Dauriac, C. Special concrete may give steel stiff competition. *The Seattle Daily Journal of Commerce*. 1997. Website available at URL: <http://www.djc.com/special/concrete97/10024304.html> (дата звернення: 20.05.2023).
44. Lee, N.P., Chisholm, D.H. Study Report Reactive Powder Concrete. *BRANZ*. 2005. Vol. 146, pp. 1–29.
45. Dowd, W. Reactive Powder Concrete – Ultra-High Performance Cement Based composite, NOVA award nomination. *Construction Innovation Forum*. 1999. Website available at URL: http://www.cif.org/nominations/nom_319.html (дата звернення: 20.05.2023).

46. Ji, W. Y., An, M. Z., Yan, G. P., Wang, J. M., Study on Reactive Powder Concrete used in the Sidewalk System of the Qinghai-Tibet Railway Bridge, *Proceedings of the International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*. 2004. Beijing.
47. Баженов П.И. Технология автоклавных материалов. Л.: Стройиздат, 1978. 378 с.
48. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве. М.: Стройиздат, 1980. 415 с.
49. Лещинский М. Ю. О применении золы-уноса в бетонах. *Бетон и железобетон*. 1987. № 1. С. 19–21.
50. Дворкин Л. И., Соломатов В. И., Выровой В. Н. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / под ред. Дворкина Л. И. Киев : Будівельник, 1991. 136 с.
51. Yazıcı, H., Yardimci, M. Y., Aydin, S., Karabulut, A. S. Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regime. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23, pp. 1223-1231.
52. Collepardi, M., Collepardi, S., Troli, R., Coppola, L. Innovative Concretes (SCC, HPC and RPC) in the Field of Architectural, Civil and Environmental Engineering. *Proceedings of the Sixth CANMET / ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology Proceedings*. 2003.
53. Washer, G., Fuchs, P., Graybeal, B. A., Hartmann, J. L., Ultrasonic Testing of Reactive Powder Concrete. *IEEE Transactions on ultrasonic, ferroelectrics and frequency control*. 2004. Vol. 51, No. 2, pp. 193–201.
54. Coppola, L., Troli, R., Cerulli, T., Collepardi, M. The influence of materials on the performance of Reactive Powder Concrete. Website available at URL: www.encosrl.it/enco%20srl%20ITA/servizi/pdf/high/12v.pdf. (дата звернення: 20.05.2020).
55. Krivenko P. V. Alkaline Cements. *Alkaline Cements and Concretes: матеріали First Intern. Conf.* Київ : 1994. С. 11-19.

56. Кривенко П. В., Петропавловский О. Н., Гелевера А. Г., Вознюк Г. В., Пушкарь В. И. Промышленные щелочные цементы и их эффективность. *Научно-технический сборник "Актуальные проблемы строительства"*. Ровно, 2009. С. 64-71.
57. Krivenko P. Alkali-Activated Materials – 55 Years of Experience *Proc. of the International Conference on Alkali-Activated Cement and Concretes* (Chongqing, China). 2014. P. 1-5.
58. Shi C., Krivenko P. V., Della Roy Alkaline activated cements and concretes (in Chinese, Authorized translation from English) : Monograph. Taylor & Francis. 2012. 326 p.
59. Fernández-Jiménez A., Garcia-Lodeiro I., Maltseva O. Palomo A. Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. 102(1). P. 427-436.
60. Krivenko P., Petropavlovsky O., Kovalchuk O., Pasko A. Lapovska S. Design of the composition of alkali activated Portland cement using mineral additives of technogenic origin. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. 4/6 (94). P. 6-15.
61. Krivenko P. V., Petropavlovsky O. N., Gots V. I. Rostovskaya G. S. Alkali activation of Composite Cement *Ibausil. Internationale Baustofftagung* (Weimar) 2009. 1. P. 445–456.
62. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты. Киев: Госстроиздат, 1959. 154 с.
63. Теоретические основы получения грунтосиликатных материалов, их свойства и область применения // *Республ. научн-техн. конф. по исследованию и внедрению в производство новых строительных материалов – грунтосиликатов*. Киев: КИСИ, 1964, с.18-20.
64. Глуховський В.Д. Грунтосиликатні вироби і конструкції. Київ: Будівельник, 1967. 154 с.
65. Вибрані праці / В.Д.Глуховський. Київ: Будівельник, 1992. 208 с.

66. Кривенко П.В. Синтез в'язущих із заданими властивостями у системі $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: дис. ... д-ра техн. наук : 23.05.23. Київ, 1986. 424 с.
67. Кривенко П.В. Спеціальні шлаколузні цементи : монографія. Київ: Будівельник, 1992. 192 с.
68. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К. Довговічність шлаколузного бетону : монографія. Київ: Будівельник, 1993. 224 с.
69. Глуховський В.Д. Грунтосилікати, їх виготовлення, властивості та використання : дис. ... д-ра техн. наук : 23.05.23. Київ, 1965. 436 с.
70. Шлаколузні бетони на дрібнозернистих заповнювачах : монографія / під ред. В.Д.Глуховського. Київ: Вища школа, 1981. 224 с.
71. Глуховський В.Д., Пахомов В.А. Шлаколузні цементи і бетони : монографія. Київ: Будівельник, 1978. 184 с.
72. Пашков І.О. Грунтосилікатні бетони на основі шлаків. *Будівельні матеріали і конструкції*. 1966, №3, с.5-6.
73. Лузні і лузно-лузномезельні гідравлічні в'язучі і бетони / під ред. проф. Глуховського В.Д. Київ: Вища школа, 1979. 232 с.
74. Ракша В.А. Дослідження впливу хімічного складу шлаків на властивості шлаколузних в'язучих і бетонів : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 1975. 22 с.
75. Гончаров В.В., Іл'їн В.П. Дослідження коефіцієнта фільтрації гідротехнічного грунтосилікатного бетону. *Зб. статей Гідравліка і гідротехніка*. Київ: Техніка, 1969, вип..8, с.44-49.
76. Гончаров Н.Н. Коррозионная стойкость шлакощелочных вяжущих и бетонов в агрессивных средах : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 1984. 20 с.
77. Кривенко П.В. Закономірності формування структури і властивостей цементного каменю шлаколузних в'язучих. *У кн.: Шлаколузні цементи, бетони і конструкції: Тези доповідей II Всесоюзної науково-практичної конференції*. Київ, 1984, с.10-16.

78. Мироненко А.В. Стойкость шлакощелочных бетонов в растворах минеральных солей : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 1985. 22 с.
79. Сикорский О.Н. Исследование коррозионной стойкости мелкозернистых бетонов на шлакощелочных вяжущих для сельского строительства : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 1970. 21 с.
80. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К. Фізико-хімічні основи створення жаростійких шлаколузних в'язучих. *У кн.: Шлаколузні цементи, бетони і конструкції: Тези доповідей II Всесоюзної науково-практичної конференції.* Київ, 1984, с.51-52.
81. А.с. № 730650 (СССР) Сырьевая смесь для жаростойкого бетон / Глуховский В.Д., Демьянова Л.Е., Кривенко Е.К. и др. – опубл. В БИ 1980, №16.
82. А.с. № 998410 (СССР) Огнеупрное вяжущее / Пушкарева Е.К., Глуховский В.Д., Кривенко Е.К., Чиркова В.В. – опубл. В БИ 1983, №7.
83. Гоц В.И. Влияние температурного фактора на процессы структурообразования и свойства шлакощелочных бетонов : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 1982. 22 с.
84. Македон Н.Л. Исследование свойств вяжущих и бетонов на основе гранулированных шлаков и высокощелочной пыли клинкерообжигательных печей : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 1977. 13 с.
85. Гранковський І.Г. Формирование дисперсной структуры минеральных вяжущих систем. *В кн. Шестой Международной конгресс по химии цемента.* М.: Стройиздат, 1976, т.11, кн.2, с.189-191.
86. Von Weizsacker E., Hargroves K., Smith M.H., Desha C., Stasinopoulos P. Factor Five: Transforming the Global Economy Through 80% Improvements in Resource Productivity. London: Earthscan, 2009.
87. Tempest B., Sansui O., Gergely J., Ogunro V., Weggel D. Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete. *In: World of Coal Ash.* 2009. Lexington, KY. CD-ROM Proceedings.

88. Buchwald A., Dombrowski K., Weil M. Evaluation of primary and secondary materials under technical, ecological and economic aspects for the use as raw materials in geopoly-meric binders. *In: Bilek V., Kersner Z. (eds.) 2nd International Symposium on Non-Traditional Cement and Concrete*, Brno. Czech Republic. 2005. P. 32-40.
89. Weil M., Dombrowski K., Buchwald A. Life-cycle analysis of geopolymers. *In: Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (eds.) Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead, Cambridge. 2009. P. 194-212.
90. Weil M., Jeske U., Dombrowski K., Buchwald, A. Sustainable design of geopolymers - evaluation of raw materials by the integration of economic and environmental aspects in the early phases of material development. *In: Takata S., Umeda Y. (eds.) Advances in Life Cycle Engineering for Sustainable Manufacturing Businesses*. Tokyo, Japan. Springer, London, 2007. P. 279-283.
91. McLellan B.C., Williams R.P., Lay J., van Riessen A., Corder G.D. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. *J. Cleaner Prod.* 2011. 19(9-10). P. 1080-1090.
92. Кривенко П. В., Рунова Р. Ф., Саницкий М. А., Руденко И. И. Щелочные цементы: монография. Киев : ООО "Основа", 2015. 448 с.
93. Majid N. The white cement market / Niknam Majid Majid. 2012. URL: <http://www.intercem.com/ftpdocs/doha2012/Majid%20Miknam.pdf>.
94. Дмитриев А. М., Чистяков Г. И. Перспективы развития производства декоративных цементов. *Цемент*, 1977. N3. С. 2.
95. Кривобородов Р.Т. Современный уровень технологии цемента и развитие производства специальных и новых видов цементов. В кн.: *Краткие тезисы докладов на всесоюзном научно-техническом совещании по химии и технологии цемента*. Москва : 1978. С. 25-26.
96. Зубехин А. П., С. П. Голованова, П. В. Кирсанов Белый портландцемент. Ростов-на-Дону : Ростовский гос. ун-т, 2004. 263 с.

97. Боков А. Н., Бутт Ю. М., Дейнека В. К., Огороков С. Д., Юнг В. Н. Технология вяжущих веществ. Москва : Госстройиздат, 1947. 327 с.
98. Теория цемента / под ред. Пашенко А. А. Киев : Будівельник, 1991. 168 с.
99. Штарк Йохен, Вихт Бренд. Цемент и известь / Пер. с нем. – А. Тулаганова. Под ред. П. В. Кривенка. Киев, 2008. 480 с.
100. Грачмян А. Н., Гайджуров П. П., Зубехин А. П., Вэтыч Н. В. Технология белого портландцемента. Москва : Стройиздат, 1970. 72 с.
101. Зубехин А. П. Эффективные способы обжига и отбеливания клинкера при получении декоративных цементов. Москва : ВНИИЭСМ, 1979. 60 с.
102. Зубехин А. П. Разработка теоретических основ и технологии белого портландцемента из сырья с различным содержанием окрашивающих соединений. Новочеркасск, 1981. 504 с.
103. Чистяков Г.И. Влияние условий отбеливания клинкера на декоративные свойства цементов / В кн.: *Шестой международный конгресс по химии цемента*. Москва, 1976. т.3. С. 158-161.
104. Лучинский Г. П. Химия титана. Москва: Химия, 1971. 470 с.
105. Simons P. Y., Dacheille F. The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 . *Acta Crystallographica*. 1976. V.23. №2. P. 334-336.
106. ДСТУ Б В.2.7-257:2011 (ГОСТ 965-89) Портландцементы белые. Технические условия. Київ : НДІБМВ, Будстандарт, 2011.
107. Березина Л. А., Абдулберов З. А. Применение каолина компании IMERYS Minerals в производстве лакокрасочных материалов. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2009. Вып. №1-2. С. 61-65.
108. Левашова Ю. С., Косенко Н. О., Лебедева О. С. Дослідження параметрів мікроклімату приміщень великого скупчення людей. *Науковий вісник будівництва*. Харків, 2019. Т.93. №3. С. 217–221.
109. Петренко Г. С. Современные пигменты и наполнители для лакокрасочной промышленности. *Лакокрасочная промышленность*. 2010. Вып. №9. С. 30–36.

110. Chaouche M, Gao X X, Cyr M, Cotte M and Frouin L. On the origin of the blue/green color of blast-furnace slag-based materials: Sulfur K-edge XANES investigation. *J Am Ceram Soc.* 2017. Vol. 100. P. 1707-16. doi:10.1111/jace.14670.
111. Labrincha, J., Puertas, F., Schroeyers, W., Kovler, K., Pontikes, Y., Nuccetelli, C. et. al. From NORM by-products to building materials. Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction. 2017. 183–252. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102009-8.00007-4>
112. А.с. № 446480 Вяжущее / Сидоченко И.М., Кругляк С.Л., Румына Г.В., Глуховский В.Д., Скурчинская Ж.В. Заявл.15.01.73. – Бюл. изобрет. 1974, № 38.
113. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / под общ. ред. проф. В.Д.Глуховского. Киев : Вища школа, 1979. 232 с.
114. Krivenko P. V., Kovalchuk A. Yu. Management of the decorative properties of alkali cements. *Scientific Bulletin of Construction.* 2019. Vol. 2, No 95. (Kharkiv). P. 280-285.
115. Susan A. Bernal, John L. Provis, Rupert J. Myers, Racktl San Nikolas, Jannie S. J. van Deventer. Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures.* 2015. 48:517-529 DOI 10.1617/s11527-014-0412-6
116. Fernandez-Jimenez A, Garcia-Lodeiro I, Maltseva O, Palomo A Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals. *Journal of the American Ceramic Society.* 2019. 102(1) pp 427-436.
117. Lu, Y., Amer, H., Fazhou, W., Macphee, D. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement, *Applied Catalysis B: Environmental.* 2018. Volume 222, Pages 200-208. ISSN 0926-3373. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>.
118. Janus, M. and Zajac, K. Concretes with Photocatalytic Activity, High Performance Concrete Technology and Applications. *Salih Yilmaz and Hayri*

- Baytan Ozmen, IntechOpen*. 2016. DOI: 10.5772/64779. Available from: <https://www.intechopen.com/books/high-performance-concrete-technology-and-applications/concretes-with-photocatalytic-activity>
119. Shen, S., Burton, M., Jobson, B., Haselbach, L. Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment. *Constr. Build. Mater.* 35. 2012. 874–883.
 120. Kuei, S., Pao, J. H. Properties of Photocatalytic Concrete. *Journal of the Chinese Ceramic Society*. 42(5). 2014. DOI: 10.7521/j.issn.0454-5648.2014.05.04.
 121. Li, Q., Liu, Q., Peng, B., Chai, L., Liu, H. Self-cleaning performance of TiO₂-coating cement materials prepared based on solidification/stabilization of electrolytic manganese residue. *Constr. Build. Mater.* 2016.106, 236–242.
 122. Krivenko P. V., Kovalchuk A. Yu., Ostrovskaja L. M. Studying of possibility of increase of slag-alkali cements whiteness degree. *Collection "Building materials, producters and technical equipment"*. 2011. No 41. (Kyiv, Research Institute of Building Materials and Products). P. 10-14.
 123. Krivenko P., Petropavlyskyy O., Puskar V., Ostrovska L. Decorative alkaline cements. *IV Intern. Symp: Non-Traditional cement & Concrete*. 2011. (Brno). P. 257- 265.
 124. Kryvenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Decorative multi-component Alkali Activated Cements for restoration and finishing works *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, Switzerland. 2014. v.897. P. 45-48 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.897.45 .
 125. Luciano Fernandes de Magalhães, Sâmara França, Michelly dos Santos Oliveira, Ricardo André Fiorotti Peixoto, Sofia Araújo Lima Bessa, Augusto Cesar da Silva Bezerra Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol.274(335):123260 DOI:10.1016/j.jclepro.2020.123260.
 126. José Lucas Barros Galvão, Humberto Dias Andrade, Guilherme Brigolini, Ricardo André Fiorotti Peixoto, Julia Castro Mendes Reuse of iron ore tailings

- from tailings dams as pigment for sustainable paints. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol.200, P. 412-422, DOI:10.1016/j.jclepro.2018.07.313.
127. Wanna Fontes, Giovanni Gonçalves Fontes, Ellen Cristine Pinto Costa, Julia Castro Mendes, Guilherme Brigolini, Ricardo André Fiorotti Peixoto Iron ore tailings in the production of cement tiles: a value analysis on building sustainability. *Ambiente Construído*. 2018. Vol. 18(4):395-412. DOI:10.1590/s1678-86212018000400312
128. Mansour Ghalehnovi, Naeim Roshan, Erfan Hakak, Elyas Asadi Shamsabadi, Jorge de Brito Effect of red mud (bauxite residue) as cement replacement on the properties of self-compacting concrete incorporating various fillers. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 240 : 118213. DOI: [10.1016/j.jclepro.2019.118213](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118213)
129. Rashad A.M., Morsi W.M., Khafaga S.A. Effect of limestone powder on mechanical strength, durability and drying shrinkage of alkali-activated slag pastes. *Innov. Infrastruct. Solut.* 6. 2021. Vol.127. <https://doi.org/10.1007/s41062-021-00496-y>.
130. Borziak O. S., Plugin A. A., Chepurna S. M., Zavalniy O. V., Dudin O. A. The effect of added finely dispersed calcite on the corrosion resistance of cement compositions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol.708. 012080 doi:10.1088/1757-899X/708/1/012080.
131. Chepurna S., Borziak O., Zubenko S. Concretes, Modified by the Addition of High-Diffused Chalk, for Small Architectural Forms. *MSF*. 2019. Vol.968 : 82-88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.82>.
132. Говоров А.А. Процеси гідротермального твердіння шлакових дисперсій. Київ: Наукова думка, 1976. 80 с.
133. J.J. Chang A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research*. 2003. Vol.33, pp. 1005-1011. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01096-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01096-7).
134. Pacheco-Torgal F., Barroso de Aguirre J., Ding Y., TahriW., Baklouti S. Performance of alkali activated mortars for the repair and strengthening of OPC

- concretes : Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. Edited by Pacheco-Torgal et al, Elsevier. 2015. pp. 627-642
135. Krivenko P., Petropavlovsky O., Petranek V., Pushkar V., Vozniuk G. High strength alkali activated slag cements with controlled setting times and early strength gain. *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1100, pp. 44-49. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1100.44>.
136. Krivenko P., Petropavlovskii O., Pushkar V. Methods of regulation of the properties of alkali slag cements and concretes based on the liquid-glass. *Proceedings of 18th Ibausil Internationale Baustofftagung*, Weimar, Tagungsbericht. Band 2. 2012. pp. 1-1178-1-1185.
137. Krivenko Pavel., Petropavlovskiy Oleh, Rudenko Igor, Lakusta Sergei Control of early age cracking in early-strength concrete based on alkali-activated slag cement. *2nd International RILEM/COST Conference on Early Age Cracking and Serviceability in Cement-based Materials and Structures - EAC212-14*, ULB-VUB, Brussels, Belgium September. 2017. Volume 2. <https://www.researchgate.net/publication/320306250>.
138. Kudina E.F., Pechersky G.G., Ermolovich O.A. Study on the process of gel formation in the "water glass–acrylamide" systems. *J. Plasticheskie massy (Plastic Masses)*, 2012; v.1, pp. 27-29.
139. Статюха Г.А. Телицына Н.Е., Суруп И.В. Оптимизация гранулометрического состава наполнителей для сухих строительных смесей. *Химические технологии и экология. Вестник ЧДТУ*. 2008. № 4. С. 57–61.
140. Зозуля П.В. Штукатурные материалы: традиции и современность. *Докл. конф. Baltimix-2006*. URL: <http://rudocs.exdat.com/docs/index-215924.html> (дата звернення: 15.12.2024).
141. Дорошенко В.С. Оптимизация гранулометрического состава сухих сыпучих формовочных смесей. *Литье и металлургия*. 2(75). 2014. С.15-18.
142. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Кочевих М. О. Заповнювачі для бетону : підручник. Київ: ФАДА ЛТД, 2001. 399 с.

143. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Барановський В.Б. та ін. Будівельне матеріалознавство : підручник. Київ: Видавництво "Ліра-К", 2012. 624 с.
144. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов : учебное пособие. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
145. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Огарков Б.Л. Численные методы решения строительного-технологических задач на ЭВМ : учебник. Киев: Вища школа, 1989. 328 с.
146. Shi C., Day R.L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*. 25 (6), pp.1333-1346. 1995. doi: 10.1016/0008-8846(95)00126-W.
147. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие. М.: Высшая школа, 1984. 335 с.
148. Barrer, B. Hydrothermal Chemistry of Zeolites; World: Moscow, 1985.
149. Krivenko, P.; Mokhort, M. Process of Physico-Chemical Structure Formation in Modified Geocements. International Conference Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization; Praha. 2007. pp 379–396.
150. Brek, D. Zeolite Molecular Sieves; World: Moscow, 1976.
151. Chehov A.P. *Spravochnik po betonam i rastvoram* / Sergeev A.M., Dibrov G.D. // Kiev: Budivel'nik, 1983. 214 p.
152. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів : навчальний посібник. – Ніжин: ТОВ "Аспект-Поліграфія". 2010. 228 с.
153. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы : учебно-справочное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс. 2007. 221 с.
154. Никифоров А.П. Тяжелые бетоны на шлакосодержащих вяжущих с комплексными модификаторами : монография. Днепропетровск: "Пороги", 1996. 232 с.
155. Ушеров-Маршак О.В. Калориметрія цементу и бетону : Вибрані праці / Відп. ред. Сопов В.П. Харків: Факт, 2002. 183 с. ISBN 966-637-066-2.
156. Мчедлов-Петросян О.П., Урженко А.М. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов. М: Стройиздат; 1984.

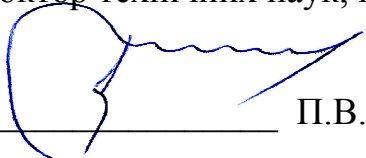
157. Кривенко П.В. Пластифіковані бетони і розчини на основі цементів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: монографія / Рунова Р.Ф., Руденко І.І. // Київ: Видавництво "Ліра-К", 2022. 364 с.
158. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 395 с.
159. Kovalchuk O. Yu. Research of carbonization of alkaline concretes *Collection "Building materials, products and sanitary ware"*. 2014. No 52 (Kyiv, Research Institute of Building Materials and Products). P. 19-24.
160. Водно-дисперсійні фарби: товарознавча оцінка : монографія / Т. А. Караваєв. Київ: Київський нац. торг.-екон. ун-т, 2015. 288 с.
161. Kovalchuk O, Grabovchak V and Govdun Y Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions. *Matec Web Conferences*. 2018. 230 03007. DOI:[10.1051/matecconf/201823003007](https://doi.org/10.1051/matecconf/201823003007) .
162. Kropyvnytska T, Semeniv R, Kotiv R, Kaminskyy A, Hots V Studying the effect of nanoliquids on the operational properties of brick building structures *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. 5/6 (95) 27–32. DOI:[10.15587/1729-4061.2018.145246](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.145246) .
163. Lutskin Y, Shynkevych O, Myronenko I, Zakabluk S, Surkov O The influence of the content on structure and properties of geopolymers composites on silicate matrix. *Matec Web Conferences*. 230 03011. 2018. DOI:[10.1051/matecconf/201823003011](https://doi.org/10.1051/matecconf/201823003011) .
164. Huang W, Kazemi-Kamyab H, Sun W and Scrivener K Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC). *Cement and Concrete Composites*. 2017. 77 86-101.
165. Li Leo G and Kwan Albert K H Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete *Cement and Concrete Composites*. 2015. 60 17–24.
166. Marushchak U, Sanytsky M, Sydor N and Braichenko S Research of impact resistance of nanomodified fiberreinforced concrete MATEC. *Web of Conferences*. 2018. 230 03012.

167. Smirnova O M, Belentsov Y A and Kharitonov A M Influence of polyolefin fibers on the strength and deformability properties of road pavement concrete. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*. 2019. 6(4) 407-417.
168. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. С.98. URL: <https://www.chem21.info/info/72743/> (дата звернення: 15.12.2024).
169. Глуховский В.Д., Письменная А.Ю., Румына Г.В. Использование красного шлама для получения шлакощелочного декоративного вяжущего. *Строительные материалы, изделия и санитарная техника*. 1981. № 4. С. 35-36.
170. Очеретный В.П., Ковальский В.П., Машницкий М.П. Комплексная активная минеральная добавка на основе отходов промышленности // *Сборник научных трудов по материалам IV международной научно-практической Интернет-конференции "Состояние современной строительной науки. 2006"*. Полтава : Полтавский ЦНТЭИ, 2006. С. 116-121.
171. Ahmed M, El Hadi KM, Hasan MA, Mallick J, Ahmed A. Evaluating the co-relationship between con-crete flexural tensile strength and compressive strength. *International Journal of Structural Engineering*. 2014; 5[2]: 115–131. <https://doi.org/10.1504/IJSTRUCTE.2014.060902>
172. Mai Zhang, Franco Zunino, Lu Yang, Fazhou Wang, Karen Scrivener Understanding the negative effects of alkalis on long-term strength of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. Volume 174, 2023; 107348 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107348>
173. Prof. Pavlo V. Kryvenko, Prof. Ana Pilar Valerga-Puerta, Prof. Jose Luis Rivera-Armenta and Dr. Antonio Vinci *Ballistic Protection*. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. 2025. 472 p. DOI: <https://doi.org/10.4028/b-6G91y5>.
174. Aydın S, Baradan B. Engineering properties of reactive powder concrete without Portland cement. *ACI Materials Journal*. 2013; 110(6): 619-627.

175. Oystein E.K. Jacobsen, Martin Kristoffersen, Sumita Dey, Tore Borvik Sustainable shielding: Ballistic performance of low-carbon concrete. *Construction and Building Materials* 415. 2024; 135103. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135103>.
176. Чернявський В.А. Адаптація бетону : монографія. Дніпропетровськ: Нова Ідеологія, 2002. 115 с.
177. Elgolli, M.O., Kammoun, Z., Trabelsi, A. *et al.* Effect of dune sand on concrete mechanical strength and ballistic resistance. *Innov. Infrastruct. Solut.* 9, 220. 2024; <https://doi.org/10.1007/s41062-024-01531-4>.
178. G. Murali Recent research in mechanical properties of geopolymer-based ultra-high-performance concrete: A review. *Defence Technology*. Volume 32, 2024; pp. 67-88. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.07.003> .
179. Zhang M.H., Tam C.T., Leow M.P. Effect of water-to-cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete. *Cement and Concrete Research*. 2003. Vol. 33, P. 1687–1694.
180. Tazawa E. Miyazawa S. Autogenous shrinkage of concrete and its importance in concrete technology. *Creep and Shrinkage of Concrete, Proceedings of the 5th International RILEM Symposium, E & FN Spon*, London. 1993. P.159-168.
181. Aitcin P.C. Autogenous Shrinkage Measurement. *Autogenous Shrinkage of Concrete, edited by Eiichi Tazawa*. London, UK. 1999. P. 257–267.
182. D. Saje, B. Bandelj, J. Sustersic, J. Lopatic, F. Saje, Autogenous and drying shrinkage of fibre reinforced high-performance concrete, *J. Adv. Concr. Technol.* 10 (2012) 59 – 73, <https://doi.org/10.3151/jact.10.59>.

УЗГОДЖЕНО

Директор Державного науково-дослідного інститут в'язучих речовин та матеріалів при КНУБА, доктор технічних наук, професор


_____ П.В.Кривенко

" 27 " листопада 2025 р.

ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор з наукової та інноваційної роботи Київського національного університету будівництва і архітектури, кандидат технічних наук, професор


_____ Ковальчук О.Ю.

" 27 " листопада 2025 р.

ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

щодо виробництва і експлуатації реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих цементів для захисту об'єктів критичної інфраструктури

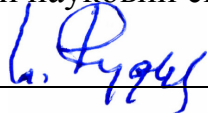
Уведені вперше

Дата надання чинності 01.01.2026

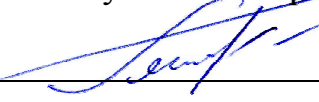
Без обмеження терміну чинності

РОЗРОБЛЕНО


Головний науковий співробітник НДІВМ


_____ РУДЕНКО Ігор

Старший науковий співробітник НДІВМ КНУБА


_____ ГЕЛЕВЕРА Олександр

Аспірант кафедри ТБВКВ КНУБА


_____ РАЗСАМАКІН Андрій

" ___ " _____ 2025 р.

ЗМІСТ

1.	Назва та сфера застосування	3
2.	Загальні положення	3
3.	Характеристика продукції	4
4.	Характеристика вихідної сировини	4
5.	Опис технологічного процесу	6
5.1.	Цементуюча матриця	6
5.2.	Приймання і зберігання вихідних сировинних компонентів	7
5.3.	Базові склади реакційно-порошкових бетонів та їх основні технологічні та фізико-механічні характеристики	7
5.4.	Технологія приготування бетонної суміші реактивно-порошкових бетонів	9
6.	Карта контролю ведення технологічного процесу	9
7.	Карта контролю якості готової продукції	11
8.	Нормативні посилання	12
9.	Охорона навколишнього середовища	14
10.	Основні правила безпеки технологічного процесу	14
	Додаток А. Коригування модуля розчинного силікату натрію	16
	Додаток Б. Методика підбору складу піщаних бетонів на основі лужно-активованих цементів, у тому числі реакційно-порошкових бетонів (РПБ) і бетонів для 3D-формування	18

1. НАЗВА, СФЕРА ВИКОРИСТАННЯ І ЕКСПЛУАТАЦІЇ

- 1.1. Ці технічні рекомендації поширюються на реакційно-порошкові бетони (РПБ) підвищеної ефективності на основі лужно-активованих цементів.
- 1.2. Використання реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих цементів передбачене для зведення сталих і високостійких захисних конструкцій, збереження яких визначає безпеку і обороноздатність, зокрема: військові укриття та фортифікаційні споруди; сховища для боєприпасів та стратегічних матеріалів; об'єкти атомної та енергетичної безпеки; інженерні споруди подвійного призначення (захист цивільного населення і військових) тощо. Цільовими групами, які є потенційними споживачами РПБ, є оборонний сектор, енергетика та критична інфраструктура, будівельні компанії й виробники цементних матеріалів, а також наукові установи та міжнародні безпекові структури.
- 1.3. Лужні реакційно-порошкові бетони можуть бути виготовлені як з товарних бетонних сумішей, так і з сухих будівельних сумішей.

2. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 2.1. Дані технологічні рекомендації можуть бути використані як тимчасова технологічна карта для процесу налаштування і освоєння промислового впровадження реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих цементів для захисту об'єктів критичної інфраструктури і їх експлуатації.
- 2.2. В'язучою алюмосилікатною основою реакційно-порошкових бетонів є шлакопортландцементи із вмістом у шлаковій суміші портландцементу М500 або клінкеру у межах 5...45% мас. з питомою поверхнею не менше 4200 см²/г за приладом Блейна.
- 2.3. В якості лужного компонента для активації в'язучої алюмосилікатної складової використовується метасилікат натрію пентагідрат ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) у вигляді негігроскопічного порошку у кількості 10% мас. або у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/мл, а також високомодульне розчинне натрієве скло з $M_c = 2,5 \dots 2,6$ і густиною розчину 1,3 г/мл.
- 2.4. За необхідності для управління строками тужавлення сумішей на основі метасилікату натрію може використовуватися ЛСТМ (лігносульфонат натрію технічний модифікований) з $pH \geq 9$ у кількості: 0...2% мас. при використанні метасилікату натрію у вигляді порошку і 2...4% мас. – при використанні метасилікату натрію у вигляді розчину з $\rho = 1,24$ г/мл.
- 2.5. Для сумішей на основі високомодульного розчинного натрієвого скла з $M_c = 2,5 \dots 2,6$ для регулювання термінів тужавлення використовується

тринаїтрійфосфат ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$), який попередньо розчиняється у високомодульному склі у кількості 12% від маси скла, після чого густина розчину підвищується з 1,3 до 1,35 г/мл.

- 2.6. Технологічні рекомендації розроблені виходячи з вимог технічного завдання і запланованих робіт науково-дослідної роботи 2ДБ-2023 "Розробка реакційно-порошкових бетонів підвищеної ефективності на основі лужно-активованих цементів для захисту об'єктів критичної інфраструктури".
- 2.7. Розробник технологічних рекомендацій по отриманню реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих цементів – Науково-дослідний інститут в'язучих речовин та матеріалів (НДІВМ) ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва та архітектури (КНУБА).

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ

- 3.1. Базові склади лужно-активованих цементних композицій, склади реакційно-порошкових бетонів на їх основі і параметри ведення технологічного процесу розраховані на отримання дрібнозернистих піщаних бетонів класу С80/95 з високою кінетикою ранньої міцності, високою ударною міцністю і тріщиностійкістю, зниженими власними деформаціями усадки.
- 3.2. Реакційно-порошкові бетони на основі лужно-активованих цементів можуть тверднути у воді, нормальних та природних умовах, а також при тепловологій обробці.
- 3.3. Лужно-активовані цементні композиції та склади реакційно-порошкових бетонів на їх основі характеризуються екологічною безпекою і відносяться до класу нетоксичних та негорючих матеріалів.

4. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ

- 4.1. Сировинні матеріали, що застосовуються для виробництва реакційно-порошкових бетонів повинні відповідати характеристикам, встановленим цими технологічними рекомендаціями та відповідати вимогам державних стандартів або технічним умовам на ці матеріали.
- 4.2. Основні вимоги до сировинних матеріалів представлені у [Таблиці 1](#).

Таблиця 1 – Сировинні матеріали та основні вимоги до них

№ з/п	Сировина	НТД	Можливі постачальники	Додаткові технічні вимоги
1	Шлак доменний гранульований	ДСТУ Б В.2.7-261:2011 Шлаки доменні та електротермофосфорні гранульовані для виробництва цементів. Технічні умови	ПАТ "Дніпровський меткомбінат" (Дніпродзержинськ, нині Каменське). ТОВ "Криворізький металургійний завод".	Вміст склофази – не менше 66,7%; вологість – $\leq 14,5$ мас.%; фракції – 0...5 мм, $M_o = 1,18...1,24$. Питома поверхня меленого шлаку не нижче $4200 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном)
2	Портландцемент М500 (СЕМ І 42,5 N)	ДСТУ Б В.2.7-112-2002 Цементи. Загальні технічні умови. ДСТУ Б EN 197-1:2015 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2011, IDT)	– Івано-Франківський цемент; – Криворізький цементний завод; – Подільський цемент; – ЮГ-Цемент; – Волинь-Цемент; – Одеський цементний завод; – Миколаївцемент; – Кам'янський цементний завод; – Балцем;	Питома поверхня меленого шлаку не нижче $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном)
3	Кальцит CaCO_3	CAS 471-34-1	ТМ Екокарбо, м. Одеса, вул. академіка Вільямса, 86. ТОВ Новохім, м.Харків, вул. Автогенна, 12.	Дисперсність 8...10 мкм
4	Натрію метасилікат пентагідрат, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CAS 497-19-8, CAS 10213-79-3, UNO Nr 3253	Прайхім, Харків, пр. Героїв Харкова, 119а, Україна. ТОВ Укрхімсірована, Харків, вул.Ізмайлівська, 11, Україна. Хімпостачання, Харків, вул. Лодзинська, 7, Україна	Кристалічний порошок або гранули 0,1...1мм білого кольору. Допускається сіруватий відтінок.
5	NaOH	ДСТУ ISO 979-2001, CAS 1310-73-2	Агрозахист, м. Дніпро, вул.Столетова, 20, Україна. ТОВ Антикор Промполімер, Київ, вул. Зрошувальна, 15.	

№ з/п	Сировина	НТД	Можливі постачальники	Додаткові технічні вимоги
6	Скло високомодульне натрієве	ДСТУ 13078-81. CAS 1344-09-8. CAS 6834-92-0.	ПРАТ "Завод скловиробів", Київ, вул. Машинобудівна, 42. ТОВ Антикор Промполі- мер, Київ, вул. Зрошувальна, 15.	
7	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	CAS 10101-89-0.	Ltd Huber Cheezheng Energy Development Co (Китай), selestept@cheezhenggroup.com Клебріг, м. Рівне, провул. Робітничий, 3. Realab LLC, м. Київ, пр-т Вернадського, 38а.	
8	Лігносульфонат натрію техніч- ний модифіко- ваний $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$	CAS 8061-51-6.	Виробництво "Borrespers" (Норвегія), ТОВ "ЛВР Україна", м. Волочиськ, вул. Привокзальна, 61, Україна.	Концентрат з $\rho = 1,25$, $K = 45\%$ або порошок кори- чневого кольору. $pH \geq 9$.
9	Пісок річковий кварцовий дніп- ровський дріб- ний	ДСТУ Б В.2.7-32-95 Будівельні матеріали. Пісок щільний при- родний для будівель- них матеріалів, виро- бів, конструкцій і ро- біт. Технічні умови. ДСТУ Б В.2.7- 232:2010 Пісок буді- вельний. Методи ви- пробовувань.	Київбудсервіс, м.Київ, вул. Регенераторна, 4. Киевстрой, Софіївська Бо- рщагівка, вул.Горького, 5в. ТОВ "Сердюк Індикатив", Київ, вул. Глибочицька, 40, оф.12.	$M_k = 1,12 \dots 1,16$

5. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

5.1. В якості цементуючої матриці для реакційно-порошкових бетонів вико-
ристовуються лужно-активовані в'язучі, виготовлені:

- на основі метасилікату натрію (система 1);
- на основі розчинного високомодульного скла (система 2).

Система 1 розглядалася з точки зору використання метасилікату натрію, як
лужного компоненту, у двох агрегатних станах:

- у вигляді **дисперсного порошку** у кількості 10% мас. у складі в'язучо-
го з отриманням однокомпонентного продукту, який замішується во-
дою;
- у вигляді **водного розчину** з $\rho = 1,24$ г/мл, яким і виконується замішу-
вання.

Система 2 передбачає використання в якості лужного компонента високомодульного розчинного натрієвого скла з $M_c = 2,5 \dots 2,6$ і $\rho = 1,3$ г/мл, в якому розчинено $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ у кількості 12% мас. За необхідності силікатний модуль M_c може бути відкоригований введенням у розчинне скло розрахункової кількості $NaOH$ (див. [Додаток А](#)).

В якості алюмосилікатної складової цементуючої матриці використовується суміш меленого шлаку і портландцементу із вмістом в ній портландцементу 5...45% (безгіпсовий шлакопортландцемент).

Технологічний процес виготовлення реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів у загальному вигляді передбачає дозування і змішування усіх інгредієнтів суміші за рецептурою і замішування суміші водою при використанні лужного компонента у вигляді порошку. Або замішування бетонної суміші водним розчином лужного компонента при використанні його у вигляді розчину заданої концентрації.

Залежно від призначення, реакційно-порошкові бетони можуть використовуватися для виготовлення виробів за вібраційною, екструзійною або 3D технологією.

5.2. Приймання і зберігання вихідних сировинних компонентів

5.2.1. Портландцемент і мелений доменний гранульований шлак доставляються залізничним або автомобільним транспортом і зберігаються у закритих складах силосного типу.

5.2.2. Лужні компоненти і добавки доставляються у мішках (метасилікат натрію пентагідрат, тринатрійфосфат, ЛСТМ, кальцит) і у ємностях (високомодульне розчинне скло). Умови зберігання повинні виключати їх зволоження і пошкодження тари (ємностей).

5.2.3. Пісок доставляється залізничним або автомобільним транспортом і зберігаються у закритих складах.

5.2.4. При транспортуванні, зберіганні і дозуванні сировинних матеріалів не допускати попадання в них сторонніх речовин, не передбачених рецептурою.

5.3. Базові склади реакційно-порошкових бетонів та їх основні технологічні та фізико-механічні характеристики

Базові рецептури РПБ при використанні метасилікату натрію та їх основні характеристики представлено у [Таблиці 2](#).

Таблиця 2 – РПБ на основі метасилікату натрію

№ з/п	Склад в'язучого, %		Співвідношення "в'язуче: пісок" за масою	Спосіб введення лужного компонента $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		ЛСТМ %	В/В Р/В	Строки початку тужавлення год.-хв.	Міцність на стиск, МПа, через діб		
	шлак	п/цемент		порошок	розчин				1	28	360
1	95	5	1 : 1	порошок	–	–	0,218	1–40	40,0	91,8	128,3
2				–	розчин	4	0,240	1–00	52,3	108,7	141,4
3	75	25		порошок	–	–	0,225	0–55	42,1	89,0	118,0
4				–	розчин	4	0,245	0–49	54,0	105,0	133,0
5	55	45		порошок	–	2	0,235	0–42	44,0	87,1	111,3
6				–	розчин	4	0,250	0–38	56,0	102,4	124,8

Примітки:

1. В/В – водо-в'язуче відношення.
2. Р/В – розчино-в'язуче відношення.
3. Добавка ЛСТМ – з розрахунку на суху речовину.
4. Присутність та кількість ЛСТМ вводиться виходячи з забезпечення технологічно прийнятних строків тужавлення.

Базові рецептури РПБ при використанні розчинного скла та їх основні характеристики представлено у Табл. 3.

Таблиця 3 – РПБ на основі розчинного натрієвого скла

№ з/п	Мс	Кількість портланд-цементу у суміші, %	Співвідношення "в'язуче: пісок" за масою	Р/В	Строки початку тужавлення год.-хв.	Міцність на стиск, МПа, через			
						3 години	1 добу	28 діб	360 діб
1	3	45	1 : 1	0,255	0–35	26,9	45,7	96,6	109,5
2	3	5		0,245	0–46	24,1	40,0	119,3	134,1
3	2	45		0,240	0–25	21,1	36,2	77,7	88,2
4	2	5		0,230	0–34	19,0	32,1	91,1	102,9
5	3	25		0,250	0–41	25,5	40,9	108,1	121,7
6	2	25		0,235	0–30	20,1	32,0	84,5	95,7
7	2,5	45		0,245	0–31	28,0	45,4	111,9	125,8
8	2,5	5		0,236	0–40	25,6	40,7	129,8	144,6
9	2,5	25		0,240	0–36	26,8	40,8	121,0	136,1

Примітки:

1. Склади №№ 7-9 з оптимальним силікатним модулем $M_c = 2,5$.
2. Використовується розчинне скло з добавкою до нього 12% мас. тринатрійфосфату.
3. Р/В – розчинно-в'язуче відношення.

За необхідності можливе додаткове збільшення строків тужавлення за рахунок використання комплексної добавки "ТНФ + гліцерин" із співвідношенням 3:1 відповідно, що дозволяє розширити строки початку тужавлення до 60...90 хвилин.

Усі склади, представлені у Табл.2 і Табл.3 мають $R_{ст.}/R_{зг.} = 5,3 \dots 5,9$, що вказує на їх високу тріщиностійкість; високу ударну міцність (ударну в'язкість) – 3355...4315 кДж/м³; морозостійкість $\geq F300$, що у сукупності гарантує високі захисні балістичні властивості таких бетонів та їх довговічність.

Методика розрахунку складу реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів представлена у Додатку Б.

5.4. Технологія приготування бетонної суміші реактивно-порошкових бетонів

Залежно від агрегатного стану лужного компонента (порошок, розчин) запропоновано наступні технології приготування бетонної суміші.

1. При використанні лужного компонента у вигляді порошку:

- завантаження усіх сухих компонентів (пісок, шлакопортландцемент, лужний компонент у вигляді порошку, добавки) і ретельне перемішування протягом 1...1,5 хв. зі швидкістю 120...140 об/хв.;
- поступове додавання необхідної кількості води за рецептурою і ретельне перемішування протягом 2...4 хв. зі швидкістю 120...140 об/хв. (суміш, по мірі розчинення порошку лужного компонента у воді, буде набувати все більш пластичного стану); якщо обладнання дозволяє, то після 1...2 хв. перемішування на низькій швидкості 120...140 об/хв. перейти на швидкість 250...280 об/хв. і перемішувати ще 1,5...2 хв.;
- формування виробів.

2. При використанні лужного компонента у вигляді водного розчину заданої густини:

- завантаження сухих компонентів (пісок, шлакопортландцемент, добавки) і ретельне перемішування протягом 1...1,5 хв.;
- додавання необхідної кількості розчину за рецептурою і ретельне перемішування протягом 2...4 хв. зі швидкістю 120...140 об/хв.; якщо обладнання дозволяє, то після 1...2 хв. перемішування на низькій швидкості 120...140 об/хв. перейти на швидкість 250...280 об/хв. і перемішувати ще 1,5...2 хв.;
- формування виробів.

6. КАРТА КОНТРОЛЮ ВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

№ п/п	Основні технологічні операції	Основне технологічне обладнання та споруди	Технологічні процеси і вимоги до них
1	Прийом сировинних компонентів.	Автотранспорт, залізничний транспорт, закритий склад шлаку і портландцементу, транспортуючий пристрій шлаку і цементу в склади силосного типу (пневмотранспорт, закриті шнеки), складські приміщення зберігання лужного компонента, лігносуль-	Підсушка и розмороження піску вбудованими тепловими реєстрами. Не допускається змішування шлаку з будь-яким видом в'язучих речовин при зберіганні та транспортуванні. Пластифікатор та лужний компонент зберігають

№ п/п	Основні технологічні операції	Основне технологічне обладнання та споруди	Технологічні процеси і вимоги до них
		фонату натрію, добавок, транспортні засоби розвантаження та подачі лужного компонента та додавання лужного компонента. Закритий склад піску, засоби транспортування піску на склад і до бетонозмішувального цеху (вузла).	на складі в умовах, що не допускають їх зволоження та комкування, розчинне скло та добавки у вигляді розчинів зберігають у бочках у приміщенні, що не допускає їх замерзання.
3	Проміжне зберігання меленого шлаку, цементу, піску та їх транспортування до змішувача.	Транспортуючі і живлячі пристрої шлаку, цементу та піску у приймальні бункери змішувального відділення.	Проміжне зберігання шлаку, цементу та піску не допускає його зволоження і потрапляння в нього інших матеріалів, контроль точності дозування при подачі у змішувач.
3	Подача лужного компонента у вигляді порошку та лігносульфонату натрію у видатковій бункері силосного або іншого типу у змішувальне відділення.	Механізована машина для розпакування та транспортувальні пристрої, що запобігають пиленню. При зберіганні зволоження матеріалів не допускається.	Контроль процесу подачі лужного компонента та добавки у видатковій бункері. Контроль вологості матеріалів. Лужний компонент і лігносульфонат натрію у мішках подаються зі складу до відповідних проміжних приймальних бункерів змішувального відділення внутрішньозаводським автотранспортом або електрокаром. Завантаження в приймальні бункери здійснюється вручну або механізованим способом, що запобігає просипання і пилення.
4	Подача лужного компонента і лігносульфонату натрію у вигляді розчину у видатковій ємності у змішувальне відділення.	Вузли приготування водних розчинів лужних компонентів і добавок робочої концентрації.	Контроль дозування та концентрації розчинів.
5	Подача піску до бункеру змішувального відділення.	Транспортер стрічковий зі складу піску.	Контроль наповнення бункеру, контроль вологості піску. Вологість піску не більше 5%.
6	Дозування компонентів реакційно-порошкового бетону.	Вагові дозатори.	Точність дозування складових: $\pm 1,5\%$ для шлаку, цементу та лужного компонента, $\pm 3\%$ для лігносульфонату натрію та піску.
7	Приготування бетонної суміші.	Змішувач примусового змішування планетарного типу з регулюванням швидкості перемішування.	Перша швидкість перемішування – 120...140 об/хв., друга швидкість – 250...280 об/хв.

№ п/п	Основні технологічні операції	Основне технологічне обладнання та споруди	Технологічні процеси і вимоги до них
8	Подача до формувального обладнання.	Бетоно-роздавальний бункер.	
9	Виготовлення виробів.	Залежить від типу і технології виготовлення виробу.	

7. КАРТА КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

№ з/п	Найменування компонента або технологічної операції	Контрольовані параметри		Періодичність контролю. Місце і спосіб відбору проб	Методика випробувань або порівняння паспортних даних з вимогами НТД	Засоби виміру
		найменування	оптимальне значення			
1	Шлак мелений	Хімічний склад. Вміст склофази. Питома поверхня.	ДСТУ Б В.2.7-202:2009. Не менше 66,7%. $\geq 4200 \text{ см}^2/\text{г}$	1 раз на місяць. 1 раз на місяць. Кожну нову партію.	ДСТУ Б В.2.7-202:2009. Склофаза – EN 15167-1:2006. Прилад Блейна.	Устаткування, вказане в НТД.
2	Портландцемент М500 СЕМ І 42,5 N	Питома поверхня. Залишок на ситі 008	$\geq 3000 \text{ см}^2/\text{г}$. $\leq 4,0\%$.	Кожну нову партію.	ДСТУ Б В.2.7-188:2009.	Прилад Блейна. Сито 008.
3	Лужний компонент (метасиликат натрію пентагідрат, розчинне скло високомодульне)	Наявність паспорта чи сертифіката якості.	Комкування та зволоження для порошку не допускаються.	Кожну партію від постачальника на час вступу складу, але з рідше 1 раз на місяць.	Відповідність характеристик у паспорті партії або у сертифікаті вимогам НТД.	Муфельні печі, аналітичні ваги, посуд лабораторний згідно методик випробувань.
4	NaOH	Наявність паспорта чи сертифіката якості.	Зволоження не допускаються.	Кожну партію від постачальника на час вступу складу, але з рідше 1 раз на місяць.	Відповідність характеристик у паспорті партії або у сертифікаті вимогам НТД.	Муфельні печі, аналітичні ваги, посуд лабораторний згідно методик випробувань.
5	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	Наявність паспорта чи сертифіката якості.	Зволоження не допускаються.	Кожну партію від постачальника на час вступу складу, але з рідше 1 раз на місяць.	Відповідність характеристик у паспорті партії або у сертифікаті вимогам НТД.	Муфельні печі, аналітичні ваги, посуд лабораторний згідно методик випробувань.

№ з/п	Найменування компонента або технологічної операції	Контрольовані параметри		Періодичність контролю. Місце і спосіб відбору проб	Методика випробувань або порівняння паспортних даних з вимогами НТД	Засоби виміру
		найменування	оптимальне значення			
6	Лігносульфонат натрію технічний модифікований $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$	Наявність паспорта чи сертифіката якості.	Комкування та зволоження для порошку не допускаються.	Кожну партію від постачальника на час вступу складу, але з рідше 1 раз на місяць.	Відповідність характеристик у паспорті партії або у сертифікаті вимогам НТД.	Муфельні печі, аналітичні ваги, посуд лабораторний згідно методик випробувань.
7	Пісок річковий кварцовий дніпровський дрібний	Наявність паспорта чи сертифіката якості. Присутність глинистих та мулистих частинок. Мк.	$\leq 3\%$. $M_k=1,12-1,16$	Кожну партію від постачальника на час вступу складу	Відповідність характеристик у паспорті партії або у сертифікаті вимогам НТД.	Обладнання згідно методик випробувань НТД.
8	Дозування компонентів при приготуванні бетонної суміші.	Точність дозування цементу, шлаку, лужного компонента, піску та добавок	Точність дозування складових: $\pm 1,5\%$ для шлаку, цементу та лужного компонента, $\pm 3\%$ для лігносульфонату натрію та піску.	2 рази на зміну. Після дозатора або живильника.	—	Пробовідбірники для добавок і лужного компонента при вивантаженні у змішувач.
9	Перемішування компонентів. Приготування бетонної суміші.	Час змішування, однорідність готового продукту.	Однорідна суміш із заданими технологічними параметрами	Однорідність за коефіцієнтом варіації ($V \leq 16\%$).	ДСТУ Б В.2.7-114-2002 Суміші бетонні. Методи випробувань	Обладнання згідно методик випробувань НТД.
10	Виготовлення виробів.	Залежить від типу і технології виготовлення виробу.	—	—	—	—

8. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У рекомендаціях наведено посилання на такі нормативні документи:

1. ДСТУ Б В.2.7-202:2009 Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу.
2. ДСТУ Б В.2.7-261:2011 Шлаки доменні та електротермофосфорні гранульовані для виробництва цементів. Технічні умови.
3. ДСТУ Б В.2.7-112-2002 Цементи. Загальні технічні умови.
4. ДСТУ Б EN 197-1:2015 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2011, IDT)
5. ДСТУ ISO 979-2001 Натрію гідроксид технічний. Метод визначення лужності".
6. ДСТУ 13078-81. Скло високомодульне натрієве.
7. ДСТУ Б В.2.7-32-95 Будівельні матеріали. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови.
8. ДСТУ Б В.2.7-232:2010 Пісок будівельний. Методи випробовувань.
9. ДСТУ Б В.2.7-188:2009 "Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення тонкості помелу".
10. ДСТУ EN 196-6:2019 Методи випробування цементу. Частина 6. визначення тонкості помелу цементу.
11. ДСТУ Б В.2.7-114-2002 Суміші бетонні. Методи випробувань
12. ДСТУ Б В.2.7-181:2009 Цементи лужні. Технічні умови.
13. ДСТУ Б В.2.7-185:2009 Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміну об'єму.
14. ДСТУ Б В.2.7-302:2014 Шлак доменний гранульований для цементів, бетонів і будівельних розчинів. Технічні умови та оцінка відповідності (EN 15167-1:2006, NEQ).
15. ДСТУ 2867-94 Шум. Методи оцінювання виробничого шумового навантаження. Загальні вимоги.
16. ДСТУ 3242-95 Взуття спеціальне. Номенклатура показників якості.
17. ДСТУ 7237:2011 Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту.
18. ДСТУ 12.1.012:2008 ССБП Вібраційна безпека. Загальні вимоги.
19. CAS 471-34-1 Кальцит CaCO_3 (міжнар. ідентиф хімічної речовини).
20. CAS 497-19-8, CAS 10213-79-3 Натрію метасилікат пентагідрат.
21. CAS 1344-09-8 Розчинне скло.
22. CAS 1310-73-2 NaOH
23. CAS 10101-89-0. Тринатрійфосфат.
24. CAS 8061-51-6. Лігносульфонат натрію технічний модифікований.
25. ДБН В.1.7-2002 Протипожежні норми.
26. ДБН В.1.4-1.01-97 Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні.
27. ДБН В.2.5-28:2018 Природне і штучне освітлення.

28. СТУ МВВ 23908222.018-04 Методика виконання вимірювань питомої поверхні цементів методом повітропроникності (метод Блейна).
29. СТУ МВИ 23908222.019-04 Методика виконання вимірювань при визначенні хибного тужавлення цементів.

9. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

- 9.1 Технологія виробництва реакційно-порошкових бетонів не повинна супроводжуватись викидами шкідливих твердих, рідких та газоподібних речовин.
- 9.2 Для охорони атмосферного повітря від забруднення викидами повинен бути організований контроль за дотриманням гранично допустимих викидів.
- 9.3 Захист навколишнього середовища при виготовленні, транспортуванні та зберіганні лужно-активованих в'язучих забезпечують герметизацією обладнання та тари.
- 9.4 Випадкові втрати окремих компонентів цементу в технологічному процесі повинні повертатися у виробництво. Виробництво має працювати в замкнутому циклі, викиди у водоймища і повітря не допускаються.
- 9.5 Відходи виробництва повинні складуватися і утилізуватися у відповідності з Санітарними правилами 3183-84 від 29.12.84 р.

10. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

10.1 Лужно-активований шлакопортландцемент є нетоксичною, негорючою композицією і відноситься до категорії пожежо-, вибухобезпечних за ДБН В 1.1-7-2002. Затверділий матеріал в'язучого хімічно стабільний.

10.2 Мінеральні компоненти в'язучого відносяться до малошкідливих з'єднань, ГДК яких у повітрі робочої зони становить 4 г/м^3 .

10.3 Приміщення, де проводять роботи з виробництва реакційно-порошкових бетонів на основі лужно-активованих шлакопортландцементів, повинні бути обладнані припливно-витяжною вентиляцією та задовольняти вимоги освітленості за ДБН В.2.5-28-2006.

10.4 Зміст шкідливих речовин у вентиляційних викидах після очищення не повинен призводити до перевищення норм їх ГДК у повітрі.

10.5 Лужно-активовані цементу мають шкірно-подразнювальну дію і при тривалому впливі може викликати дерматити. Для профілактичного захисту шкірного покриву рекомендується використання дерматологічних профілактичних засобів.

10.6 Обладнання, комунікації та ємності повинні бути заземлені від статичної електрики.

10.7 До самостійної роботи з лужними речовинами можуть бути допущені особи віком не менше 18 років, які пройшли медичний огляд та інструктаж з техніки безпеки.

10.8 Питома ефективна активність природних радіонуклідів Асф в цементі не повинна бути більше 370 Бк/кг, а у спеціальних цементах (наприклад, тампонажних, дорожніх), не призначених для використання у будівництві житлових, громадських та виробничих будівель – не більше 740 Бк/кг.

РОЗРОБЛЕНО:

Головний науковий співробітник НДІВМ КНУБА  Руденко І.І.

Старший науковий співробітник НДІВМ КНУБА  Гелевера О.Г.

Аспірант кафедри ТБВКВ КНУБА  Разсамакін А.В.

КОРИГУВАННЯ МОДУЛЯ РОЗЧИННОГО СИЛКАТУ НАТРІЮ

Кремнеземистий модуль розчинного рідинного скла є його основною характеристикою. Визначається модуль як відношення числа грам-молекул кремнезему (SiO_2) до грам-молекул оксиду натрію (Na_2O) і обчислюється за формулою:

$$Mc = 1,032 \cdot \frac{SiO_2 \%}{Na_2O \%}$$

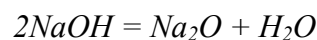
де 1,032 – відношення молекулярних ваг кремнезему та оксиду натрію.

Коригування модуля розчинного силкату натрію виконується додавкою їдкого натру або калію, що веде до зміни хімічного складу скла, тобто співвідношення кремнезему та оксиду натрію. Потрібний вміст оксиду натрію для отримання нового модуля Mc^1 знаходять із виразу:

$$Mc^1 = \frac{1,032 \cdot SiO_2}{Na_2O + \Delta Na_2O}$$

де ΔNa_2O – величина добавки.

З реакції визначають співвідношення молекулярних ваг:



$$\frac{2NaOH}{Na_2O} = \frac{80}{62} = 1,29$$

Величина добавки $NaOH$ для отримання модуля Mc^1 визначається методом послідовних наближень із виразу:

$$\Delta Na_2O = \frac{1,032 \cdot SiO_2}{Mc^1} - Na_2O \quad NaOH = 1,29 \cdot \Delta Na_2O$$

Приклад. Є розчинний силкат натрію з кремнеземистим модулем $Mc = 3,15$ такого хімічного складу: $SiO_2 = 24,8\%$ і $Na_2O = 8\%$. Необхідно отримати силкат натрію з модулем $Mc^1 = 2,0$. За наведеною вище формулою знаходимо величину добавки лугу у першому наближенні:

$$\Delta Na_2O = \frac{1,032 \cdot SiO_2}{Mc^1} = \frac{1,032 \cdot 24,8}{2,0} = 4,8 \%$$

$$\text{або } NaOH = 1,29 \cdot 4,8 = 6,19 \%$$

Введення до силкату натрію гідроксиду натрію у кількості 6,19 % порушує співвідношення лугу і кремнезему, так як маса силкату натрію збільшується, а

кремнезему залишається незмінною. Відсотковий вміст його визначають з пропорції: у (100+6,19) г силікату натрію міститься 24,8 г SiO_2 , а у 100 г – X SiO_2 .

$$SiO_2' = \frac{24,8 \cdot 100}{106,19} = 23,35 \%$$

Звідси величину добавки лугу, необхідну для отримання розчинного силікату натрію з модулем $Mc^1 = 2,0$ у другому наближенні, визначають при знайденому вмісті кремнезему:

$$\Delta Na_2O'' = \frac{1,032 \cdot SiO_2}{Mc^1} = \frac{1,032 \cdot 23,35}{2,0} - 8 = 4,05 \%$$

$$\text{або} \quad NaOH = 1,29 \cdot 4,05 = 5,22 \%$$

Далі визначають вміст SiO_2 у другому наближенні: у (100+5,24) г силікату натрію міститься 23,16% SiO_2 , а в 100 г – X SiO_2 .

$$SiO_2'' = \frac{24,8 \cdot 100}{105,22} = 23,57 \%$$

Звідси знаходять величину добавки лугу у третьому наближенні:

$$\Delta Na_2O''' = \frac{1,032 \cdot SiO_2}{Mc^1} = \frac{1,032 \cdot 23,57}{2,0} - 8 = 4,16 \%$$

$$\text{або} \quad NaOH = 1,29 \cdot 4,16 = 5,37 \%$$

Зважаючи на те, що остання величина $NaOH$ незначно (всього на 0,15%) відрізняється від попереднього наближення, приймають за остаточне значення $NaOH = 5,36 \%$.

Методика підбору складу піщаних бетонів на основі лужно-активованих цементів, у тому числі реакційно-порошкових бетонів (РПБ) і бетонів для 3D-формування

Найбільш просто і достатньо точно склад дрібнозернистих (піщаних) бетонів може бути визначений розрахунково-експериментальним шляхом. За цим способом спочатку на основі певних залежностей визначають попередній склад бетону, який забезпечує отримання цементно-піщаної суміші заданої рухливості і бетону заданої міцності. А потім експериментально перевіряють правильність розрахунків.

Базовий розрахунковий склад бетону визначають у такому порядку:

1. Визначають водо-цементне відношення (В/Ц), необхідне для отримання бетону заданої міцності

Визначення В/Ц, залежно від співвідношення "пісок : цемент" (n) і "розпливу суміші" (D) виконувалося з використанням повного факторного експерименту на основі отриманих експериментальних даних. У даному випадку використано показник "розпливу суміші" (D) міні-конуса (Рис.Б1, б) замість осадки конусу Абрамса, як більш зручний і економічний саме для піщаних бетонів. Конуси та прилади різних типів для визначення консистенції різних сумішей представлені на Рис.Б1.

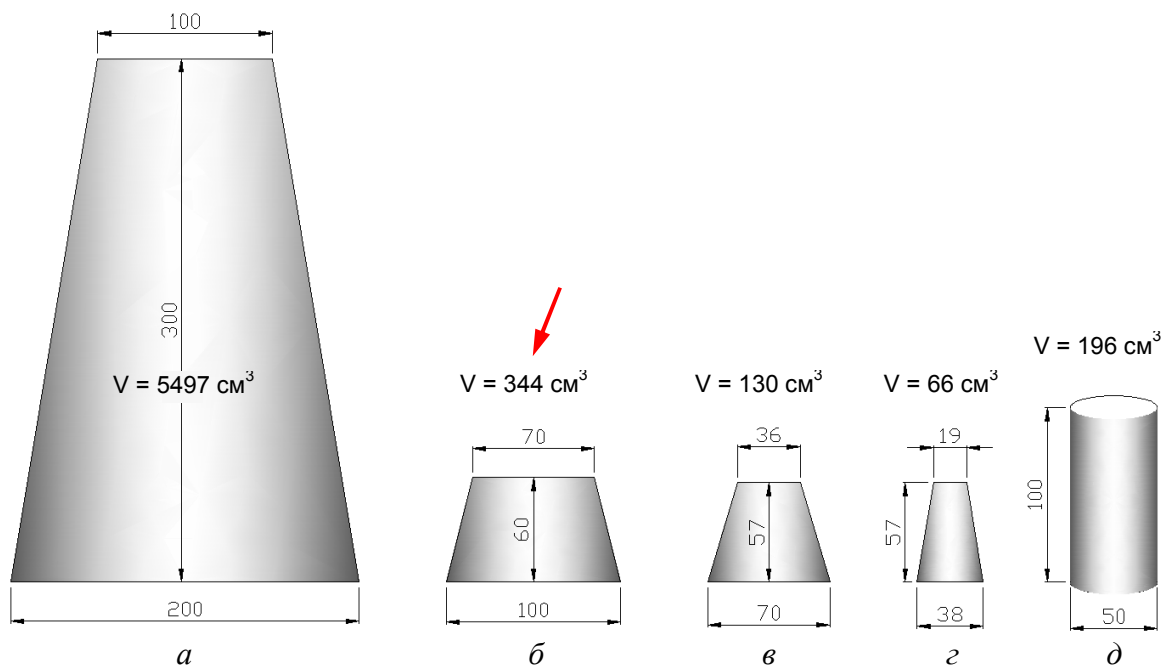


Рис.Б1. Прилади для визначення консистенції різних сумішей:

a – стандартний конус Абрамса для вимірювання осадки конуса традиційного бетону з крупним і дрібним заповнювачем; *б* – Mini-Slump Конус для вимірювання розпливу піщаного розчину (ДСТУ Б В.2.7-187:2009); *в* – Mini-Slump Конус – найбільш типовий і поширений для вимірювання осадки і розпливу тіста та піщаного бетону (EN 1015-3; ASTM C1437); *г* – Mini-Slump Конус (використовується у деяких дослідженнях); *д* – віскозиметр Сутгарда

Вихідні дані і результати експерименту представлені у Табл.Б1 і Табл.Б2.

Таблиця Б1 – Вихідні дані

Фактори	Одиниці виміру	Код	Рівні варіювання факторів			Крок варіювання Δ
			-1	0	+1	
n, (П : Ц)	–	X1	1	2	3	1
D, мм	мм	X2	120	150	180	30

Таблиця Б2 – Результати експерименту

№	Матриця плану у кодах		Матриця плану у натуральних величинах		В/Ц	R ₂₈ , МПа
	X1	X2	n (П : Ц)	D, мм		
1	1	1	3	180	0,36	45,1
2	1	-1	3	120	0,30	53,1
3	-1	1	1	180	0,21	87,9
4	-1	-1	1	120	0,18	102,9
5	1	0	3	150	0,33	48,8
6	-1	0	1	150	0,19	95,2
7	0	1	2	180	0,28	66,5
8	0	-1	2	120	0,23	78,0
9	0	0	2	150	0,26	72,0

У результаті апроксимації даних Табл.Б2 отримано рівняння регресії у загальному вигляді, які адекватно описують результати експерименту і є математичною моделлю експерименту:

$$R_{28} = 72,0 - 23,167 \cdot X_1 - 5,75 \cdot X_2 + 0,25 \cdot X_2^2 + 1,75 \cdot X_1 X_2 \quad (1)$$

$$B/C = 0,255 + 0,068 \cdot X_1 + 0,023 \cdot X_2 + 0,007 \cdot X_2^2 + 0,008 \cdot X_1 X_2 \quad (2)$$

Для більш зручного використання отриманих залежностей слід перевести натуральні значення факторів у коди, у результаті чого отримаємо модифіковані рівняння:

$$R_{28} = 72,0 - 23,167 \cdot \left(\frac{n-0_1}{\Delta_1} \right) - 5,75 \cdot \left(\frac{D-0_2}{\Delta_2} \right) + 0,25 \cdot \left(\frac{n-0_2}{\Delta_2} \right)^2 + 1,75 \cdot \left(\frac{n-0_1}{\Delta_1} \right) \cdot \left(\frac{D-0_2}{\Delta_2} \right) \quad (1')$$

$$\frac{B}{C} = 0,255 + 0,068 \cdot \left(\frac{n-0_1}{\Delta_1} \right) + 0,023 \cdot \left(\frac{D-0_2}{\Delta_2} \right) + 0,007 \cdot \left(\frac{n-0_2}{\Delta_2} \right)^2 + 0,008 \cdot \left(\frac{n-0_1}{\Delta_1} \right) \cdot \left(\frac{D-0_2}{\Delta_2} \right) \quad (2')$$

де n і D – натуральні значення факторів;
 0_1 і 0_2 – значення факторів на 0-рівні;
 Δ_1 і Δ_2 – крок варіювання факторів.

Графічне відображення експерименту у вигляді ізоповерхні з ізолініями рівної міцності залежно від (D) і (n) і у вигляді діаграми залежності міцності від (D) і (n) представлено на Рис.Б2, а і б.

Спочатку слід визначити (D) і (n) залежно від проектної міцності бетону. Скориставшись графіком на Рис.Б2а, знаходимо ізолінію з потрібною міцністю і визначаємо (D) і (n) залежно від прийнятої технології і потрібної консистенції бетонної суміші (жорстка, малопластична, пластична). З цією ж метою можна скористатися і Рис.Б2б. Можна також скористатися формулою (1') і уточнити міцність при прийнятих значеннях D і n .

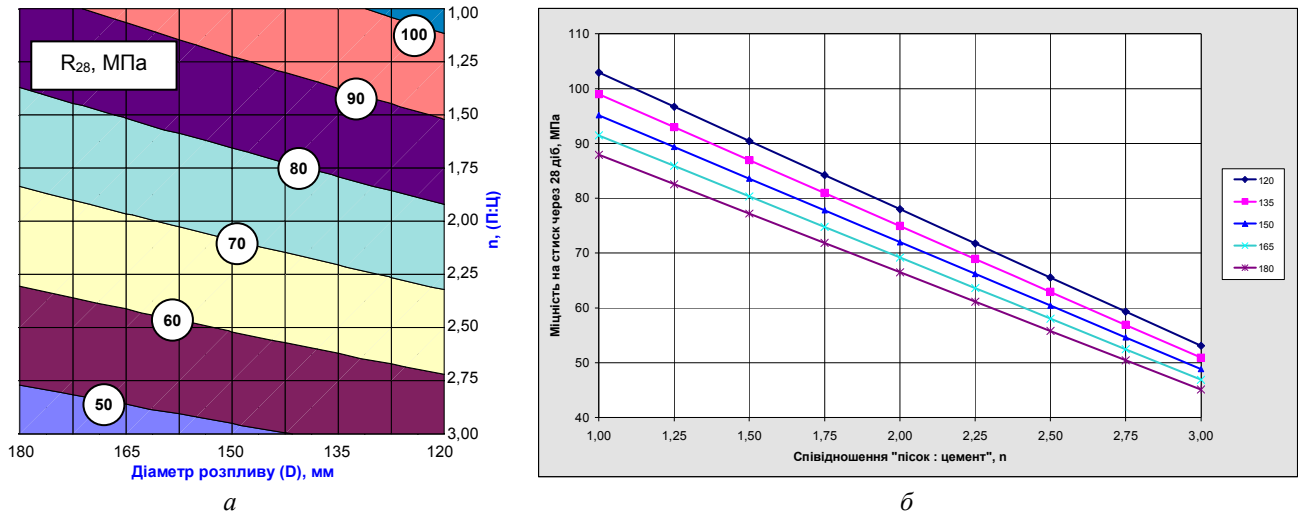
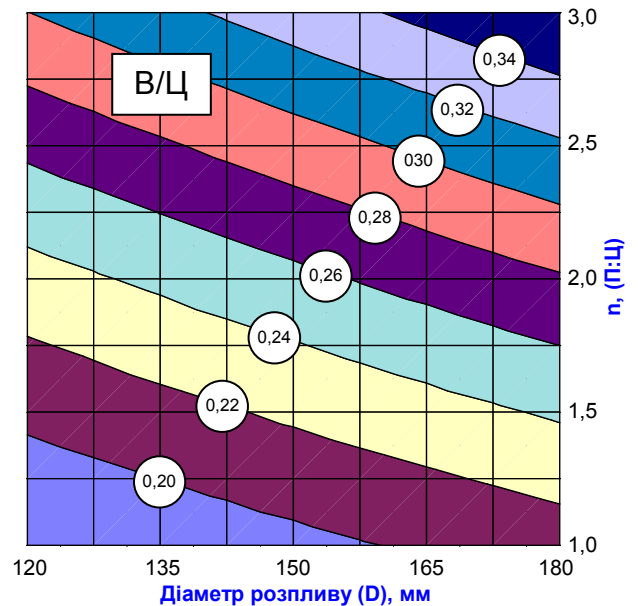


Рис.Б2. Залежність міцності піщаних бетонів у віці 28 днів від співвідношення "пісок:цемент" та консистенції суміші у вигляді діаметра розпливу конуса

Рис.Б3. Изоповерхня з ізолініями залежності водо-цементного відношення від консистенції суміші (D) і відношення "пісок : цемент" n (П:Ц)



Для орієнтовного знаходження В/Ц, яке б задовольняло вимогам за консистенцією і міцністю, можна скористатися графіком на Рис.Б3, де знаходять точку, яка відповідає (D) і (n), знайденим раніше на Рис.Б2. Ця точка буде знаходитись на ізолінії шуканого В/Ц. Або можна визначити В/Ц скористатися рівнянням (2').

Дані залежності справедливі при використанні в якості лужного компонента метасилікату натрію пентагідрату ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) у кількості 10% відносно алюмосилікатної складової піщаного бетону і використанні метасилікату натрію у вигляді порошку. А також при вмісті у шлаковому цементі не більше 5% портландцементу або портландцементного клінкеру. Склади піщаних бетонів при цьому замішуються водою. Пісок для піщаних бетонів при цьому використовується дрібний, кварцовий, річковий з $M_k = 1,12 \dots 1,16$.

У випадку використання метасилікату натрію у вигляді *розчину* з $\rho = 1,24$ г/мл або *розчинного скла* з $\rho = 1,35$ г/мл і $M_c = 2,5 \dots 2,6$, замість В/Ц використовується Р/Ц (розчино-цементне відношення). Залежність В/Ц (Р/Ц) від виду лужного компонента та його агрегатного стану і вмісту портландцементу (або клінкеру) у шлакопортландцементі показана на Рис.Б4.

Збільшення вмісту портландцементу або клінкеру у шлакоцементній суміші понад 5% викликає збільшення В/Ц і Р/Ц (Рис.Б4).

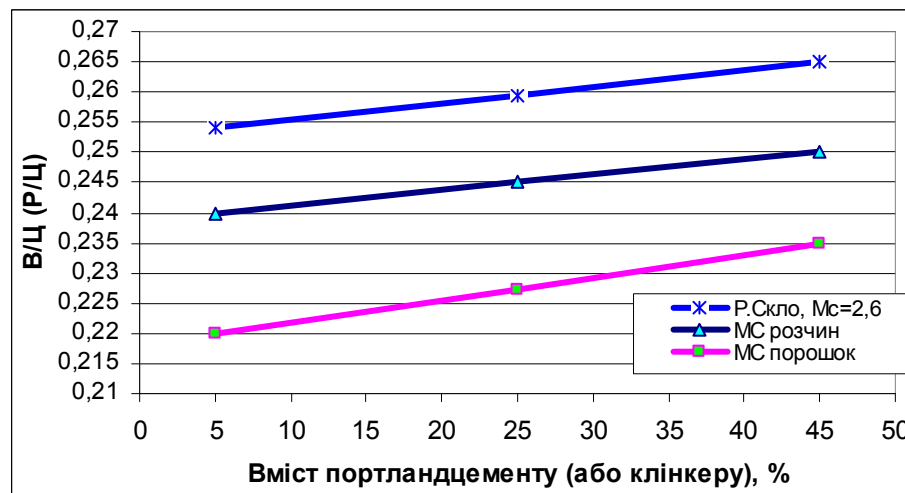


Рис.Б4. Залежність В/Ц і Р/Ц від вмісту портландцементу або клінкеру у шлаковому лужно-активованому цементі (розплив суміші 160...180 мм)

2. Визначити витрати цементу

$$Ц = \frac{1000}{\frac{1}{\rho_c} + \frac{B}{Ц} + \frac{n}{\rho_n}} \quad (3)$$

де ρ_c, ρ_n – абсолютна густина цементу і піску, г/см³;
 n – співвідношення "пісок : цемент".

Формула (3) справедлива за умови, якщо у бетоні нема втягнутого повітря. Як правило, при вібруванні в бетон втягується від 2% до 8% повітря. З врахуванням цього формула набуде вигляду:

$$Ц = \frac{1000 - ВП}{\frac{1}{\rho_c} + \frac{B}{Ц} + \frac{n}{\rho_n}} \quad (4)$$

де $\rho_{ц}, \rho_{п}$ – абсолютна густина цементу і піску, г/см³;
 n – співвідношення "пісок : цемент".
 $ВП$ – об'єм втягнутого повітря, л.

Якщо в якості цементу використовується суміш шлаку і портландцементу, то слід враховувати їх різну абсолютну густина і кількість у суміші:

$$Ц = \frac{1000 - ВП}{m_{ц} \cdot \frac{1}{\rho_{ц}} + m_{ш} \cdot \frac{1}{\rho_{ш}} + \frac{В}{Ц} + \frac{n}{\rho_{п}}} \quad (5)$$

де $\rho_{ц}, \rho_{п}$ – абсолютна густина цементу і піску, г/см³;
 n – співвідношення "пісок : цемент".
 $ВП$ – об'єм втягнутого повітря, л;
 $m_{ц}, m_{ш}$ – кількість цементу і шлаку у суміші в'язучого у долях одиниці.

Приклад 1:

Визначити склад високоміцного піщаного бетону з міцністю через 28 діб ≥ 90 МПа при використанні в якості лужного компонента метасилікату натрію пентагідрату ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) у вигляді порошку. Цемент – у вигляді шлакопортландцементної суміші із вмістом портландцементу 5%. Кількість втягнутого повітря – 2%. Суміш замішується водою.

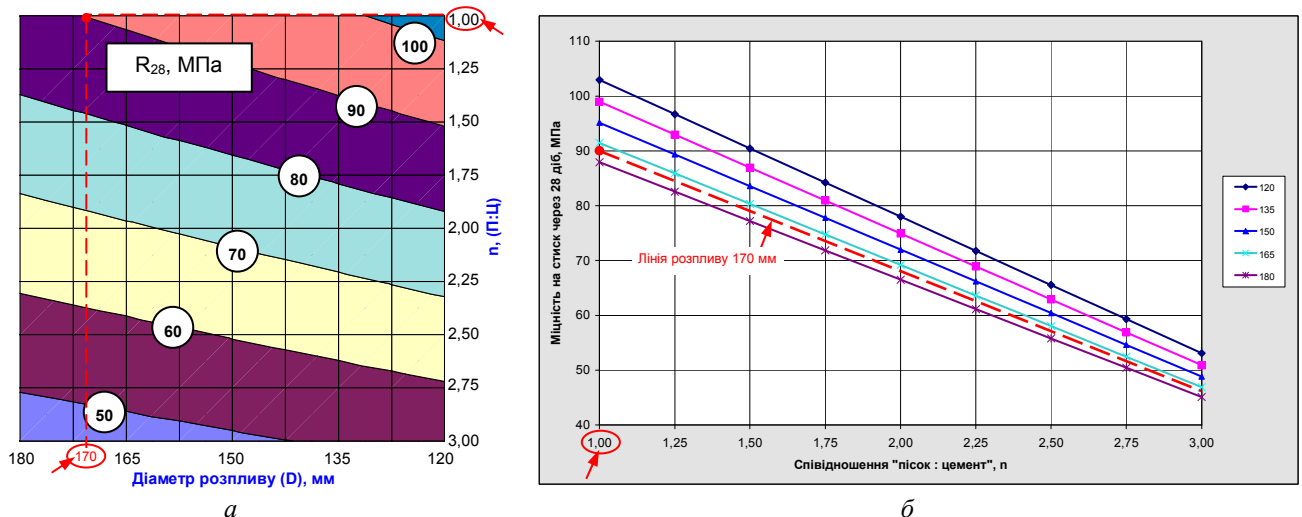


Рис.Б2. Залежність міцності піщаних бетонів у віці 28 діб від співвідношення "пісок:цемент" та консистенції суміші у вигляді діаметра розпливу конуса

1. Скориставшись графіком на Рис.Б2 а, знаходимо ізолінію 90. Бачимо, що таку міцність можна отримати, наприклад, при розпливі $n = 1$ і $D \approx 170$ мм. З цією ж метою можна скористатися і Рис.Б2 б. Можна скористатися формулою (1') і уточнити міцність при прийнятих значеннях D і n . Підставивши у формулу (1') значення $n = 1$ і $D = 170$ мм виконуємо перевірку і отримуємо міцність 90,3 МПа.

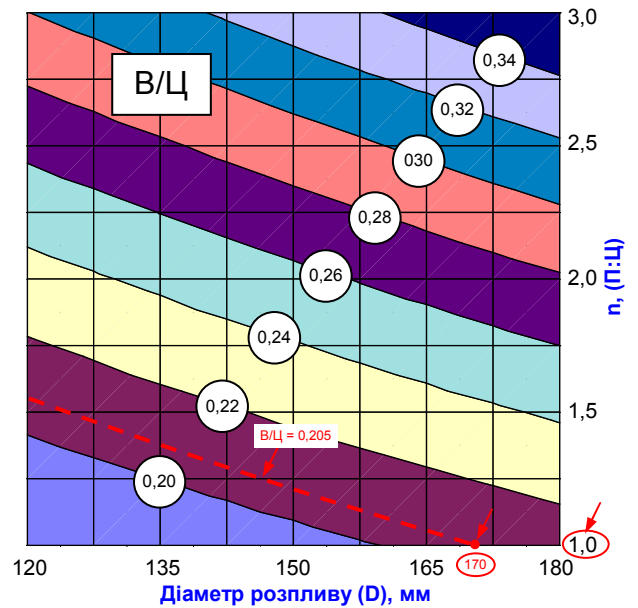


Рис.Б3. Изоповерхня з ізолініями залежності водо-цементного відношення від консистенції суміші (D) і відношення "пісок : цемент" n (П:Ц)

2. Використовуючи рівняння (2') визначаємо В/Ц, яке складе 0,205. Або використовуючи графік на Рис.Б3 знаходимо, що В/Ц складе також приблизно 0,205.

3. Використовуючи рівняння (5) визначимо витрати цементу:

$$Ц = \frac{1000 - ВП}{m_{ц} \cdot \frac{1}{\rho_{ц}} + m_{ш} \cdot \frac{1}{\rho_{ш}} + \frac{В}{Ц} + \frac{n}{\rho_{п}}} = \frac{1000 - 2}{0,05 \cdot \frac{1}{3,1} + 0,95 \cdot \frac{1}{2,9} + 0,205 + \frac{1}{2,61}} = 1030 \text{ кг/м}^3$$

4. Кількість піску при співвідношенні "пісок : цемент" – 1 : 1 також складе 1030 кг/м³.

5. Кількість води: $В = Ц \cdot В/Ц = 1030 \cdot 0,205 = 211 \text{ л/м}^3$.

Приклад 2:

Підібрати склад для 3-D формування з міцністю через 28 діб ≥ 70 МПа при використанні в якості лужного компоненту метасилікату натрію пентагідрату ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) у вигляді порошку. Цемент – у вигляді шлакопортландцементної суміші із вмістом портландцементу 5%. Кількість втягнутого повітря – 8%. Суміш замішується водою.

За вимогами консистенція складів піщаних бетонів для 3D друку повинна відповідати розпливу суміші на віскозиметрі Суттарда 10...14 см, або розпливу міні-конуса без струшування на ударному столику – 11...15 см.

На Рис.Б2 а приймаємо, наприклад, $n = 2$ і $D = 150$ мм. За формулою (1') уточнюємо міцність на 28 добу, яка дорівнює 72,0 МПа. За формулою (2') вираховуємо В/Ц, яке дорівнює 0,255.

Використовуючи рівняння (5) визначимо витрати цементу:

$$Ц = \frac{1000 - ВП}{m_{ц} \cdot \frac{1}{\rho_{ц}} + m_{ш} \cdot \frac{1}{\rho_{ш}} + \frac{В}{Ц} + \frac{n}{\rho_{п}}} = \frac{1000 - 8}{0,05 \cdot \frac{1}{3,1} + 0,95 \cdot \frac{1}{2,9} + 0,255 + \frac{2}{2,61}} = 727 \text{ кг/м}^3$$

Кількість піску при співвідношенні "пісок : цемент" – 2 : 1 складе 1454 кг/м³.

Кількість води: $В = Ц \cdot В/Ц = 727 \cdot 0,255 = 185 \text{ л/м}^3$.

Таблиця Б.3 – Склади реакційно-порошкових бетонів

№ з/п	Склад бетону, кг/м ³					В/Ц	n	R ₂₈ , МПа	Клас бетону
	в'язуча речовина			пісок	вода				
	шлак	ПЦ	М/С						
1	508	27	60	1636	167	0,28	2,75	60	С35/45
2	579	30	68	1556	169	0,25	2,3	70	С45/55
3	646	34	76	1473	174	0,23	1,95	80	С48/60
4	756	40	88	1327	186	0,21	1,5	90	С56/70
5	894	47	104	1049	199	0,19	1,1	100	С64/80

Примітки:

1. ПЦ – портландцемент М500, М/С – метасилікат натрію (порошок – 10%).
2. n – співвідношення "пісок : в'язуча речовина".
3. Вміст шлаку у в'язучій речовині – 95%, портландцементу – 5%.