

Анотація

Горбовий О.Л. Роль меленого вапняку у формуванні властивостей будівельних композитів на механоактивованому портландцементі – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія». Одеська державна академія будівництва та архітектури. Міністерство освіти і науки України. Одеса, 2025.

Дисертаційна робота присвячена теоретичному і експериментальному дослідженню будівельного розчину та бетону на механоактивованому портландцементі з добавкою меленого вапняку та суперпластифікатору. В практиці виробництва будівельних розчинів та бетонів широке розповсюдження одержали портландцементи з мінеральними добавками в кількості від 6 до 20 %. Зростання процентного вмісту мінеральної добавки в складі в'язучого (20 %) приводе до зниження міцності на стиск цементного каменю, що потребує зростання витрати змішаного в'язучого в бетоні. Перспективним методом покращення механічних характеристик цементного каменю, будівельного розчину та бетону є механохімічна активація змішаного цементу (до 40 % меленого вапняку в складі в'язучого) в швидкісному змішувачі турбулентного типу в присутності суперпластифікуючої добавки Релаксол-Супер ПК (СП).

В першому розділі за допомогою аналітичного огляду літературних джерел проаналізовані сучасні методи механоактивації в'язучих систем, які є потужним і надійним способом керування як кінетикою структуроутворення, так і кінцевими властивостями як будівельних розчинів, так і бетонами. Показано, що використання роздільної технології виготовлення розчинових та бетонних сумішей дозволяє ефективно керувати мікро- і макроструктурою бетону. Швидкісне змішування тонкодисперсних компонентів розчинової та бетонної суміші дозволяє різко підвищувати потенційні можливості портландцементу і, як наслідок, міцність бетону і будівельного розчину. Показано, що оптимізація складів мінеральних в'язучих, особливо з

використанням вапняків, є надто важливою технічною задачею, вирішення якої в значній мірі віддзеркалиться на економічній ефективності розчинів та бетонів. Звернемо увагу на те, що використання суперпластифікаторів (СП) в значній мірі вплинуло на розвиток технології бетону. Використання СП дозволяє удосконалювати властивості бетону, знизити рівень витрат на виробництво широкої номенклатури бетонних та залізобетонних виробів та конструкцій, підвищити їх термін експлуатації. Показано, що основним призначенням СП є забезпечення зростання рухливості розчинової та бетонної суміші, що сприяє інтенсифікації технологічного циклу.

Літературний огляд дозволяє висунути наукову гіпотезу про ефективність використання механохімічної активації в'язучого в присутності суперпластифікатору та доцільність використання при цьому меленого вапняку (в кількості до 40 % від маси цементу), не знижуючи при цьому механічні характеристики композитів в порівнянні з контролем (композити на в'язучому, яке не піддавалося механоактивації та при повній відсутності меленого вапняку).

У другому розділі представлена блок-схема досліджень, згідно з якою весь об'єм наукових досліджень було розбито на чотири основних етапи. Наведено характеристики сировинних матеріалів, які використовувалися в дослідженнях. В якості в'язучого в дослідженнях використовувався портландцемент ПЦ II/A-III-500, який є одним із найбільш поширених в'язучих на ринку України. Представлено характеристики кварцового піску, який використовувався в якості дрібного заповнювача до будівельного розчину та бетону. В якості крупного заповнювача в дослідженнях використовувався гранітний щебінь Гніванського кар'єру фракцій 5...10; 10...20 мм в співвідношенні між фракціями 40:60 %. В якості мінеральної добавки до цементу використовувався мелений вапняк з $S=625 \text{ м}^2/\text{кг}$. В дослідженнях в якості ПАР використовувався суперпластифікатор Релаксол-Супер ПК (СП), який відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-171:2008. Дослідження фізико-механічних і будівельно-технічних властивостей цементного каменю,

будівельного розчину та бетону (нормальна густота, терміни тужавлення, екзотермія, визначення механічно зв'язаної води в цементному камені, міцність цементного каменю, будівельного розчину, стиранисть та міцність бетону) проводилися з використанням методик досліджень властивостей, які відображені в відповідних державних стандартах України. Для активації портландцементу використовувався спеціально розроблений швидкісний активатор турбулентного типу з кількістю обертів 1500 об/хв.

У третьому розділі проведено оцінку впливу меленого вапняку як мінеральної добавки до портландцементу. Визначено, що введення до складу портландцементу до 40 % меленого вапняку викликає зниження насипної густини з 1070 кг/м³ (мелений вапняк відсутній) до 1000 кг/м³. В дослідях, які пов'язані з визначенням впливу вапняку на нормальну густоту та терміни тужавлення цементного тіста виявлено, що заміщення портландцементу вапняком викликає незначне підвищення НГ змішаного в'язучого (не більше 6 %) та зростання термінів тужавлення близько на 30...35 % в порівнянні з контролем. Введення до складу портландцементу 40 % меленого вапняку викликає підвищення водотвердого відношення рівнов'язких цементно-вміщуючих композицій, що викликає зниження міцності цементного каменю в марочному віці в середньому на 50...55 %.

Слід відмітити ефективний вплив витрати суперпластифікатору на зниження водовмісту механоактивованих цементноводних композицій. Зростання витрати СП від 0 до 1% (маси змішаного в'язучого) викликає зниження водотвердого відношення рівнов'язких композицій на 15...25 %.

Дослідження впливу рецептурно-технологічних факторів на екзотермічний розігрів цементновміщуючих композицій дозволяють відзначити, що механохімічна активація змішаного в'язучого в поєднанні з використанням суперпластифікатору потужно впливає на процес гідратації, прискорюючи його. Так, механоактивація змішаного в'язучого (мелений вапняк 40 %; СП=1 %) забезпечує такий екзотермічний розігрів цементноводною композиції, який практично не поступається екзотермічному розігріву

цементноводній композиції, яка не підлягала механоактивації, та без добавки меленого вапняку відсутності і повній відсутності СП.

Аналізуючи вплив варійованих факторів, (витрата меленого вапняку, СП) на міцність цементного каменю як на механоактивованому змішаному в'язучому, так і на в'язучому, яке не підлягало механоактивації, слід відмітити, що за рахунок варіювання факторами впливу можливо отримувати цементний камінь з міцністю на стиск в 28-и добовому віці від 31,0 МПа до 74,6 МПа.

У четвертому розділі дисертації розглядається будівельний розчин на механоактивованому портландцементі з добавкою меленого вапняку та СП. Для сумісного визначення впливу досліджуваних факторів: X_1 – цементно-піщане відношення (1:3, 1:2; 1:1); X_2 – витрата меленого вапняку у змішаному в'язучому (20 ± 20) %; X_3 – витрата СП ($0,5 \pm 0,5$) % був проведений трифакторний експеримент. Витрата води замішування для кожної строчки математичного плану приймалася з розрахунку одержання діаметру розпливу конусу суміші на струшувальному столику в діапазоні (140 ± 5) мм. Для контролю готувалися суміші з аналогічним діаметром розпливу, але на в'язучому, яке не піддавалося механохімічній активації. Розгляд коефіцієнтів при варійованих факторах X_1 , X_2 та X_3 показує, що використання механохімічної активації в виробництві будівельних розчинових сумішей в поєднанні з регулюванням вмісту змішаного в'язучого в їх складі, витрати меленого вапняку та СП дозволяє керувати міцністю будівельного розчину в марочному віці в діапазоні від 23,1 МПа до 65,8 МПа.

Розгляд коефіцієнтів при варійованих факторах в математичних моделях показує, що найбільший вплив на міцність будівельного розчину як у 3-х, 7-и, так і у 28-и добовому віці як на механоактивованому змішаному в'язучому, так і на в'язучому, яке не піддавалося механохімічній активації, надає цементно-піщане відношення. Так, зростання вмісту змішаного в'язучого від 500 до

1000 кг/м³ (при однакових значеннях факторів X_2 та X_3) викликає підвищення міцності на стиск будівельного розчину в 28-и добовому віці на 60...75 %.

Важливим фактором, який впливає на міцність будівельного розчину на механоактивованому в'язучому, є витрата СП. Зростання вмісту СП від 0 до 1% маси змішаного в'язучого викликає підвищення міцності розчину на стиск в марочному віці від 23 до 65 МПа. Механоактивація дозволяє вводити до 40% меленого вапняку в склад змішаного в'язучого, забезпечуючи при цьому досягнення тієї ж міцності на стиск у 28-и добовому віці, як і у разі використання немеханоактивованого портландцементу без добавки меленого вапняку ($X_2=0$).

У п'ятому розділі розглянуто вплив рецептурно-технологічних факторів на міцність на стиск та стираність бетону на механоактивованому змішаному в'язучому. Визначення міцності на стиск бетону здійснювалося у 3-х, 7-и та 28-и добовому віці, стираності – тільки у марочному, 28-и добовому віці. Для оптимізації факторів впливу на механічні характеристики бетону проводився 3-х факторний експеримент з 15-и точковим математичним планом. Для контролю проводився аналогічний планований експеримент на змішаному в'язучому, яке не підлягало механохімічній активації. В експерименті варіювалися наступні фактори складу бетону:

X_1 – витрата цементу (370 ± 50) кг/м³;

X_2 – витрата меленого вапняку (20 ± 20) % від маси змішаного в'язучого;

X_3 – витрата СП ($0,5 \pm 0,5$) % від маси змішаного в'язучого.

Розгляд математичних моделей, в яких віддзеркалюється вплив рецептурно-технологічних факторів на міцність бетону на стиск та стираність свідчить про пріоритетний вплив на міцність витрати меленого вапняку у змішаному в'язучому. Зростання його кількості від 0 до 40 % (на немеханоактивованому в'язучому) викликає зниження міцності на стиск з 51 до 40 МПа (12,8 %). Наявність меленого вапняку у складі механоактивованого портландцементу також знижує міцність на стиск бетону (52 МПа) у порівнянні

з бетоном на механоактивованому портландцементі без добавки меленого вапняку (66 МПа). Аналіз експериментальних даних дозволяє зробити висновок про те, що міцність бетону на механоактивованому портландцементі з добавкою 40 % меленого вапняку ($X_2=+1$) не поступається міцності бетону на стиск на немеханоактивованому в'язучому без добавки меленого вапняку ($X_2=-1$). Позитивний вплив механоактивації змішаного в'язучого віддзеркалюється також і на зменшенні стираності бетону. Сумісне використання факторів X_1 , X_2 та X_3 на рівнях відповідно (+1; -1; +1) та використання механоактивації забезпечує одержання бетону із стираністю не більше $0,20 \text{ г/см}^2$. Введення до складу портландцементу 40 % меленого вапняку викликає зростання стираності бетону до $0,44 \text{ г/см}^2$, що значно нижче допустимої ($\sigma_1=0,7 \text{ г/см}^2$).

Результати експериментальних досліджень і дослідно-промислового впровадження використовуються в лекційних курсах «В'язучі речовини та заповнювачі» (лектор – доц. Гнип О.П.), «Будівельні розчини в адитивному виробництві» (лектор – проф. Барабаш І.В.) та «Бетони та будівельні розчини» (лектор – д.т.н., доц. Мартинов В.І.) для студентів, що навчаються за освітньо-професійною програмою «Будівництво та цивільна інженерія» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія».

За результатами дисертаційної роботи в промислових умовах виготовлено 6 м^3 бетонної суміші на механоактивованому портландцементі з добавкою 40 % (по масі) меленого вапняку з використанням швидкісного турбулентного змішувача.

Ключові слова: механохімічна активація, мелений вапняк, будівельний розчин, бетон, стираність, оптимізація, суперпластифікатор.

ABSTRACT

Gorbovyi O.L. The role of ground limestone in the formation of properties of building composites on mechanically activated Portland cement – Copyrighted manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 192 "Construction and civil engineering". Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Ministry of Education and Science of Ukraine. Odessa, 2025.

The dissertation is devoted to the theoretical and experimental study of mortar and concrete on mechanically activated Portland cement with the addition of ground limestone and superplasticizer. In the practice of production of mortars and concretes, Portland cements with mineral additives in quantities from 6 to 20% are widely used. An increase in the percentage of mineral additives in the binder (20%) leads to a decrease in the compressive strength of cement stone, which requires an increase in the consumption of mixed binder in concrete. A promising method for improving the mechanical characteristics of cement stone, mortar and concrete is mechanochemical activation of mixed cement (up to 40 % ground limestone in the binder) in a high-speed turbulent mixer of the type in the presence of the superplasticizing additive Relaxol-Super PC (SP).

In the first chapter, using an analytical review of literary sources, modern methods of mechanical activation of binder systems are analyzed, which are a powerful and reliable way to control both the kinetics of structure formation and the final properties of both mortars and concretes. It is shown that the use of separate technology for the production of mortar and concrete mixtures allows for effective control of the micro- and macrostructure of concrete. High-speed mixing of finely dispersed components of mortar and concrete mixtures allows for a sharp increase in the potential of Portland cement and, as a consequence, the strength of concrete and mortar. It is shown that optimization of mineral binder compositions, especially with the use of limestones, is a very important technical task, the solution of which will significantly affect the economic efficiency of mortars and concretes. Note that the use of superplasticizers (SP) has significantly influenced the development of concrete

technology. The use of SP allows for improving the properties of concrete, reducing the cost of producing a wide range of concrete and reinforced concrete products and structures, and increasing their service life. It is shown that the main purpose of the SP is to ensure an increase in the mobility of the mortar and concrete mixture, which contributes to the intensification of the technological cycle.

The literature review allows us to put forward a scientific hypothesis about the efficiency of using mechanochemical activation of a binder in the presence of a superplasticizer and the advisability of using ground limestone (in an amount of up to 40% of the cement mass) without reducing the mechanical properties of the composites compared to the control (composites on a binder that was not subjected to mechanical activation and in the complete absence of ground limestone).

The second chapter presents a research block diagram, according to which the entire volume of scientific research was divided into four main stages. The characteristics of the raw materials that were used in the research are presented. Portland cement PC II / A-Sh-500, which is one of the most common binders on the Ukrainian market, was used as a binder in the research. The characteristics of quartz sand, which was used as a fine aggregate for mortar and concrete, are presented. Granite crushed stone of the Gnivan quarry of fractions 5 ... 10 was used as a coarse aggregate in the research; 10...20 mm in the ratio between fractions 40:60 %. Ground limestone from $S=625 \text{ m}^2/\text{kg}$ was used as a mineral additive to cement. In the studies, the superplasticizer Relaxol-Super PC (SP) was used as a surfactant, meeting the requirements of DSTU B V.2.7-171:2008. The study of the physical, mechanical and construction-technical properties of cement stone, mortar and concrete (normal density, setting time, exothermy, determination of mechanically bound water in cement stone, strength of cement stone, mortar, abrasion and strength of concrete) were carried out using the methods of studying the properties reflected in the relevant state standards of Ukraine. A specially developed high-speed turbulent activator with a speed of 1500 rpm was used to activate Portland cement.

The third chapter evaluates the effect of ground limestone as a mineral additive to Portland cement. It was determined that the introduction of up to 40 % ground

limestone into the Portland cement composition causes a decrease in bulk density from 1070 kg/m^3 (no ground limestone) to 1000 kg/m^3 . In experiments related to determining the effect of limestone on the normal density and setting time of cement paste, it was found that replacing Portland cement with limestone causes an insignificant increase in the NG of the mixed binder (no more than 6%) and an increase in setting time by about 30...35 % compared to 30...35 %. The introduction of 40 % ground limestone into the Portland cement composition causes an increase in the water-solid ratio of equal-viscosity cement-containing compositions, which causes a decrease in the strength of cement stone at grade age by an average of 50...55 %.

It should be noted that the consumption of superplasticizer has an effective effect on reducing the water-containing mechanically activated cement-water compositions. An increase in the consumption of SP from 0 to 1 % (of the mass of the mixed binder) causes a decrease in the water-solid ratio of equal-viscosity compositions by 15...25 %.

Studies of the influence of formulation and technological factors on the exothermic heating of cement-containing compositions allow us to note that the mechanochemical activation of a mixed binder in combination with the use of a superplasticizer has a powerful effect on the hydration process, accelerating it. Thus, mechanical activation of a mixed binder (ground limestone 40 %; SP = 1 %) provides such an exothermic heating of the cement-water composition, which is practically not inferior to the exothermic heating of a cement-water composition not subject to mechanical activation, without the addition of chalk.

Analyzing the influence of varied factors (consumption of ground limestone, SP) on the strength of cement stone both on a mechanically activated mixed binder and on a binder not subject to mechanical activation, it should be noted that by varying the factors of influence it is possible to obtain cement stone with a compressive strength at 28 days of age from 31.0 MPa to 74.6 MPa.

The fourth section of the dissertation considers a building mortar on mechanically activated Portland cement with the addition of ground limestone and

SP. To jointly determine the influence of the studied factors: X_1 - cement-sand ratio (1:3, 1:2; 1:1); X_2 - consumption of ground limestone in a mixed binder (20 ± 20) %; X_3 - SP consumption (0.5 ± 0.5) %, a three-factor experiment was carried out. The consumption of mixing water for each line of the mathematical plan was taken based on obtaining the diameter of the spread of the cone of the mixture on a shaking table in the range of (140 ± 5) mm. For control, mixtures with a similar spread diameter were prepared, but on a binder that was not subjected to mechanochemical activation. Consideration of the coefficients for variable factors X_1 , X_2 and X_3 shows that the use of mechanochemical activation in the production of building mortar mixtures in combination with regulation of the content of mixed binder in their composition (consumption of ground limestone and SP) allows controlling the strength of the building mortar at grade age in the range from 23.1 MPa to 65.8 MPa.

Consideration of the coefficients for variable factors in mathematical models shows that the greatest influence on the strength of the mortar at 3, 7, and 28 days of age, both on a mechanically activated mixed binder and on a binder that has not been subjected to mechanochemical activation, is provided by the cement-sand ratio. Thus, an increase in the content of the mixed binder from 500 to 1000 kg/m^3 (with the same values of factors X_2 and X_3) causes an increase in the compressive strength of the mortar at 28 days of age by 60...75 %.

An important factor affecting the strength of the mortar on a mechanically activated binder is the consumption of SP. An increase in the SP content from 0 to 1% of the mass of the mixed binder causes an increase in the compressive strength of the mortar at the brand age from 23 to 65 MPa. Mechanical activation allows the introduction of up to 40 % ground limestone into the composition of the mixed binder, while ensuring the achievement of the same compressive strength at 28 days of age as in the case of using non-mechanically activated Portland cement without the addition of ground limestone ($X_2=0$).

The fifth chapter examines the influence of formulation and technological factors on the compressive strength and abrasion resistance of concrete on a mechanically activated mixed binder. The compressive strength of concrete was

determined at 3, 7 and 28 days of age, and abrasion resistance was determined only at the grade, 28-day age. A 3-factor experiment with a 15-point mathematical plan was conducted to optimize the factors influencing the mechanical characteristics of concrete. For control, a similar planned experiment was conducted on a mixed binder that was not subject to mechanochemical activation. The following factors of concrete composition were varied in the experiment:

X_1 - cement consumption (370 ± 50) kg / m³;

X_2 - ground limestone consumption (20 ± 20) % of the mass of the mixed binder;

X_3 – consumption of SP (0.5 ± 0.5) % of the mass of mixed binder.

The examination of mathematical models reflecting the influence of recipe and technological factors on the compressive strength of concrete shows the priority influence of ground limestone consumption in the mixed binder on the strength. An increase in its amount from 0 to 40 % (on a non-mechanically activated binder) causes a decrease in compressive strength from 51 to 40 MPa (12.8 %). The presence of ground limestone in the composition of mechanically activated Portland cement also reduces the compressive strength of concrete (52 MPa) compared to concrete on mechanically activated Portland cement without the addition of ground limestone (66 MPa). The analysis of experimental data allows us to conclude that the strength of concrete on mechanically activated Portland cement with the addition of 40 % ground limestone ($X_2 = +1$) is not inferior to the compressive strength of concrete on a non-mechanically activated binder without the addition of ground limestone ($X_2 = -1$). The positive effect of mechanical activation of the mixed binder is also reflected in the reduction of concrete abrasion. The combined use of factors X_1 , X_2 and X_3 at levels of (+1; -1; +1), respectively, and the use of mechanical activation ensures the production of concrete with an abrasion of no more than 0.20 g/cm². The introduction of 40 % ground limestone into the composition of Portland cement causes an increase in concrete abrasion to 0.44 g/cm², which is significantly lower than the permissible level ($\sigma_1 = 0.7$ g/cm²).

The results of experimental studies and pilot-industrial implementation are used in the lecture courses "Binders and fillers" (lecturer - Assoc. Prof. Gnyp O.P.), "Construction mortars in additive manufacturing" (lecturer - Prof. Barabash I.V.) and "Concretes and construction mortars" (lecturer - Doctor of Technical Sciences, Assoc. Prof. Martynov V.I.) for students studying in the educational and professional program "Construction and civil engineering" of the first (bachelor's) level of higher education in specialty 192 "Construction and civil engineering".

Based on the results of the dissertation, 6 m³ of concrete mix was produced in industrial conditions on mechanically activated Portland cement with the addition of 40% by weight of ground limestone using a high-speed turbulent mixer.

Keywords: mechanochemical activation, ground limestone, mortar, concrete, abrasion, optimization, superplasticizer.