

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА  
АРХІТЕКТУРИ**

**КСЬОНШКЕВИЧ Любов Миколаївна**

**УДК 666.974.6**

**ВИСОКОМІЦНІ БЕТОНИ НА МЕХАНОАКТИВОВАНОМУ  
В'ЯЖУЧОМУ**

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

**Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеню  
кандидата технічних наук**

**Одеса-2013**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеській державній академії будівництва та архітектури Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
**Барабаш Іван Васильович**,  
Одеська державна академія будівництва  
та архітектури, завідувач кафедри міського  
будівництва та господарства

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Федоркін Сергій Іванович**,  
Національна академія природоохоронного і  
курортного будівництва,  
завідувач кафедри технології будівельних  
конструкцій і будівельних матеріалів;

кандидат технічних наук  
**Матковський Валерій Дмитрович**,  
заступник голови Одеської обласної державної  
адміністрації

Захист відбудеться «23» квітня 2013 року об «11<sup>00</sup>» годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д41.085.01 в Одеській державній академії будівництва та архітектури за адресою: 65029, м.Одеса, вул. Дідріхсона, 4, ОДАБА, ауд. а.360.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці академії за адресою: 65029, м.Одеса, вул. Дідріхсона, 4, ОДАБА.

Автореферат розісланий « 19 » березня 2013 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
к.т.н., доцент

В.Карпюк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Застосуванню у вітчизняній практиці будівництва бетонів високих марок сприяє усе більш широке застосування високоактивних цементів, вдосконалення технологічних процесів при виготовленні бетонної суміші.

В той же час отримання високоактивного портландцементу, пов'язаного в основному, зі збільшенням його дисперсності, а також підвищенням вмісту  $C_3S$ , пов'язано з цілим рядом труднощів технічного і технологічного порядку. Необхідність отримання високомарочних бетонів на базі рядових цементів примушує шукати нові технологічні прийоми і, в тому числі, використання органо-мінеральних добавок. Введення в портландцемент реакційно-здатного мікрокремнезему спільно з високоефективним хімічним модифікатором забезпечує спрямоване структуроутворення твердіючого цементного каменю, підвищення його щільності і міцності. Значно посилює ефект від спільного введення в портландцемент мікрокремнезему і органічного модифікатора механоактивація в'язучого в турбулентних потоках, які забезпечуються конструктивними особливостями швидкісного змішувача.

Відомий спосіб механоактивації в'язучого без значного руйнування часток портландцементу досить легко вписується в існуючі схеми отримання розчинів і бетонних сумішей.

**Зв'язок з науковими темами, планами, програмами.** Дисертаційна робота пов'язана з держбюджетною темою № 78(0100U002702) "Аналіз механізмів формування технологічної спадковості і її вплив на основні властивості будівельних матеріалів і конструкцій" і з тематикою кафедри Міського будівництва і господарства "Механохімічна активація мінеральних в'язучих речовин".

**Мета роботи і завдання досліджень.** Метою роботи є підвищення ефективності використання рядового портландцементу у високоміцних бетонах за рахунок його механоактивації і модифікації органо-мінеральною добавкою.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні **задачі досліджень:**

- проаналізувати механізми механоактивації суспензій портландцементу з добавкою мікрокремнезему і суперпластифікатора С-3;
- дослідити вплив режимів механоактивації, кількості мікрокремнезему і С-3 на зміну ефективної в'язкості суспензій цементно-вміщуючого в'язучого;
- дослідити вплив режимів механоактивації на властивості твердіючого портландцементу, модифікованого органо-мінеральною добавкою;
- дослідити вплив механоактивації на гідратування твердіючого цементного в'язучого;
- оптимізувати склади бетону на механоактивованому в'язучому з урахуванням ресурсозбереження;
- провести дослідно-промислову перевірку лабораторних досліджень.

**Об'єкт досліджень** - процеси, що відбуваються при механоактивації суспензій портландцементу з органо-мінеральною добавкою і властивості затверділих композитів.

**Предмет дослідження** - цементний камінь і бетони на механоактивованому портландцементі з органо-мінеральною добавкою.

**Методи досліджень.** Відповідно до завдань досліджень в роботі застосовували стандартні методи експериментальних досліджень. Для відображення структури, новоутворень цементного каменю використовувались методи фізико-хімічного аналізу - диференціально-термічний, рентгенофазовий і мікроскопічний.

Для з'ясування ролі механоактивації на ефективну в'язкість суспензій в'язучого, фізико-механічні характеристики цементного каменю і бетону була розроблена спеціальна конструкція швидкісного змішувача з регульованою кількістю обертів робочого органу камери змішення. Оцінка текучості технологічних сумішей здійснювалась по кривих ефективної в'язкості. Обробка результатів експерименту виконувалась з використанням методів математичної статистики. Оптимізація складів органо-мінеральної добавки і бетонів на механоактивованому в'язучому проведена з використанням математичних моделей.

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

- встановлені оптимальні режими активації цементно-вміщуючих суспензій з органо-мінеральною добавкою, що забезпечують гранично-можливе руйнування початкової структури системи;
- виявлено синергетичний ефект зниження в'язкості цементно-вміщуючих суспензій з добавкою мікрокремнезему при спільній дії на них швидкісного змішування і суперпластифікатора С-3;
- доведена правомірність запропонованої концепції підвищення міцності бетону за рахунок механоактивації портландцементу, модифікованого органо-мінеральною добавкою;
- визначені кількісні значення органо-мінеральної добавки, що забезпечують отримання високоміцного бетону класу С35/45...С90/105 на механоактивованому в'язучому.

#### **Практичне значення отриманих результатів:**

- оптимізовані режими швидкісного змішування суспензій портландцементу з органо-мінеральною добавкою, що забезпечують максимальне зниження їх ефективної в'язкості;
- встановлено оптимальний вміст органо-мінеральної добавки, що забезпечує одержання високоміцного бетону на рядовому механоактивованому портландцементі;
- розроблені склади високоміцних бетонів (45...105МПа) на механоактивованому в'язучому з органо-мінеральною добавкою;
- оптимізовані рецептурно-технологічні фактори отримання високоміцного бетону на механоактивованому в'язучому з органо-

мінеральною добавкою та визначена техніко-економічна ефективність розроблених складів високоміцного бетону;

- здійснено впровадження результатів досліджень у виробництво.

**Особистий вклад здобувача.** Основні результати дисертаційної роботи були отримані здобувачем наукового ступеню кандидата технічних наук самостійно.

Розглянуті питання приготування бетонної суміші по роздільній технології з використанням швидкісного змішувача та механізми механохімічної активації цементних суспензій [1,2].

Виявлений вплив вмісту мікрокремнезему і концентрації С-3 на зміну ефективної в'язкості цементовміщуючих суспензій [3-5]. Встановлений вплив режимів механоактивації суспензій на показники міцності цементного каменю і бетону на його основі [6-11]. Оптимізовані склади високоміцних бетонів на механоактивованому в'язучому. За результатами експериментальних досліджень на виробничих площах ЗАТ «ПК» здійснений дослідно-промисловий випуск бетонної суміші загальним об'ємом 15 м<sup>3</sup> за роздільною технологією з використанням високошвидкісного змішувача для виготовлення монолітних колон з бетону класу С35/45.

**Публікації.** За результатами досліджень опубліковано 11 наукових праць у фахових науково-технічних виданнях України.

**Структура дисертації.** Дисертація складається з вступу, 4 розділів, додатку. Її зміст викладено на 145 сторінках, 19 сторінок списку використаних літературних джерел із 184 назв, 3 сторінки додатку. Основна частина дисертації містить 49 рисунків та 11 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РАБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовані цілі та задачі дисертаційного дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення роботи, приведено інформацію щодо структури та обсягу дисертації, публікацій.

**У першому розділі** проаналізовано сучасний стан питання з теми дисертації, викладено теоретичні передумови дослідження, на основі яких сформульовано наукову гіпотезу роботи.

Роботами П.І. Боженова, Ю.М. Бутта, Б.М. Виноградова, О.В. Волженського, П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунової, Ю.С.Бурова, Л.Й. Дворкіна та ін. встановлено, що використання активних мінеральних добавок дає реальну можливість отримання бетонів з заданими фізико-механічними характеристиками при значній економії портландцементу. Серед активних мінеральних добавок значна роль в формуванні структури цементного каменю відводиться мікрокремнезему. Роботами В.Г. Батракова, С.В. Ковалю, С.С. Капрієлова А.В. Шейнфельда, Ю.Р. Кривобородова, М.Ф. Жигульова, С.Т. Бorigіна та ін. встановлено, що мікрокремнезем дає можливість

регулювати процеси структуроутворення та приводить до підвищення міцності при стиску цементного каменю і бетону на його основі.

Посилюють роль мікрокремнезема в формуванні структури цементного каменю поверхньо-активні речовини. Роботами К.Ю. Миненко, А.Є. Шейкіна, С.В. Ковалю, С.С. Капрієлова, А.В. Шейнфельда, В.І. Калашнікова, В.С. Дем'янової встановлено, що одночасне введення мікрокремнезему та поверхньо-активних речовин дозволяє різко підвищити міцність бетону.

Істотним резервом підвищення міцності бетонів є вдосконалення способів приготування бетонної суміші, в тому числі з застосуванням механоактивації в'язучих. В роботах І.В. Барабаша, В.М. Вирового, С.І. Федоркіна, В.І. Соломатова, Г. Хайніке, Є.Г. Аввакумова, Г.С. Ходакова, І.А. Хінта, Н.М. Руденко, С.М. Щербини та інш. підтверджена позитивна роль механоактивації мінеральних в'язучих на якість бетону, в тому числі, і на підвищення його міцності.

Застосування методів механоактивації з одночасним використанням активної мінеральної добавки (мікрокремнезему) в поєднанні з суперпластифікуючою добавкою, дозволить поліпшити властивості як бетонних сумішей так і бетонів.

**У другому розділі** наведено характеристики вихідних матеріалів, викладено методи досліджень, подано конструктивні характеристики установок.

При проведенні експериментів як вихідні матеріали прийнято:

**В'язучі речовини:** портландцемент, одержаний помелом у кульовому млині клінкеру Одеського цементного заводу з 5% гіпсового каменю. Активність портландцементу 48МПа.

**Пластифікатор:** розріджувач С-3 (ТУС - 36020429-625);

**Заповнювачі:** кварцевий пісок Олександрівського кар'єру Одеської області з  $M_{кр} = 2,2$ ; гранітний щебінь фракції 5...20 мм Нікітинського гранітного кар'єру.

**Активна мінеральна добавка:** мікрокремнезем Нікопольського заводу феросплавів.

Дослідження фізико-механічних властивостей (терміни тужавлення, тепловиділення, пластична міцність, міцність при стиску) проводили згідно діючих стандартів та загальноприйнятих методик.

Рентгенофазові дослідження проводили методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2.0 при  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні.

Диференціально-термічний аналіз проводили з метою визначення температури, при якій змінюється фізичний стан речовини або її хімічний склад. Термограми знімалися за допомогою дериватографа OD - 1500Q систем Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ердей.

Дериватографом гідратованих композиційних цементів знімали при величині наважки 500-1000 мг і швидкості підйому температури 10град/хв. Проби для термічного аналізу готувалися аналогічно з пробами для рентгенофазового аналізу.

Дослідження мікроструктури препаративних зразків і фотографування сколів цементного каменю, гідратованого в різних умовах, були проведені на растровому електронному мікроскопі TESLA BS-300, який дає можливість прямого дослідження поверхні твердих об'єктів. Растровий електронний мікроскоп працює при прискорюючій напрузі до 30 кВ. При цьому досягається роздільна здатність 20 нм. Електронно-оптичне збільшення 5-50000 разів.

Обчислення результатів експерименту та їх обробка проводилися за допомогою комп'ютерних технологій. Для накопичення, аналізу і сортування отриманих експериментальних даних застосовувалися програми, що входять в комплект програм Microsoft Office 2007. Редагування частини малюнків і графіків робилося за допомогою професійних графічних редакторів. Побудова і статистичний аналіз експериментально-статистичних моделей (ЭСМ) виконувався по стандартних методиках із застосуванням діалогової системи СОМРЕХ, розробленої на кафедрі ПАТБМ Одеської державної академії будівництва і архітектури (проф. Вознесенський В.А., проф. Ляшенко Т.В.). Усі моделі побудовані з мірою ризику  $\alpha = 0,2$ .

**У третьому розділі** наведені результати реологічних характеристик цементних суспензій, фізико-хімічні дослідження новоутворень та мікроструктури цементного каменю.

Досліджено вплив вмісту мікрокремнезему і суперпластифікатора С-3 на ефективну в'язкість механоактивованих цементних суспензій, на терміни тужавлення цементних суспензій, на зміну пластичної міцності та тепловиділення в процесі гідратації, а також на міцність при стиску та розтягу при згині цементного каменю його механічних характеристик.

Критерієм оцінки ефективності рецептурно-технологічних факторів на цементно-вміщуючі суспензії був обраний коефіцієнт  $K$ , що визначається як відношення в'язкості, яку суспензія отримує в результаті:

- а) тільки застосування швидкісного змішування ( $K_{зм}$ );
- б) тільки введення суперпластифікатора С-3 ( $K_{ПАР}$ );
- в) спільної дії на суспензію швидкісного змішування у присутності

добавки С-3 ( $K_{\Sigma}^e$ ):  $K_{зм} = \frac{\eta_0}{\eta_{зм}}$ ;  $K_{ПАР} = \frac{\eta_0}{\eta_{ПАР}}$ ;  $K_{\Sigma}^e = \frac{\eta_0}{\eta_{зм+ПАР}}$ ,

де:  $\eta_0$  - ефективна в'язкість практично незруйнованої структури цементно-вміщуючої суспензії, сП;  $\eta_{зм}$  - ефективна в'язкість суспензії (С-3=0%) після швидкісного змішування, сП;  $\eta_{ПАР}$  - ефективна в'язкість суспензії (швидкісне змішування відсутнє) зі вмістом С-3=1%. Результати досліджень ефективної в'язкості суспензій приведені в таблиці 1.

Загальний аналіз експериментальних даних свідчить про вплив на ефективну в'язкість суспензії як часу швидкісного змішування, так і вмісту мікрокремнезему і суперпластифікатора С-3.

Таблиця 1 Вплив вмісту мікрокремнезему в портландцементі, концентрації С-3 і часу змішування на зміну ефективної в'язкості ( $\eta$ ) суспензії

№ п/п	Портланд-цемент, %	МК, %	С-3, %	Час швидкісного змішування суспензій, сек.				
				0	30	60	90	120
1	100	0	0	1520	780	580	618	621
2	98	2		1680	950	1010	1286	1339
3	96	4		3530	1842	1850	2006	2250
4	94	6		3760	2198	2391	2868	2880
5	92	8		3832	2855	3209	3311	3325
6	90	10		3868	3230	3405	3628	3720
7	100	0	0,25	961	178	234	324	492
8	98	2		984	182	247	320	408
9	96	4		1390	330	385	420	570
10	94	6		1550	700	820	970	990
11	92	8		2050	630	720	872	1116
12	90	10		2731	1470	1570	1941	2132
13	100	0	0,5	860	101	91	90	116
14	98	2		840	101	96	116	136
15	96	4		1170	95	86	99	115
16	94	6		1220	92	85	98	117
17	92	8		1807	157	134	158	199
18	90	10		2200	194	180	219	251
19	100	0	0,75	740	82	74	75	82
20	98	2		572	106	85	94	108
21	96	4		1150	179	82	127	110
22	94	6		1480	90	78	75	71
23	92	8		1220	112	94	105	128
24	90	10		1802	120	104	119	205
25	100	0	1,0	643	80	77	79	84
26	98	2		720	111	86	72	65
27	96	4		840	130	80	69	75
28	94	6		980	78	80	67	65
29	92	8		1190	104	81	89	74
30	90	10		1780	97	83	92	78

В результаті проведених досліджень виявлений значний синергетичний ефект зниження в'язкості цементних суспензій з добавкою МК при дії на них швидкісного змішування у присутності суперпластифікатора С-3.

Критерієм кількісної оцінки цього ефекту був прийнятий рівень синергізму ( $Y_c$ ), що визначається як відношення реального коефіцієнту зниження ефективної в'язкості ( $K_{\Sigma}^e$ ), отриманого експериментальним шляхом,





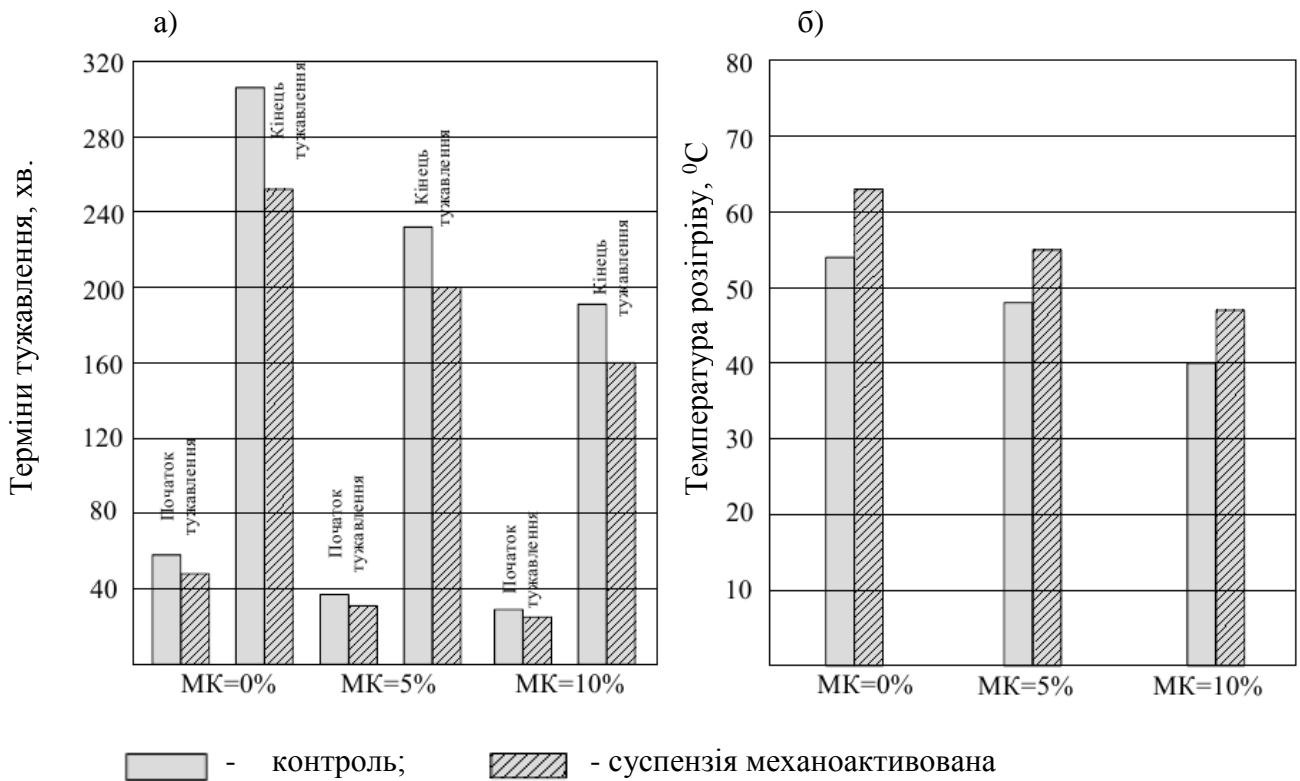
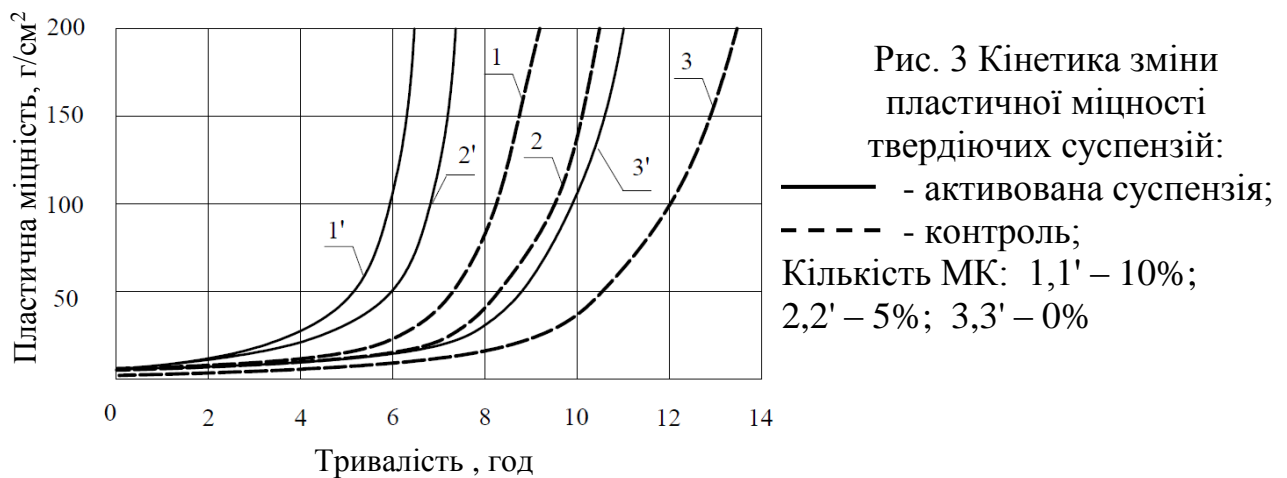


Рис. 2 Вплив активації на терміни тужавлення цементно-вміщуючої суспензії (а) та температуру розігріву (б) при кількості мікрокремнезему в в'язучому 0, 5 та 10%

Вплив активації позначається також і на кінетиці набору пластичної міцності твердуючої суспензії. Графічна інтерпретація отриманих результатів свідчить про те, що механоактивація приводить до прискорення набору пластичної міцності при всіх вивчених концентраціях мікрокремнезема в портландцементі рис.3.



Введення мікрокремнезему в портландцемент приводить до підвищення міцності цементного каменю в порівнянні з контролем від 30% до 67% (в залежності від термінів твердіння), табл. 3. Механоактивація підсилює роль

мікрокремнезему в в'язучому. В 28-и денному віці міцність цементного каменю на механоактивованому в'язучому з добавкою 10% мікрокремнезему в 2,3 рази вище в порівнянні з міцністю цементного каменю, в'язуче якого механоактивації не піддавалось.

Таблиця 3 Вплив добавки мікрокремнезему на міцність цементного каменю

№ п/п	Склад в'язучого, %		Водов'язуче відношення	Міцність цементного каменю, МПа, в віці					
	Портланд-цемент	Мікро-кремнезем		3-х днів		7-и днів		28-и днів	
				R <sub>зг.</sub>	R <sub>ст.</sub>	R <sub>зг.</sub>	R <sub>ст.</sub>	R <sub>зг.</sub>	R <sub>ст.</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	100	0	0,35	<u>5,08</u> 4,1	<u>17,1</u> 12,2	<u>6,7</u> 5,3	<u>25,2</u> 18,4	<u>10,9</u> 8,1	<u>50,8</u> 36,8
2	97,5	2,5		<u>5,8</u> 4,3	<u>19,3</u> 14,6	<u>7,7</u> 5,6	<u>27</u> 20,4	<u>11,5</u> 8,3	<u>58,0</u> 42,9
3	95	5		<u>6,1</u> 4,7	<u>21,2</u> 16,6	<u>8,0</u> 6,0	<u>28,8</u> 21,5	<u>11,6</u> 8,51	<u>64,4</u> 46,8
4	92,5	7,5		<u>6,58</u> 5,06	<u>22,8</u> 17,2	<u>9,7</u> 7	<u>31,1</u> 23,8	<u>13</u> 9,5	<u>75,1</u> 53,2
5	90	10		<u>7,02</u> 5,4	<u>23,4</u> 18,2	<u>10,8</u> 7,8	<u>34</u> 26	<u>14</u> 10,1	<u>85,7</u> 61,3

**Примітка:** над рискою приведені значення міцності цементного каменю, в'язуче якого піддавалось механоактивації;  
під рискою – значення міцності контрольних зразків

З метою вивчення процесів формування фазового складу і мікроструктури механоактивованого цементного каменю з добавкою 10 % мікрокремнезему були проведені дослідження з використанням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу.

Аналіз дифрактограм цементного каменю через 28 днів твердіння свідчить про утворення основних характерних фаз гідратів. В процесі механоактивації значно інтенсифікуються процеси гідратації, що підтверджується зниженням інтенсивності ліній негідратованого цементу ( $d/n=0,26$ ;  $0,260$ ;  $0,217$  нм), а також збільшенням інтенсивності ліній гідроокису кальцію ( $d/n=0,26$ ;  $0,49$  нм).

Введення мікрокремнезему супроводжується деяким закономірним зниженням інтенсивності ліній основних клінкерних мінералів і зниженням інтенсивності ліній  $\text{CaOH}_2$  ( $d/n=0,49$ ;  $0,261$  нм). Це пояснюється активною пуцолановою реакцією між портландцементом і мікрокремнеземом (рис.4).

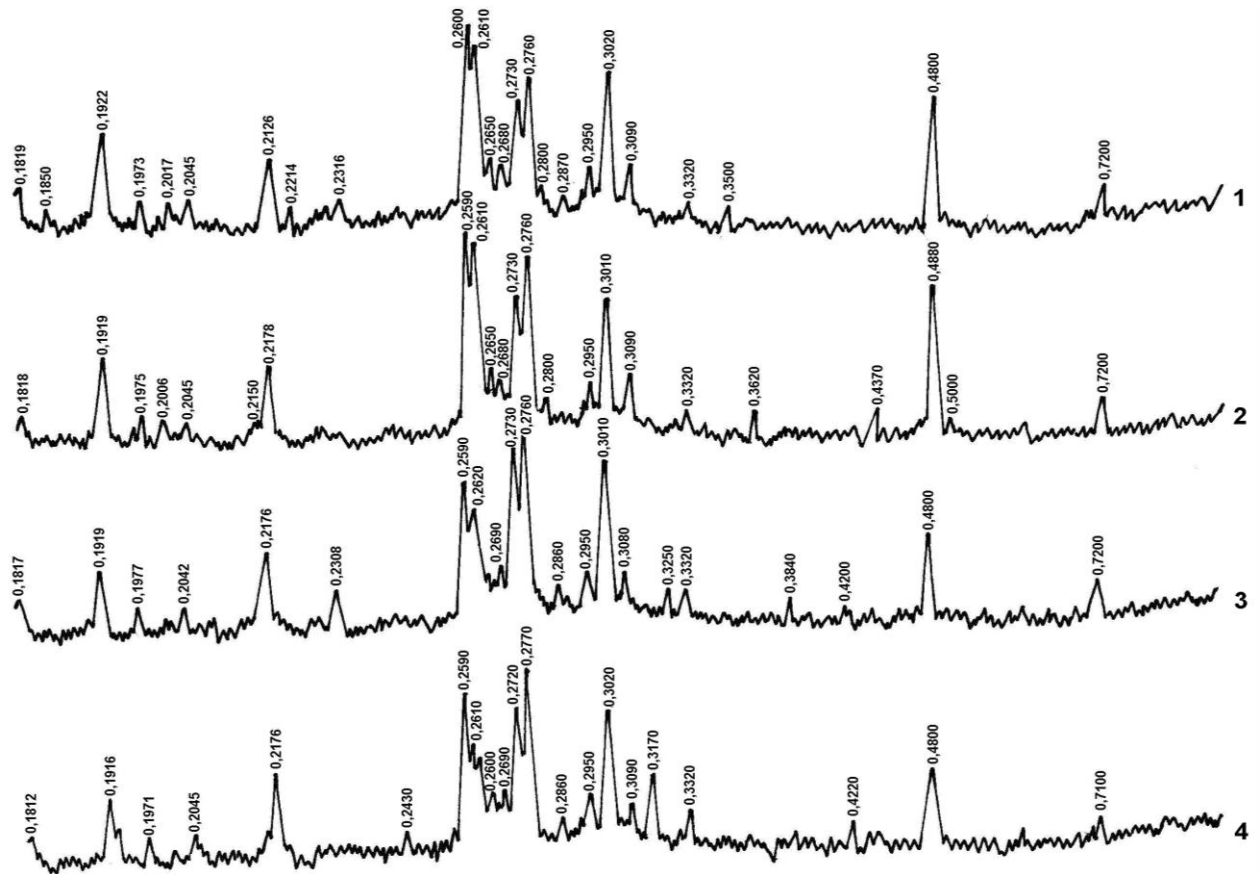


Рис. 4 Дифрактограми портландцементного каменю на основі:  
 1 - портландцемент без добавок; 2 - механоактивований портландцемент без добавок; 3 - портландцемент з 10 мас.% мікрокремнезему;  
 4 - механоактивований портландцемент з 10 мас.% мікрокремнезему

Про ефективність використання механоактивації в комплексі з добавкою мікрокремнезему свідчать також дослідження процесів гідратації цементу, які проведені за допомогою диференціально-термічного аналізу. На термограмах досліджуваних зразків спостерігається три ендотермічних ефекти: при  $150^{\circ}\text{C}$ , що відповідає виділенню води; при  $520^{\circ}\text{C}$  - пов'язаний з розпадом гідроокису кальцію; при  $740\text{-}760^{\circ}\text{C}$  - відповідає розпаду карбонату кальцію.

На мікрофотографіях спостерігається також частина щільно упакованих гексагональних пластин, які відносяться до гідроокису кальцію (рис.5а). Це підтверджується також даними мікрозондового аналізу. На іншій мікрофотографії можна побачити зерно мікрокремнезему, яке ще не вступило в реакцію з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис.5а,б).

В той же час велика частина введеного мікрокремнезему взаємодіє з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , утворюючи значну кількість кристалів гідросилікату кальцію.

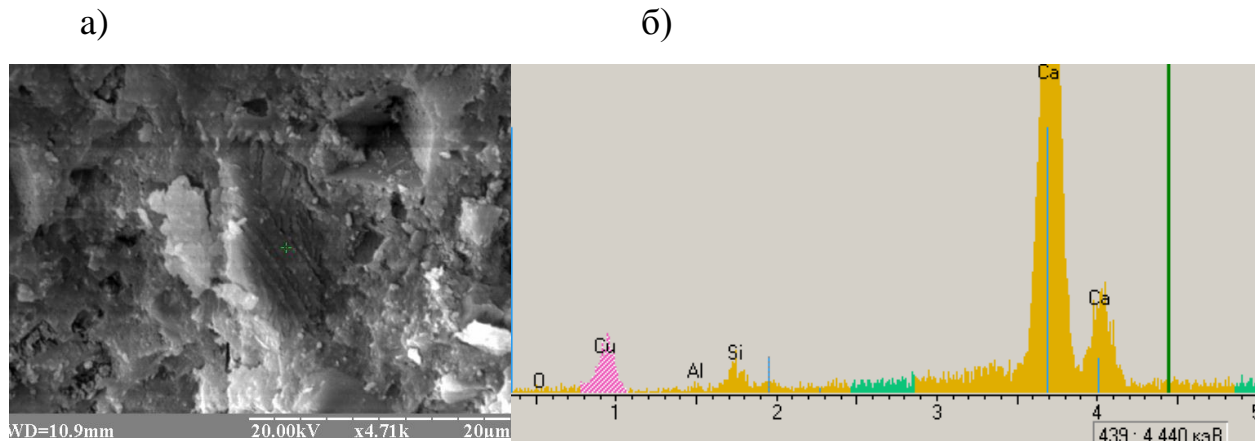


Рис. 5 Мікроструктура (а) і спектр характеристичного рентгенівського випромінювання (б) з поверхні цементного каменю на основі механоактивованого портландцементу з додатком 10 мас.% мікрокремнезему

Низькоосновні С-S-H кристалізуються у вигляді голок, сприяють утворенню міцних зв'язків між продуктами гідратації цементу, підвищуючи щільність і механічну міцність каменю (рис.6 а, б).

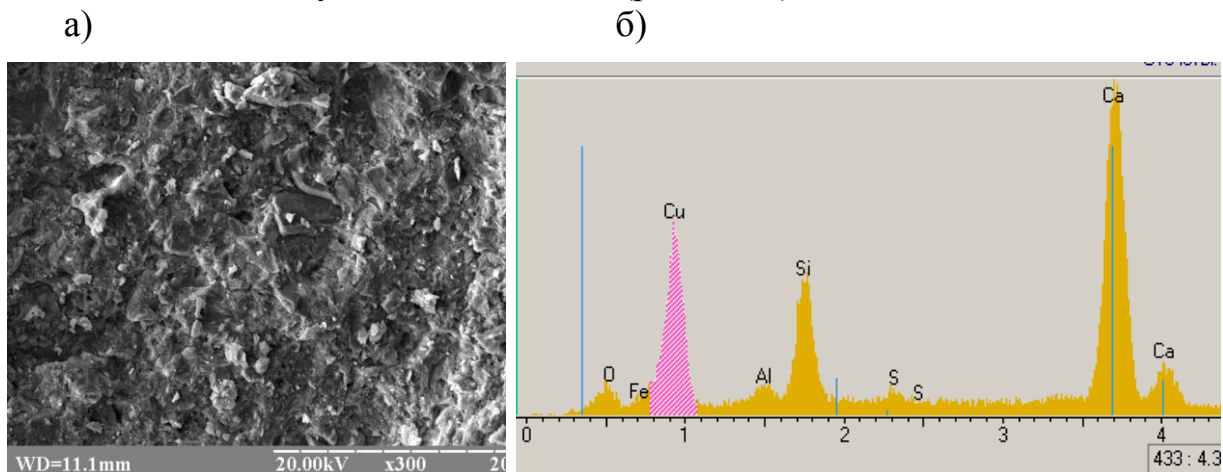


Рис.6 Мікроструктура (а) і спектр характеристичного рентгенівського випромінювання (б) з поверхні цементного каменю на основі механоактивованого портландцементу з додатком 10 мас.% мікрокремнезему

Виявлено, що введення в портландцемент органо-мінеральної добавки з одночасною механоактивацією в'язучого дає можливість регулювати процеси структуроутворення. Аналіз дифрактограм цементного каменю, показує, що в процесі механоактивації значно інтенсифікуються процеси гідратації, а введення 10% мікрокремнезему призводить до активної пуцоланової реакції між портландцементом і мікрокремнеземом. Крива диференціально-термічного аналізу свідчить про те, що введення мікрокремнезему в в'язуче призводить до зменшення кількості гідроокису кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за рахунок зв'язування його мікрокремнеземом.

Проведені дослідження показали, що механоактивація портландцементу з добавкою мікрокремнезему змінює якісний і кількісний склад новоутворень, що веде до зміни умов організації структури цементного каменю. У свою чергу, зміна характеру структуроутворення викликає зміну властивостей твердіючих композицій в порівнянні з цементними композиціями, отриманими за звичайною технологією. Направлена структурна модифікація приводить до підвищення міцності затверділих цементних композицій.

**У четвертому розділі** наведені результати досліджень фізико-механічних характеристик бетонів, а також розрахована техніко-економічна ефективність механоактивації в'язучого у присутності органо-мінеральної добавки. Наведені склади високоміцного бетону з врахуванням ресурсозбереження, а також приведена технологічна схема отримання механоактивованого в'язучого з добавкою мікрокремнезему. Для виявлення впливу рецептурно-технологічних факторів на фізико-механічні властивості бетону був проведений експеримент по 15-ти точковому трьохфакторному Д-оптимальному плану. У експерименті варіювалися наступні рецептурно-технологічні фактори:

$x_1$  - вміст мікрокремнезему (МК) в портландцементі (по масі) -  $5\pm 5\%$ ;

$x_2$  - витрата в'язучого у бетоні -  $450\pm 100$  кг/м<sup>3</sup>;

$x_3$  - питома поверхня ( $S_{\text{пит}}$ ) портландцементу -  $400\pm 100$  м<sup>2</sup>/кг.

Кількість суперпластифікатору для всіх строчок математичного плану приймалось рівним 1% від маси в'язучого. В результаті проведеного експерименту виявлена можливість підвищення міцності бетону в марочному віці, а також більш інтенсивного її набору, особливо в ранні терміни твердіння. Це досягається, на наш погляд, за рахунок активації зерен цементу і мікрокремнезему в умовах інтенсивних гідродинамічних дій на них, так і за рахунок модифікації їх поверхні добавкою ПАР.

Експериментальні дані по впливу рецептурно-технологічних факторів на механічні властивості високоміцного бетону приведені в табл. 4.

Аналіз експериментальних даних дозволяє зробити висновок про те, що кожен з перерахованих незалежних факторів суттєво впливає на міцність бетону як на механоактивованому в'язучому так і на в'язучому яке не підлягало механоактивації. Підтвердженням цьому являються графічні відображення міцності бетону при стиску в 28-и денному віці від досліджуваних факторів, рис. 7. Виявлено, що введення в портландцемент мікрокремнезему (для всіх вивчених витрат в'язучого), приводить до збільшення міцності бетону при стиску. Так, для бетону на механоактивованому в'язучому з витратою портландцементу 450кг/м<sup>3</sup> (при питомій поверхні портландцементу  $S_{\text{пит}}=400$ м<sup>2</sup>/кг) збільшення вмісту мікрокремнезему від 0 до 10%, приводить до підвищення міцності бетону з 84,4 до 105,8 МПа, тобто більше ніж на 20%. Аналогічний вплив мікрокремнезему спостерігається і для контрольних зразків - підвищення міцності бетону при цьому складає 17%.

Таблиця 4 План експерименту та фізико-механічні характеристики бетону

№ п/п	Рівні варіювання			МК, %	Витрати в'язучого, кг/м <sup>3</sup>	S <sub>плт.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Відгуки							
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>				R <sub>ст</sub> <sup>к</sup> , МПа			R <sub>ст,вод</sub> <sup>к</sup> , МПа	R <sub>ст</sub> <sup>а</sup> , МПа			R <sub>ст,вод</sub> <sup>а</sup> , МПа
							3дн.	7дн.	28дн.	28дн.	3дн.	7дн.	28дн.	28дн.
1	-	-	-	0	350	300	18,6	29,5	43,6	41,8	25,1	40,4	59,7	56,4
2	+	-	-	10	350	300	23,8	42,1	52,3	43,3	32,2	58,9	73,2	60,6
3	-	+	-	0	550	300	26,9	45,1	53,9	49,5	34,9	63,1	75,5	64,4
4	+	+	-	10	550	300	29,5	54,3	69,5	61,4	39,8	76	97,3	85,9
5	-	-	+	0	350	500	24,8	34,8	52,7	44,8	33,5	45,3	68,5	58,2
6	+	-	+	10	350	500	27,6	40,8	64,3	51,3	38,6	57,1	90	71,8
7	-	+	+	0	550	500	29,14	60,9	72,8	69,3	37,9	82,2	98,3	90,1
8	+	+	+	10	550	500	37,4	69,6	88,4	71,3	52,4	97,4	123,8	99,8
9	-	0	0	0	450	400	28,6	47,3	64,9	55,9	40	61,5	84,4	72,7
10	+	0	0	10	450	400	36,2	60,1	81,4	67,5	50,7	78,1	105,8	94,5
11	0	-	0	5	350	400	26,9	52,5	61,6	57,6	37,7	70,9	83,2	77,8
12	0	+	0	5	550	400	32,9	62,3	75,2	66,1	44,4	84,1	101	89,2
13	0	0	-	5	450	300	26,9	40,7	53,9	50,4	37,7	54,9	72,8	68,0
14	0	0	+	5	450	500	30	48,2	58,1	50,5	42	65,1	78,4	68,2
15	0	0	0	5	450	400	32,2	56,6	73,4	63,5	45,1	73,6	99,1	89,8

**Примітка:** R<sub>ст</sub><sup>а</sup>, МПа - міцність при стиску бетону на механоактивованому в'язучому; R<sub>ст</sub><sup>к</sup>, МПа - міцність при стиску бетону (контроль); R<sub>ст,вод</sub><sup>а</sup>, МПа - міцність при стиску бетону в водонасиченому стані на механоактивованому в'язучому; R<sub>ст,вод</sub><sup>к</sup>, МПа - міцність при стиску бетону в водонасиченому стані (контроль)

Для бетону на механоактивованому в'язучому з питомою поверхнею портландцементу  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$  введення до його складу 10% мікрокремнезему визиває підвищення міцності бетону при стиску з  $98 \text{ МПа}$  (МК=0%) до  $124 \text{ МПа}$  (МК=10%), тобто більш ніж на 20% (рис. 7).

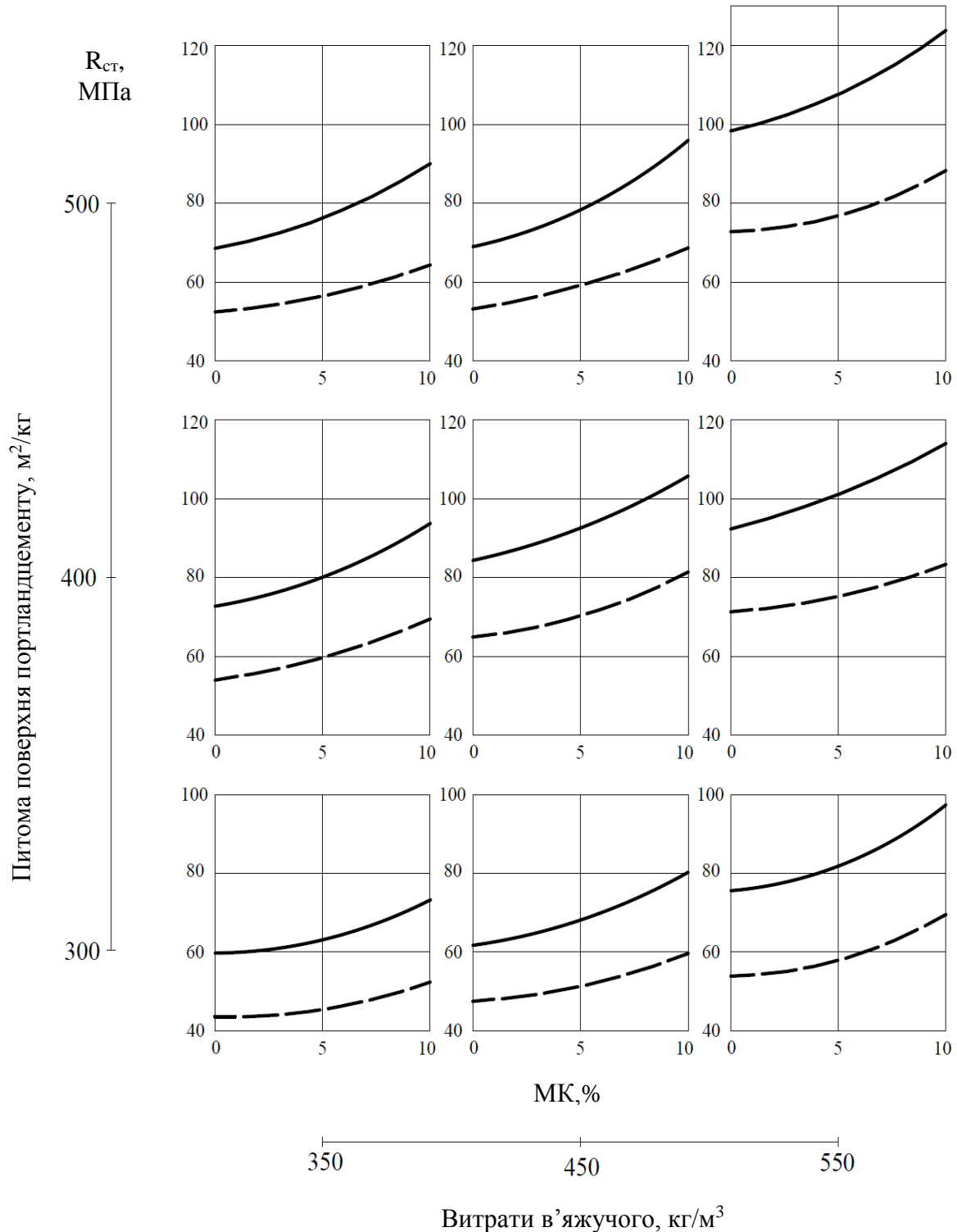


Рис. 7 Вплив вмісту мікрокремнезему в в'язучому на  $R_{ст}$  бетону

- - бетон на механоактивованому в'язучому;
- - - - - контроль



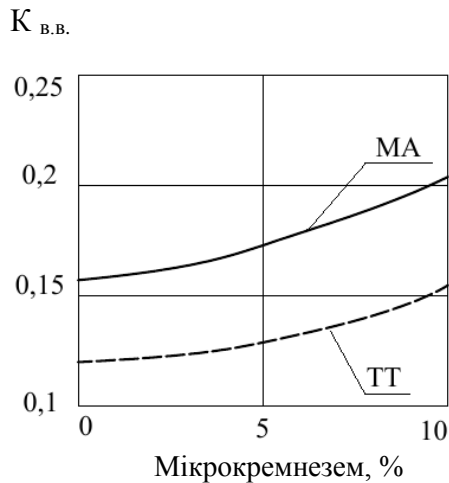


Рис. 8 Коефіцієнт ефективності використання в'язучого в бетоні: MA - в'язуче механоактивоване; TT - контроль

мікрокремнезему і суперпластифікатора С-3, в порівнянні з контролем. Значення  $K_{в.в.}$  зростає від 0,12 до 0,21 (в залежності від концентрації мікрокремнезему в в'язучому).

На базі отриманих математичних моделей, що відображають вплив рецептурно-технологічних факторів на фізико-механічні властивості високоміцного бетону виконана оптимізація складу бетонних сумішей. Розглядалися три варіанти вибору оптимального складу високоміцного бетону по 2-х мірним діаграмам. Варіанти відрізнялися витратою в'язучого: 350, 450 і 550  $\text{кг}/\text{м}^3$ , що відповідає рівням фактора  $x_2$  в діапазоні від  $-1$  до  $+1$ . При відповідних зафіксованих рівнях фактору  $x_2$  були побудовані діаграми у вигляді квадратів, що відображають вплив кількості мікрокремнезему ( $x_1$ ) і питомої поверхні в'язучого ( $x_3$ ) на рівень міцності при стиску бетонів на механоактивованому в'язучому у 28-ми денному віці, а також на значення водопоглинання і коефіцієнта розм'якшення. Загальним для усіх трьох варіантів критерієм обмеження був прийнятий коефіцієнт розм'якшення бетону не нижче 0,85 ( $K_p \geq 0,85$ ). В якості другого критерію обмеження була прийнята міцність при стиску бетону – 80, 90 і 100 МПа.

При витраті в'язучого 350  $\text{кг}/\text{м}^3$  (рис.9 а) було вибрано два оптимальні склади:

**1** - відповідає матеріалу з міцністю 90 МПа при  $K_p \geq 0,85$ . Досягається при питомій поверхні портландцементу 350  $\text{м}^2/\text{кг}$  при введенні 9,5% мікрокремнезему.

**2** - відповідає матеріалу з міцністю 80 МПа при  $K_p \geq 0,85$ . В цьому разі питома поверхня портландцементу складає 310  $\text{м}^2/\text{кг}$ , кількість мікрокремнезему - 10%. Бетон його складу має нижчу міцність, проте він є більш раціональним за рахунок економії енергії на помел в'язучого.

При витраті в'язучого 450  $\text{кг}/\text{м}^3$  (рис.9 б) також було вибрано два оптимальні склади:

Критерієм оцінки ефективності використання в'язучого був обраний коефіцієнт  $K_{в.в.}$ , який визначається як відношення міцності бетону при стиску (МПа) до витрати в'язучого ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ). Сенса коефіцієнта в порівняльній оцінці прийнятих технологічних рішень. Чим вище коефіцієнт  $K_{в.в.}$ , тим ефективніше технологія приготування суспензії, тим якісніший її склад.

Наведені на рис. 8. графічні відображення коефіцієнта  $K_{в.в.}$  свідчать про його збільшення для бетону, в'язуче якого піддавалося механоактивації в присутності

I-й: ПЦ=427,5кг/м<sup>3</sup>; МК=22,5кг/м<sup>3</sup>; Пісок=700кг/м<sup>3</sup>; Щебінь=1100кг/м<sup>3</sup>;  
 Вода=116кг/м<sup>3</sup>; С-3=4,5кг/м<sup>3</sup>.

II-й: ПЦ=405кг/м<sup>3</sup>; МК=45кг/м<sup>3</sup>; Пісок=700кг/м<sup>3</sup>; Щебінь=1100кг/м<sup>3</sup>;  
 Вода=125кг/м<sup>3</sup>; С-3=4,5кг/м<sup>3</sup>.

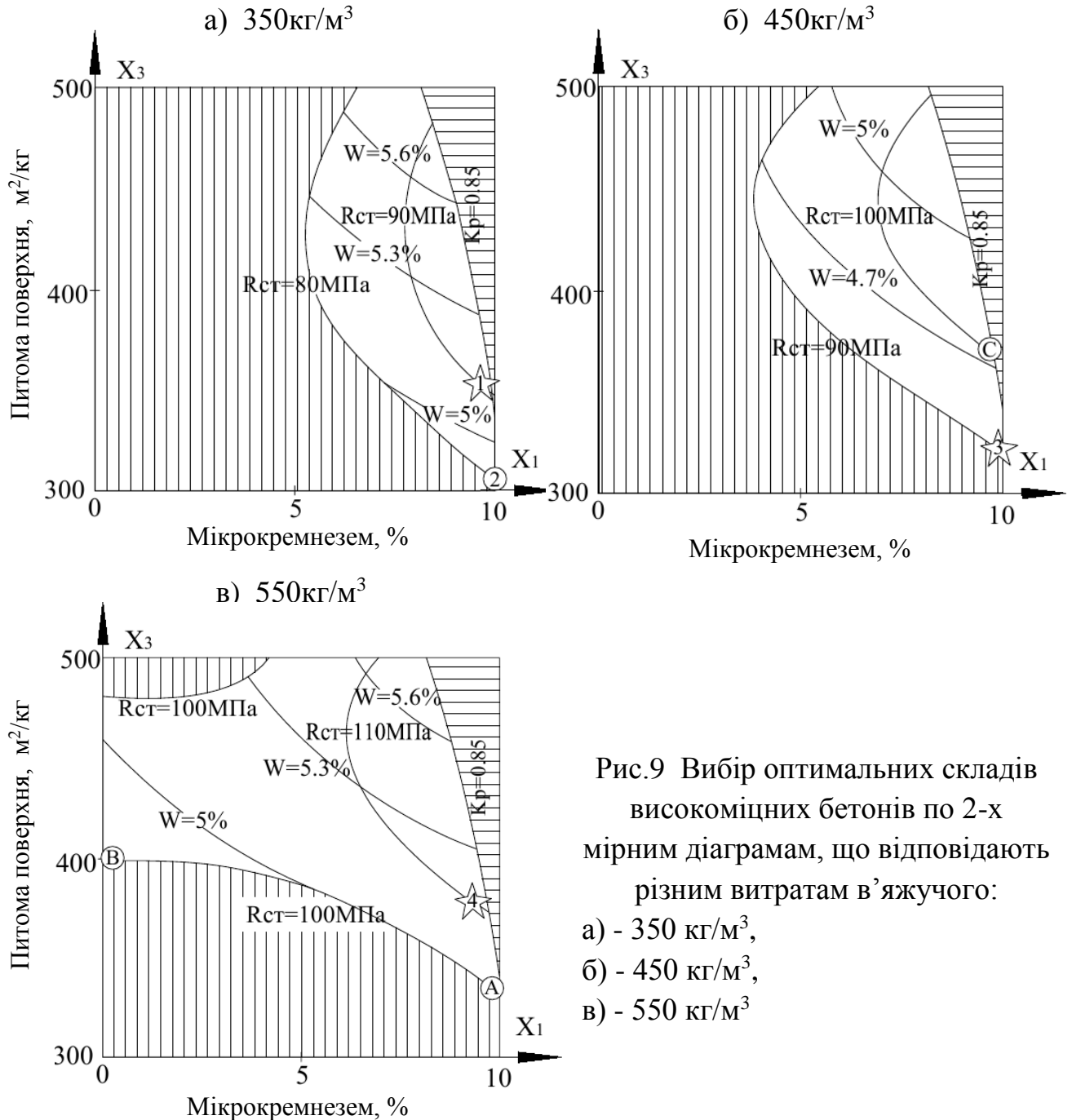


Рис.9 Вибір оптимальних складів високоміцних бетонів по 2-х мірним діаграмам, що відповідають різним витратам в'язучого:

- а) - 350 кг/м<sup>3</sup>,
- б) - 450 кг/м<sup>3</sup>,
- в) - 550 кг/м<sup>3</sup>

**З** - відповідає бетону з міцністю 90 МПа при  $K_p \geq 0,85$ . Досягається він при низькій питомій поверхні портландцементу 330 м<sup>2</sup>/кг і при введенні в нього 10% мікрокремнезему. Може бути рекомендований з точки зору використання портландцементу з відносно низькою питомою поверхнею.

**С** - відповідає бетону з міцністю 100 МПа при  $K_p \geq 0,85$ .

При витраті в'язучого  $550 \text{ кг/м}^3$  (рис.9 в) було вибрано три оптимальні склади:

**A** - відповідає бетону з міцністю 100 МПа при  $K_p \geq 0,85$ .

**B** - відповідає бетону з міцністю 100 МПа при  $K_p \geq 0,85$ .

**4** - відповідає бетону з підвищеною до 110 МПа міцністю при  $K_p \geq 0,85$ .

Вирішення оптимізаційної задачі дозволило підібрати оптимальні склади високоміцних бетонів, які можуть бути використані залежно від потрібних для конкретного завдання рівнів міцності і економічної доцільності з урахуванням поточних цін на енергоносії, устаткування і сировину.

## ВИСНОВКИ

1. Запропонований механізм активації портландцементу з добавкою мікрокремнезему, який враховує часте зіткнення без руйнування часток дисперсної фази в турбулентних потоках дисперсійного середовища з подальшою реалізацією трибоефектів шляхом взаємодії часток в'язучого з водою.

2. Встановлено, що механоактивація цементних суспензій у присутності розріджувача С-3 приводить до руйнування її структури, яке супроводжується значним зниженням ефективної в'язкості в 8-23 рази. Виявлено синергетичний ефект зниження в'язкості при введенні до складу цементної суспензії мікрокремнезему в кількості до 10% і суперпластифікатора С-3= 1%. Механоактивація в'язучого сприяє інтенсифікації процесів структуроутворення в порівнянні з традиційно приготовленими цементними суспензіями, що виражається:

- в скороченні термінів тужавлення (початок - на  $17 \div 20$  %, кінець - на  $16 \div 18$  %);
- більшою величиною максимального розігріву суспензії - з  $54$  до  $62^\circ\text{C}$ ;
- інтенсивнішим набором пластичної міцності.

3. Введення в портландцемент органо-мінеральної добавки з одночасною механоактивацією в'язучого дає можливість регулювати процеси структуроутворення. Аналіз дифрактограм цементного каменю показує, що в процесі механоактивації значно інтенсифікуються процеси гідратації, а введення 10 % мікрокремнезему приводить до активної пуцоланової реакції між мікрокремнеземом та портландцементом. Крива диференціально-термічного аналізу свідчить про те, що введення мікрокремнезему в в'язуче приводить до зменшення кількості гідроокису кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за рахунок зв'язування мікрокремнеземом.

4. Експериментально встановлено, що механоактивація рядового портландцементу у присутності мікрокремнезему і суперпластифікатора С-3 дозволяє отримувати важкі бетони класів С35/45...С90/105 з витратою в'язучого від  $450$  до  $550 \text{ кг/м}^3$ .

5. Оптимізовані склади високоміцного бетону, що забезпечують максимальні значення коефіцієнта використання в'язучого  $K_{в.в.}$ .

Механоактивація цементно-вміщуючого в'язучого в присутності органічно-мінеральної добавки підвищує коефіцієнт використання в'язучого з 0,12 до 0,21 тобто більш ніж на 70%.

6. За результатами експериментальних досліджень на виробничих площах ЗАТ «ПК» здійснений дослідно-промисловий випуск бетонної суміші загальним об'ємом 15 м<sup>3</sup> за роздільною технологією з використанням високошвидкісного змішувача для виготовлення монолітних колон з бетону класу С35/45.

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

1. Барабаш И.В. Механохимическая активация дисперсных систем/ И.В. Барабаш, К.А. Стрельцов, Л.Н. Ксеншкевич // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2007. – вип. №27. - С.16-21.

2. Барабаш И.В. Раздельная технология приготовления бетонных смесей/ И.В. Барабаш, В.Н. Выровой, Т.И. Барабаш, Л.Н. Ксеншкевич // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2008. - вип. №29.- С.18-20

3. Барабаш И.В. Органо-минеральный модификатор и его влияние на эффективную вязкость цементосодержащих суспензий / И.В. Барабаш, Л.Н. Ксеншкевич, Т.И. Барабаш, А.В. Дорофеев // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2008. - вип. №30. - С.15-19.

4. Ксеншкевич Л.Н. Влияние микрокремнезема на эффективную вязкость цементных суспензий / Л.Н. Ксеншкевич, Т.И. Барабаш, О.П. Тесля //ОДАБА Вісник вип. №31 Одеса-2008. С.177-180.

5. Барабаш И.В. Синергетический эффект снижения вязкости механоактивированных цементных суспензий с добавкой микрокремнезема/ И.В. Барабаш, Л.Н. Ксеншкевич, К.А. Стрельцов, С.А. Крюковская, Е.И. Болатова // Моделирование и оптимизация в материаловедении: Мат-лы к 47 -му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов. - Одесса.- Астропринт. - 2008 С. 137-138.

6. Барабаш И.В. Влияние микрокремнезема на кинетику структурообразования механоактивированных цементных суспензий/ И.В. Барабаш, Л.Н. Ксеншкевич, А.А. Тертычный, А.О. Косюга, В.В. Пряхина // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2010. - вип. №38. – С.31-34.

7. Ксеншкевич Л.Н. Физико-химические и физико-механические методы исследования цементного камня с добавкой микрокремнезема/ Л.Н. Ксеншкевич, И.В. Барабаш // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2010. - вип. №40. - С.161-167.

8. Ксеншкевич Л.Н. Физико-химические и физико-механические методы исследования цементного камня с добавкой микрокремнезема/ Л.Н. Ксеншкевич, А.И. Уварова // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2011. - вип. №41. - С.152-158.

9. Ксеншкевич Л.Н. Влияние микрокремнезема на прочность бетона / Л.Н. Ксеншкевич, И.В. Барабаш, А.В. Дорофеев // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2011. - вип. №44. - С.157-161.

10. Ксеншкевич Л.Н. Органо-минеральная добавка и ее влияние на прочность бетона / Л.Н. Ксеншкевич, А.В. Дорофеев, А.И. Ворохаев // Вісник ОДАБА. – Одеса: ОДАБА. - 2012. - вип. №46. - С.197-201.

11. Ксеншкевич Л.Н. Свойства высокопрочных бетонов на механоактивированном вяжущем / Л.Н. Ксеншкевич, И.В. Барабаш, А.В. Дорофеев // Вісник ОДАБА. – ОДЕСА Зовнішрекламсервіс 2012. - вип. №48. - С.264-269.

### АНОТАЦІЯ

**Ксеншкевич Л.М. Високоміцні бетони на механоактивованому в'язучому. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. – Одеська державна академія будівництва та архітектури Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Одеса, 2013 року.

Дисертаційна робота присвячена питанням підвищення ефективності використання рядового портландцементу у високоміцних бетонах за рахунок його механоактивації з органо-мінеральною добавкою. Визначені режими швидкісного змішування суспензій портландцементу з органо-мінеральною добавкою, що забезпечує максимальне зниження їх ефективної в'язкості. Виявлено вплив механоактивації портландцементу з органо-мінеральною добавкою на терміни тужавлення, тепловиділення та кінетику зміни пластичної міцності твердіючого цементного каменю. Оптимізовані рецептурно-технологічні фактори отримання високоміцного бетону (45...105МПа) на механоактивованому в'язучому з органо-мінеральною добавкою та визначена техніко-економічна ефективність оптимізованих складів високоміцного бетону. Здійснено випуск бетонної суміші загальним об'ємом 15 м<sup>3</sup> за роздільною технологією з використанням високошвидкісного змішувача для виготовлення монолітних колон з бетону класу С35/45.

**Ключові слова:** активна мінеральна добавка, поверхневе моделювання, механоактивація, пуцоланова активність, гідратація цементу, властивості бетону, оптимізація складу.

### АННОТАЦИЯ

**Ксеншкевич Л.М. Высокопрочные бетоны на механоактивированном вяжущем. - На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 - строительные материалы и изделия. - Одесская государственная академия строительства и архитектуры Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Одесса, 2012.

Диссертационная работа посвящена вопросам повышения эффективности использования рядового портландцемента в высокопрочных бетонах за счет его механоактивации и модификации органо-минеральной добавкой. Определены режимы скоростного смешения суспензий портландцемента с органо-минеральной добавкой, обеспечивающей максимальное снижение их эффективной вязкости. Выявлено влияние механоактивации портландцемента с органо-минеральной добавкой на сроки схватывания, тепловыделение и кинетику изменения пластической прочности твердеющего цементного камня. Выявлено, что механоактивация портландцемента с добавкой микрокремнезема изменяет качественный и количественный состав новообразований, что ведет к изменению условий организации структуры цементного камня. Направленная структурная модификация приводит к ускорению гидратации твердеющих цементных композиций, о чем свидетельствуют данные рентгено-фазового, дифференциально-термического и микроскопического анализа. Проведенный эксперимент по 3-х факторному Д-оптимальному плану позволил установить влияние рецептурно-технологических факторов ( $x_1$  - содержание микрокремнезема в вяжущем -  $5\pm 5\%$ ;  $x_2$  - расход вяжущего в бетоне -  $450\pm 100$  кг/м<sup>3</sup>;  $x_3$  - удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) портландцемента -  $400\pm 100$  м<sup>2</sup>/кг) на физико-механические свойства бетона (прочность при сжатии, коэффициент размягчения, водопоглощение). Установлено, что использование механоактивированного рядового портландцемента с органо-минеральной добавкой (микрокремнезем+С-3) позволяет получать высокопрочные бетоны с прочностью при сжатии в 28-и суточном возрасте до 120 МПа.

Оптимизированы составы высокопрочного бетона, обеспечивающие максимальные значения коэффициента использования вяжущего  $K_{и.в.}$ . Для бетона на механоактивированном вяжущем значение  $K_{и.в.}$  возрастает с 0,16 до 0,21 т.е. почти в 1,3 раза.

Оптимизированы рецептурно-технологические факторы получения высокопрочного бетона (45...105МПа) на механоактивированном вяжущем с органо-минеральной добавкой, определена технико-экономическая эффективность разработанных составов высокопрочного бетона. Осуществлено изготовление монолитных колонн из бетонной смеси с органо-минеральной добавкой, приготовленной по отдельной технологии с использованием скоростного смесителя. Общий объем бетона класса С35/45 составил 15 м<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** активная минеральная добавка, поверхностное моделирование, механоактивация, пуццолановая активность, гидратация цемента, свойства бетона, оптимизация состава.

## SUMMARY

**Ksenshkevich L.M. High-strength concrete on the mechanically activated binder. – Manuscript.**

Thesis for Candidate of Technical Science degree by speciality 05.23.05 – Building Materials and Produce. – Odessa State Academy of Building and Architecture, Ministry of Education, Science, Youth and Sports of Ukraine, Odessa, 2013.

Dissertation is devoted to the research in improving the efficiency of ordinary Portland cement in high-strength concrete by means of its mechanical activation and modification by the organic mineral additive. The high-speed mixing modes of Portland cement slurries with the organic mineral additive have been defined that provides maximum reduction of their effective viscosity. The influence of the mechanical activation of Portland cement with the organic mineral additive on setting time, heat emission and kinetics of plastic hardening cement's strength change has been found. The prescription and technological parameters have been optimized to obtain the high-strength concrete (45...105 MPa) on the mechanically activated binder with the organic mineral additive; the technical and economic efficiencies of ductile concrete optimized composition have been determined. Producing of the concrete mixture by the total volume 15 m<sup>3</sup> has been carried out on separate technology using high-speed mixer to manufacture monolithic columns with concrete strength class of C35/45.

**Keywords:** active mineral additive, surface modeling, mechanical activation, pozzolanic activity, cement hydration, concrete properties, optimization of composition.