

АНОТАЦІЯ

Давідчук В.Г. Механохімічна активація портландцементу з добавкою меленого кварцового піску і її вплив на механічні характеристики будівельного розчину та бетону. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія». – Одеська державна академія будівництва та архітектури Міністерства освіти і науки України, Одеса, 2025.

Дисертаційна робота присвячена теоретичному і експериментальному дослідженню цементного каменю, будівельного розчину та бетону з покращеними механічними властивостями на модифікованому механоактивованому портландцементі, з добавкою меленого кварцового піску.

У вступі обґрунтовано вибір теми дослідження, представлено зв'язок з науковою тематикою академії, сформульовано мету та задачі досліджень, представлено методики досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення роботи.

Мета роботи полягає в підвищенні ефективності використання портландцементу в будівельних розчинах та бетонах шляхом його механохімічної активації у роторному швидкісному змішувачі в присутності меленого кварцового піску, мікрокремнезему та суперпластифікатору.

В роботі розглянуті наступні задачі дослідження:

- визначити вплив добавки меленого кварцового піску на характеристики цементного тіста та міцність цементного каменю;
- визначити сумісний вплив механоактивації, добавки меленого кварцового піску та суперпластифікатору на характеристики цементного тіста;
- визначити вплив механохімічної активації портландцементу з добавкою меленого кварцового піску та суперпластифікатору на міцність на стиск цементного каменю;

- дослідити вплив механохімічної активації портландцементу з добавкою меленого кварцового піску, суперпластифікатору та мікрокремнезему на міцність на стиск будівельного розчину;

- дослідити вплив механохімічної активації, вмісту портландцементу, добавки меленого кварцового піску, суперпластифікатору та мікрокремнезему на міцність на стиск та стираність бетону;

- впровадити результати досліджень в промислове виробництво бетонної суміші на механоактивованому змішаному в'язучому в присутності суперпластифікатору.

У першому розділі дисертації розглянуті літературні джерела, які пов'язані з розглядом питань щодо використання механохімічної активації, меленого кварцового піску, як мінеральної добавки до портландцементу, суперпластифікаторів та їх вплив на властивості будівельних розчинів та бетонів.

Розкрито переваги добавки меленого кварцового піску до портландцементу, у порівнянні з другими мінеральними добавками. Це пов'язано як з широким розповсюдженням кварцового піску в природі, так і з його міцностними характеристиками. Введення меленого піску до складу портландцементу сприяє як зниженню водотвердого відношення, так і зниженню витрати змішаного в'язучого. Завдяки дрібній дисперсності ця добавка сприяє ущільненню цементного каменю, що підвищує його механічну міцність. Оскільки мелений кварцовий пісок є інертним матеріалом, він не вступає в хімічну реакцію з гідратуючими компонентами цементу.

Додавання мікрокремнезему до портландцементу сприяє підвищенню його міцності, довговічності та стійкості до агресивних середовищ. Це зумовлено двома основними механізмами: пуцолановою реакцією та ущільненням структури цементного каменю. Пуцоланова реакція відбувається між мікрокремнеземом та гідроксидом кальцію (Ca(OH)_2), що утворюється при гідратації цементу. Внаслідок цієї реакції утворюються додаткові

гідратовані силікати кальцію (C-S-H гелі), які є основними носіями міцності бетону.

Що стосується впливу суперпластифікуючих добавок до бетону, то слід відмітити, що їх наявність в складі як розчинової, так і бетонної суміші сприяє покращенню якості затверділих композитів. Використання суперпластифікуючих добавок сприяє зниженню їх водопотреби при одночасному збереженні або підвищенні плинності. В результаті застосування суперпластифікаторів знижується внутрішнє тертя між тонкодисперсними частками портландцементу, що дозволяє отримати більш однорідні бетонні суміші при збереженні відносно низького вмісту води. Все це приводить до підвищення якості як бетонних сумішей, так і бетонів на їх основі.

Наряду з суперпластифікаторами позитивний вплив на властивості будівельного розчину та бетону надає активація портландцементу. Активація портландцементу представляє собою процес підвищення його реакційної здатності шляхом фізико-хімічного, механічного або термічного впливу. Методи активації портландцементу спрямовані на підвищення його активності та поліпшення експлуатаційних характеристик. Активація може бути здійснена різними способами, включаючи фізичні, хімічні та комбіновані підходи. Активація сприяє прискоренню гідратації та взаємодії компонентів, підвищенню активності сполучних компонентів та зниженню витрати в'язучого.

Серед розглянутих методів активації перспективним є метод механохімічної активації. Механохімічна активація ґрунтується на енергії, що виділяється під час механічного впливу, зокрема при терті, стискуванні, ударі або розриві часток в матеріалі. Серед основних фізичних змін при механохімічній активації інтерес представляє активізація поверхневих шарів. У результаті механічної дії на поверхні частинок утворюються активні центри, здатні ефективно взаємодіяти з водою та хімічними добавками, що прискорює реакції гідратації. Використання механохімічної активації портландцементу у технології виготовлення розчинових та бетонних сумішей сприяє одержанню

композитів з підвищеними механічними характеристиками, особливо на ранніх етапах тверднення.

На основі отриманої інформації сформульована основна гіпотеза дисертаційного дослідження. Вона полягає у підвищенні ефективності використання портландцементу в будівельних розчинах та бетонах за рахунок його механохімічної активації. Особливо зростає роль механохімічної активації в'язучого, при сумісному використанні суперпластифікатору та меленого кварцового піску. Сумісне застосування рецептурно-технологічних факторів (РТФ) – механоактивації, мелений кварцового піску, мікрокремнезему та суперпластифікатору сприяє підвищенню механічних характеристик як будівельних розчинів так і бетонів.

У другому розділі наведено блок-схему досліджень та послідовність їх проведення. Представлено характеристики сировинних матеріалів та добавок.

У дослідженнях використовували портландцемент ПЦ II/A-K(Ш-B)-500P (із силікатним пилом та гранульованим доменним шлаком), суперпластифікатор Релаксол-СуперПК, кварцовий пісок з $M_{кр}=2,5$ та мелений кварцовий пісок (питома поверхня $300 \text{ м}^2/\text{кг}$). У якості крупного заповнювача використовувався гранітний щебінь фракцій 5-10 та 10-20 мм у співвідношенні 50% до 50% (по масі). У якості активної мінеральної добавки використовувався аморфний мікрокремнезем (питома поверхня $20000 \text{ м}^2/\text{кг}$).

У процесах проведення досліджень та обробки результатів використовували методики математичного планування експериментів. Такі методики дозволили скоротити кількість необхідних випробувань, які були необхідні для виявлення впливу незалежних перемінних факторів на властивості будівельного розчину або бетону (при забезпеченні необхідної точності результатів).

Для визначення впливу РТФ на міцність на стиск цементного каменю, будівельного розчину та бетону були проведені двофакторний, трифакторний та чотирифакторний планові експерименти. Оптимізація РТФ при визначенні

стираності бетону досягалася шляхом використання чотирифакторного планового експерименту.

Обробку результатів експериментальних досліджень виконували за допомогою комп'ютерних технологій. Збір, обробка та класифікація отриманих експериментальних даних, редагування рисунків і графіків здійснювалися за допомогою програмного забезпечення, що входить до складу Microsoft Office 2016.

Побудова і аналіз поліноміальних моделей виконувалися з використанням діалогової системи COMPREX, за стандартними методиками і з ступенем ризику $\alpha=0,2$. Цей комплекс розроблено на кафедрі процесів і апаратів в технології будівельних матеріалів ОДАБА.

У третьому розділі проведено експериментальні дослідження з вивчення впливу добавки меленого піску до портландцементу на властивості цементного тіста та цементного каменю, впливу механохімічної активації портландцементу на властивості цементного тіста, впливу добавки суперпластифікатору на механічні властивості цементного тіста та сумісний вплив наведених факторів на міцність цементного каменю на стиск у віці 3-х, 7-ми та 28-ми діб тверднення.

Експериментально встановлено, що добавка 20% меленого піску забезпечує зниження водотвердого відношення більше ніж на 10% (з 0,387 до 0,348), відстрочення початку тужавлення більше ніж на 16% та кінця тужавлення на 11%, сповільнює процес гідратації на 60 хв. Наявність добавки 40% меленого піску забезпечує зниження водотвердого відношення більше ніж на 16% (з 0,387 до 0,324), відстрочення початку тужавлення більше ніж на 24% та кінця тужавлення на 16%, сповільнює процес гідратації на 90 хв.

Використання механохімічної активації (180 сек) портландцементу викликає зниження водотвердого відношення майже на 11% (з 0,387 до 0,346), а сумісний вплив активації та добавки 40% меленого піску дозволяє знизити

водотверде відношення майже на 27% (з 0,387 до 0,284). Механоактивація викликає прискорення процесу гідратації на 90 хв.

Сумісне використання механохімічної активації та добавок (мелений пісок та суперпластифікатор) дозволяє знизити водотверде відношення змішаного в'язучого на 55% (з 0,387 до 0,173).

Проводили двофакторний плановий експеримент по визначенню впливу факторів на міцність на стиск цементного каменю. Було виявлено, що використання механоактивації, меленого кварцового піску та суперпластифікатору сприяє зниженню водоцементного відношення на 55% (з 0,387 до 0,173), та підвищенню міцності на стиск на 87% (з 40,2 до 75,3 МПа) у марочному віці.

У четвертому розділі проведено експериментальні дослідження впливу механохімічної активації, меленого кварцового піску, суперпластифікатору та мікрокремнезему на міцність на стиск будівельного розчину у віці 1-ї, 7-ми та 28-ми діб тверднення. Проводили трифакторний плановий експеримент по визначенню впливу варійованих факторів на міцність на стиск будівельного розчину.

Аналізуючі результати було встановлено, що механохімічна активація (180 сек) портландцементу сприяє зростанню міцності будівельного розчину на стиск на 13% (з 46 до 51,5 МПа) в марочному віці, добавка суперпластифікатору (1%) сприяє зростанню міцності будівельного розчину на стиск на 56% (з 46 до 71,8 МПа) в марочному віці, добавка мікрокремнезему (10%) сприяє зростанню міцності будівельного розчину на стиск на 8% (з 46 до 49,5 МПа) в марочному віці. Сумісна дія механохімічної активації (180 сек), добавки меленого кварцового піску (40%), суперпластифікатору (1%) та мікрокремнезему (10%) до портландцементу сприяють зниженню витрати цементу на 46% та зростанню міцності будівельного розчину на стиск на 38% (з 46 до 63,8 МПа) в марочному віці.

У п'ятому розділі проведено експериментальні дослідження з вивчення сумісного впливу механохімічної активації, вмісту портландцементу,

меленого кварцового піску, суперпластифікатору та мікрокремнезему на міцність на стиск та стиранисть бетонів. Для цього проводили чотирифакторний плановий експеримент по визначенню впливу факторів на міцність на стиск бетону.

Виявлено, що збільшення вмісту портландцементу (на 29%) сприяє зростанню міцності бетону на стиск на 19% в марочному віці. Сумісна дія механохімічної активації (180 сек) змішаного вяжучого з добавкою меленого кварцового піску (40%), суперпластифікатору (1%) та мікрокремнезему (10%) до портландцементу (на 29% більше) дозволяє забезпечити зниження витрати портландцементу з 350 до 225 кг/м³ (на 35,8%) та зростання міцності бетону на стиск з 35,1 до 58,3 МПа (на 66%) в марочному віці. Сумісна дія механоактивації та добавок підвищує стійкість бетону до стирання у 2,2 рази (з 0,22 до 0,1 г/см²) в марочному віці.

Отримані результати дослідження підтверджують гіпотезу про покращення властивостей (міцність на стиск, стиранисть) як будівельних розчинів, так і бетонів шляхом використання механохімічної активації портландцементу з добавкою меленого кварцового піску (до 40% від маси портландцементу), суперпластифікатору та мікрокремнезему, при умові зниження витрати в'язучого.

За результатами досліджень дисертаційної роботи в промислових умовах виготовлено 9 м³ бетонної суміші на механоактивованому змішаному в'язучому в присутності суперпластифікатору.

Ключові слова: механохімічна активація, мелений кварцовий пісок, суперпластифікатор, мікрокремнезем, портландцемент, швидкісний змішувач, екзотермія, міцність на стиск.

ABSTRACT

Davidchuk V.G. Mechanochemical activation of Portland cement with the addition of ground quartz sand and its effect on the mechanical characteristics of mortar and concrete. – Copyrighted manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of technical sciences in specialty 192 "Construction and civil engineering". - Odessa State Academy of Construction and Architecture of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Odessa, 2025.

The dissertation is devoted to the theoretical and experimental study of cement stone, mortar and concrete with improved mechanical properties on modified mechanically activated Portland cement, with the addition of ground quartz sand.

The introduction substantiates the choice of the research topic, presents the connection with the scientific theme of the Academy, formulates the goals and objectives of the research, presents the research methods, defines the scientific novelty and practical significance of the work.

The purpose of the work is to increase the efficiency of using Portland cement in building mortars and concretes by its mechanochemical activation in a rotary high-speed mixer in the presence of ground quartz sand, microsilica and superplasticizer.

The following research objectives are considered in the work:

- to determine the effect of adding ground quartz sand on the characteristics of cement paste and the strength of cement stone;
- to determine the combined effect of mechanical activation, adding ground quartz sand and superplasticizer on the characteristics of cement paste;
- to determine the effect of mechanochemical activation of Portland cement with the addition of ground quartz sand and superplasticizer on the compressive strength of cement stone;
- to study the effect of mechanochemical activation of Portland cement with the addition of ground quartz sand, superplasticizer and microsilica on the compressive strength of building mortar;
- to study the effect of mechanochemical activation, Portland cement content, adding ground quartz sand, superplasticizer and microsilica on the compressive strength and abrasion of concrete;
- to implement the research results in the industrial production of concrete mix on a mechanically activated mixed binder in the presence of a superplasticizer.

The first chapter of the dissertation reviews literary sources related to the consideration of the issues of using mechanochemical activation, ground quartz sand as a mineral additive to Portland cement, superplasticizers and their effect on the properties of building solutions and concrete.

The advantages of adding ground quartz sand to Portland cement are revealed, compared to other mineral additives. This is due to both the widespread occurrence of quartz sand in nature and its strength characteristics. The introduction of ground sand into the composition of Portland cement helps to reduce both the water-solid ratio and the consumption of mixed binder. Due to its small dispersion, this additive helps to compact the cement stone, which increases its mechanical strength. Since ground quartz sand is an inert material, it does not enter into a chemical reaction with the hydratable components of cement.

Adding microsilica to Portland cement increases its strength, durability and resistance to aggressive environments. This is due to two main mechanisms: the pozzolanic reaction and the compaction of the cement stone structure. The pozzolanic reaction occurs between microsilica and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), formed during cement hydration. As a result of this reaction, additional hydrated calcium silicates (C-S-H gels) are formed, which are the main carriers of concrete strength.

As for the effect of superplasticizing additives on concrete, it should be noted that their presence in both the mortar and concrete mixtures improves the quality of hardened composites. The use of superplasticizing additives helps to reduce their water demand while maintaining or increasing fluidity. As a result of the use of superplasticizers, internal friction between finely dispersed particles of Portland cement is reduced, which makes it possible to obtain more homogeneous concrete mixtures while maintaining a relatively low water content. All this leads to an improvement in the quality of both concrete mixtures and concretes based on them.

Along with superplasticizers, the activation of Portland cement has a positive effect on the properties of mortar and concrete. Activation of Portland cement is a process of increasing its reactivity by physicochemical, mechanical or thermal

action. Portland cement activation methods are aimed at increasing its activity and improving performance characteristics. Activation can be carried out in various ways, including physical, chemical and combined approaches. Activation helps to accelerate the hydration and interaction of components, increase the activity of the connecting components and reduce the consumption of the binder.

Among the considered activation methods, the mechanochemical activation method is promising. Mechanochemical activation is based on the energy released during mechanical action, in particular, friction, compression, impact or rupture of particles in the material. Among the main physical configurations in mechanochemical activation, the activation of surface layers is of interest. As a result of mechanical action, active centers are formed on the surface of the particles that can effectively interact with water and chemical additives, which accelerates the hydration reaction. The use of mechanochemical activation of Portland cement in the technology of manufacturing mortar and concrete mixtures helps to obtain composites with improved mechanical characteristics, especially in the early stages of hardening.

Based on the information obtained, the main hypothesis of the dissertation research was formulated. It consists in increasing the efficiency of using Portland cement in building solutions and concretes due to its mechanochemical activation. The role of mechanochemical activation of the binder especially increases with the combined use of superplasticizer and ground quartz sand. The combined use of recipe-technological factors (RTF) - mechanical activation, ground quartz sand, microsilica and superplasticizer contributes to the improvement of the mechanical characteristics of both building solutions and concretes.

The second chapter presents a block diagram of the research and the sequence of its implementation. The characteristics of raw materials and additives are presented.

The research involved Portland cement CEM II/A-M (S-L)-42,5R (with silicate dust and granulated blast furnace slag), superplasticizer Relaxol-SuperPC, quartz sand with $M_{kr}=2.5$ and ground quartz sand (specific surface area $300 \text{ m}^2/\text{kg}$).

Granite crushed stone of fractions 5-10 and 10-20 mm in a ratio of 50 to 50% (by weight) was used as a coarse filler. Amorphous microsilica was used as an active mineral additive (specific surface area 20,000 m²/kg).

The methods of mathematical planning of experiments were used in the research and processing of the results. Such techniques have made it possible to reduce the number of tests required to identify the influence of independent variable factors on the properties of mortar or concrete (while ensuring the required accuracy of the results).

To determine the effect of RTF on the compressive strength of cement stone, mortar and concrete, two-factor, three-factor and four-factor planned experiments were conducted. Optimization of RTF in determining the abrasion of concrete was achieved by using a four-factor planned experiment.

The results of experimental studies were processed using computer technologies. Collection, processing and classification of the obtained experimental data, editing of figures and graphs were carried out using the software included in Microsoft Office 2016.

The construction and analysis of polynomial models were performed using the COMPEX dialog system, according to standard methods and with a risk level of $\alpha = 0.2$. This complex was developed at the Department of Processes and Apparatus in Construction Materials Technology of OSACEA.

In the third chapter, experimental studies were conducted to study the effect of adding ground sand to Portland cement on the properties of cement paste and cement stone, the effect of mechanochemical activation of Portland cement on the properties of cement paste, the effect of adding a superplasticizer on the mechanical properties of cement paste, and the combined effect of the above factors on the compressive strength of cement stone at the age of 3, 7 and 28 days of hardening.

It has been experimentally established that the addition of 20% ground sand provides a decrease in the water-solid ratio by more than 10% (from 0.387 to 0.348), a delay in the onset of setting by more than 16% and the end of setting by 11%, and slows down the hydration process by 60 min. The presence of an additive of 40%

ground sand provides a decrease in the water-solid ratio by more than 16% (from 0.387 to 0.324), a delay in the onset of setting by more than 24% and the end of setting by 16%, and slows down the hydration process by 90 min.

The use of mechanochemical activation (180 sec) of Portland cement causes a decrease in the water-solid ratio by almost 11% (from 0.387 to 0.346), and the combined effect of activation and the addition of 40% ground sand allows for a decrease in the water-solid ratio by almost 27% (from 0.387).

Mechanical activation causes an acceleration of the hydration process by 90 min. The combined use of mechanochemical activation and additives (ground sand and superplasticizer) allows for a decrease in the water-solid ratio of the mixed binder by 55% (from 0.387 to 0.173).

A two-factor planned experiment was conducted to determine the influence of strength factors on the compression of cement stone. It was found that the use of mechanical activation, ground quartz sand and superplasticizer helps to reduce the water-cement ratio by 55% (from 0.387 to 0.173) and increase the compressive strength by 87% (from 40.2 to 75.3 MPa).

In the fourth chapter, experimental studies of the effect of mechanochemical activation, ground quartz sand, superplasticizer and microsilica on the compressive strength of mortar at the age of 1, 7 and 28 days of hardening were carried out. A three-factor planned experiment was carried out to determine the effect of variable factors on the compressive strength of mortar.

The results of the analysis showed that mechanochemical activation (180 sec) of Portland cement promotes an increase in the compressive strength of the mortar by 13% (from 46 to 51.5 MPa) at the grade age. The addition of superplasticizer (1%) promotes an increase in the compressive strength of the mortar by 56% (from 46 to 71.8 MPa) at the grade age. The addition of microsilica (10%) promotes an increase in the compressive strength of the mortar by 8% (from 46 to 49.5 MPa) at the grade age. The combined effect of mechanochemical activation (180 sec), the addition of ground quartz sand (40%), superplasticizer (1%) and microsilica (10%) to Portland cements helps to reduce cement consumption by 46%

and increase the strength of the mortar for compression by 38% (from 46 to 63.8 MPa) at grade age.

In the fifth chapter, experimental studies were conducted to study the combined effect of mechanochemical activation, the content of Portland cement, ground quartz sand, superplasticizer and microsilica on the compressive strength and abrasion of concrete. For this purpose, a four-factor planned experiment was conducted to determine the effect of strength factors on concrete compression.

It was found that increasing the Portland cement content (by 29%) promotes an increase in the compressive strength of concrete by 19% at the grade age. The combined effect of mechanochemical activation (180 sec) of a mixed binder with the addition of ground quartz sand (40%), superplasticizer (1%) and microsilica (10%) to Portland cement (29% more) allows for a decrease in Portland cement consumption from 350 to 225 kg/m³ (by 35.8%) and an increase in the compressive strength of concrete from 35.1 to 58.3 MPa (by 66%) at the grade age. The combined effect of mechanical activation and additives increases the abrasion resistance of concrete by 2.2 times (from 0.22 to 0.1 g/cm²) at the grade age.

The obtained results of the study confirm the hypothesis about the improvement of properties (compressive strength, abrasion) of both mortars and concretes by using mechanochemical activation of Portland cement with the addition of ground quartz sand (up to 40% of the Portland cement mass), superplasticizer and microsilica, provided that the consumption of the binder is reduced.

Based on the results of the dissertation research, 9 m³ of concrete mixture was produced under industrial conditions on a mechanically activated mixed binder in the presence of a superplasticizer.

Keywords: mechanochemical activation, ground quartz sand, superplasticizer, microsilica, Portland cement, high-speed mixer, exothermy, compressive strength.