

УДК 666.972.5

НАНОМОДИФІКОВАНІ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВІ ШВИДКОТВЕРДНІ ВИСОКОФУНКЦІОНАЛЬНІ БЕТОНИ

М. А. САНИЦЬКИЙ, Б. Г. РУСИН, Т. С. КРОПИВНИЦЬКИЙ,
Р. Ю. ТРЕФЛЕР

Національний університет "Львівська політехніка"

Розроблено ефективні низьковуглецеві наномодифіковані швидкотвердні високофункціональні бетони. Встановлено, що, вводячи комплексні наномодифікатори на основі етерів полікарбоксилатів із наноспроекованими ланцюгами та нанорозмірні частинки гідросилікатів кальцію C–S–H, можна зміцнити цементувальну матрицю та міжфазну контактну зону. Для забезпечення високої щільності упаковки зерен заповнювачів оптимізовано криву гранулометричного складу, яка поліпшує легкоукладальність та однорідність бетонної суміші. Виявлено, що за лужної активації портландцементу CEM II/A-S 52,5 R та високоалюмінатної золи винесення пришвидшується тверднення таких бетонів. Отримано наномодифіковані високофункціональні бетони з підвищеними ранньою та стандартною міцністю, щільністю, а також поліпшеними технічними властивостями.

Ключові слова: *низьковуглецеві швидкотвердні високофункціональні бетони, комплексні наномодифікатори, лужний активатор, зола винесення, міцність, показники клінкер- та CO₂-інтенсивності.*

Effective low-carbon nanomodified rapid-hardening high performance concretes (HPC) have been developed. It is shown that the introduction of complex nanomodifiers based on polycarboxylate ethers with nanodesigned chains and nanosized particles of C–S–H calcium hydrosilicates makes it possible to improve the cementitious matrix and the interfacial transition zone. To ensure a high packing density of the aggregates, the granulometric composition curve is optimized, which provides increased workability and homogeneity of the concrete mixture. It is established that the alkaline activation of high-quality Portland cement CEM II/A-S 52.5 R and high-aluminate fly ash accelerate the kinetics of concrete hardening. Nanomodified HPCs, characterized by the increased early and standard strength, density, improved technical properties, are obtained.

Keywords: *low-carbon rapid-hardening high performance concretes, complex nanomodifiers, alkaline activator, fly ash, strength, indicators of clinker- and CO₂-intensities.*

Вступ. Сьогодні необхідно створити новий клас інноваційних екологічних будівельних матеріалів – низьковуглецевих бетонів, які послаблюють негативний вплив на довкілля та водночас забезпечують необхідну міцність і довговічність конструкцій [1]. Вирішити цю проблему можна, використовуючи високофункціональні бетони з підвищеною рухливістю сумішей та міцністю понад 70 МПа. Їх застосовують, щоб збільшити несучу здатність, знизити власну вагу та матеріалоемність, а також для ремонту та відновлення пошкоджених залізобетонних конструкцій. Водночас таким бетонам властивий підвищений вміст портландцементу CEM I, що забезпечує високу міцність, проте внаслідок усадкових деформацій спричиняє тріщиноутворення [2, 3].

Тому важливо оптимізувати гранулометричний склад компонентів бетонної суміші, вводячи суперпластифікатори полікарбоксилатного типу, що призводить

до високої щільності упакування зерен цементувальної матриці [4]. Збільшуючи міцність високофункціональних бетонів ультрадисперсними мінеральними добавками, можна мінімізувати вміст порожнин у матриці. Такі ультратонкі частинки забезпечують повнішу синергетичну дію поверхнево-активних компонентів внаслідок утворення реологічної матриці бетонної суміші з мінімальним вмістом води. Це дасть можливість спрямовано формувати щільну мікроструктуру цементного каменю. Пуцоланові реакції в неклінкерній частині та підвищена щільність упаковки – основні чинники зниження пористості бетону, а отже, підвищення його довговічності [5, 6]. Тут важливо поєднати лужну активацію високоалюмінатної золи винесення ТЕС та різні наномодифікатори [7]. Пришвидшити тверднення бетонів нового покоління можна наночастинками синтетичних гідросилікатів кальцію C–S–H згідно з концепцією Crystal Speed Hardening [8], які випадають з перенасиченого розчину в порах.

Удосконалюють сучасну концепцію створення швидкотвердних клінкер-ефективних високофункціональних бетонів, синергетично поєднуючи у їх складі ультрадисперсні фракції активних мінеральних додатків різних типів та рідкі нанокласти на основі полікарбоксилатних етерів і гідросилікатів кальцію типу C–S–H–PCE [9]. Тому доцільно вивчити дію суперпластифікаторів нової генерації в комплексі із наномодифікатором та лужною активацією високоалюмінатної золи винесення в низьковуглецевих високофункціональних бетонах. Це дасть можливість розробити еко-ефективні швидкотвердні бетони зі зниженим вмістом портландцементного клінкеру.

Мета дослідження – вивчити вплив комплексу наномодифікаторів, лужного активатора та високоалюмінатної золи винесення на кінетику тверднення низьковуглецевих наномодифікованих високофункціональних бетонів.

Матеріали та методи. Наномодифіковані високофункціональні бетони виготовляють з портландцементу СЕМ ІІ/А-S 52,5 R ПрАТ “Івано-Франківськ-цемент”. Як дрібний заповнювач використовують природний кварцовий пісок з модулем крупності $M_c = 1,8$ та пониженою водопотребою; як крупний заповнювач – щебеневі відсів та гранітний щебінь фракцій 5...10 та 10...20 mm.

Для зменшення водопотреби у високофункціональні бетони вводили суперпластифікатор нової генерації (PCE) на основі етерів полікарбоксилатів з наноспроекованими ланцюгами Master Glenium Ace 430 (густина $1,06 \pm 0,02$ g/cm³; pH $5,5 \pm 1,5$; сухий залишок $25 \pm 1,25\%$), який пришвидшує гідратацію портландцементу. Як наномодифікатор та активатор тверднення застосовували додаток X-SEED 100 (BASF) зі синтетично отриманих CSH-наночастинок у вигляді суспензії, яка сприяє рівномірному розподіленню продукту в бетонній суміші.

Щоб інтенсифікувати раннє структуроутворення золовмісних високофункціональних бетонів, вводили лужний активатор Na₂SO₄. Як високоалюмінатний мінеральний додаток використали мокру низькокальцієву (2,1 mass% CaO) золу винесення Бурштинської ТЕС з питомою поверхнею 450 m²/kg і насипною густиною 1050 kg/m³. Її хімічний склад такий (mass%): 55,07 SiO₂, 26,23 Al₂O₃, 8,81 Fe₂O₃, 3 MgO, 2,83 K₂O, 0,57 Na₂O. Рентгенофазовий аналіз за Рітвельдом вказує також на присутність мікрористалічних фаз (~ 48,4 mass% α-кварцу, ~ 21,8 муліту 3Al₂O₃·2SiO₂) та незначної кількості залізовмісних сполук (6 mass% гетиту α-FeOOH та гематиту α-Fe₂O₃). Золі властивий бімодальний розподіл частинок, з яких кількість фракції < 1 μm досягає 2,5 mass% [10]. При цьому середній діаметр за поверхнею D[3;2] становить 7 μm. Це свідчить про суттєвий вплив цієї фракції на загальну питому поверхню золи винесення, що і визначає її підвищену пуцоланову активність у ранній період тверднення.

Результати досліджень. Міцність бетону типового складу з витратою 360 kg/m^3 портландцементу CEM I 42,5R та $0,8 \text{ mass\%}$ полікарбоксилатного суперпластифікатора PCE через 28 діб становить $54,4 \text{ MPa}$ [11]. Щоб її підвищити, запроєктовано суміші високофункціональних бетонів (НРС) номінального складу Ц:П:Щ2-5:Щ5-10:Щ10-20 = 1:1,84:0,41:0,96:1,92 (360 kg/m^3 Ц; 50 мокрої золи винесення), що містять кварцовий пісок, щебеневі відсів фракції 2...5 mm та крупний заповнювач фракції 5...10 та 10...20 mm. Гранулометричний склад портландцементу, дрібного та крупного заповнювачів на різних структурних рівнях визначає щільність упаковки зерен бетонної суміші (рис. 1).

Рис. 1. Гранулометричний розподіл зерен основних компонентів бетону:
1 – CEM I 42,5R;
2 – пісок,
3 – щебеневий відсів фракції 2...5 mm;
4, 5 – щебінь фракції 5...10 та 10...20 mm.

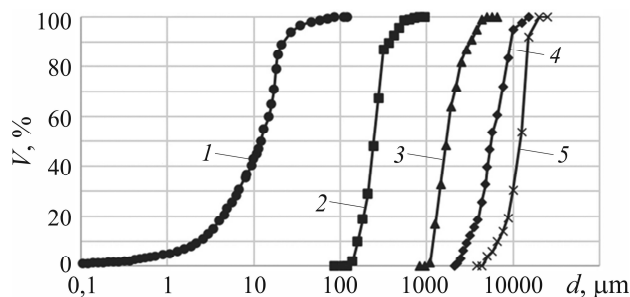


Fig. 1. Granulometric distribution of the main components grains of concrete:
1 – portland cement CEM I 42,5R; 2 – sand; 3–5 – crushed stone 2...5; 5...10; 10...20 mm.

Бетон НРС-1 містить $5,4 \text{ kg/m}^3$ суперпластифікатора MasterGlenium Ace 430, тоді як наномодифікований високофункціональний бетон НРС-2 – додатково $2,5 \text{ mass\%}$ X-SEED та $1,5 \text{ mass\%}$ лужного активатора тверднення Na_2SO_4 . Суміші бетонів НРС-1 та НРС-2 легкоукладальні ($\text{OK} = 24 \text{ cm}$) з відношенням вода/цемент $\leq 0,42$. Середня їх густина становить, відповідно, 2452 та 2490 kg/m^3 .

Після введення додатків полікарбоксилатних етерів з наноспроєктованими ланцюгами та наночастинок гідросилікатів кальцію CSH рання міцність бетону НРС-2 збільшується: через 16 та 24 h тверднення – до $21,2$ та $30,1 \text{ MPa}$, що перевищує в $2,3$ та $1,8$ рази міцність бетону НРС-1 (рис. 2).

Рис. 2. Міцність на стиск високофункціональних наномодифікованих бетонів НРС-1 (темні стовпчики) і НРС-2 (світлі).

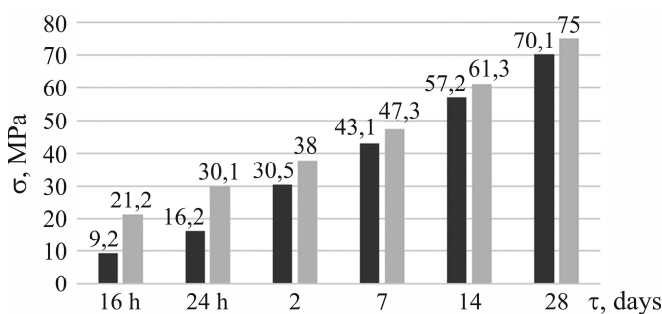


Fig. 2. Compressive strength of nanomodified HPC-1 (dark columns) and HPC-2 (light columns) concretes.

Через дві доби міцність наномодифікованого бетону НРС-2 вища, ніж НРС-1, на 20% , через 7 та 28 діб становить, відповідно, $44,5$ та $70,1 \text{ MPa}$. Оцінка відносної міцності згідно з ДСТУ Б В.2.7-176:2008 свідчить, що бетону НРС-2 властива підвищена рання міцність (через одну та дві доби, відповідно, $R_{\text{ct}1}/R_{\text{ct}28} = 43\%$; $R_{\text{ct}2}/R_{\text{ct}28} = 53,5\%$); за показниками стандартної міцності він перевищує міцність

бетону НРС-1 на 7% і відповідає вимогам до високофункціональних бетонів ($R_{28} \geq 70$ МПа).

Встановили, що призмova міцність бетону НРС-1 становить 46,5 МПа, а модуль пружності – 41,5 ГПа, а ці показники для бетону НРС-2 збільшуються на 18,2% та 22,5%, відповідно. Коефіцієнт Пуассона для обох бетонів становить 0,17. Бетон НРС-2 характеризується пониженим водопоглинанням (1,5 mass%), підвищеною водонепроникністю (W18) та високою корозійною стійкістю ($KC_6 = 1,2$).

За результатами досліджень каменю на основі наномодифікованих цементних композицій встановили, що за використання 2,5...4 mass% додатку X-SEED водопотреба цементного тіста суттєво не зменшується, тоді як після введення 1 mass% етеру полікарбоксилату водоцементне відношення знижується від 0,3 до 0,22. Характерно, що внаслідок водоредукувального ефекту міцність цементного каменю на основі портландцементу СЕМ ІІ/А-S 52,5 R через одну добу зростає від 31,6 до 43,3 МПа. Водночас у результаті дії комплексного наномодифікатора C–S–H–PCE збільшується до 63,1 МПа, що вдвічі перевищує міцність каменю без додатку.

Встановили, що на дифрактограмі наномодифікованого золівмісного портландцементного каменю зростає інтенсивність ліній еtringіту, а ліній портландиту знижується, тобто процеси гідратації та пуцоланізації пришвидшуються. Збільшення рН рідкої фази від 11,8 до 12,3 через зміщення йонної рівноваги реакції взаємодії сульфату натрію та кальцію гідроксиду в присутності високоалюмінатної золи винесення з утворенням натрію гідроксиду, викликає лужну активацію цементувальної системи. Це призводить до руйнування зовнішньої оболонки на поверхні зерен цементу та зростання пуцоланової активності золи винесення, а отже, активнішої взаємодії $Ca(OH)_2$ з формуванням еtringіту $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ та нанодисперсних гідросилікатів кальцію типу CSH(I).

Модифікування високофункціональних бетонів ультра- та нанодисперсними додатками сприяє інтенсифікації процесів гідролізу алітової фази з відповідним ущільненням мікроструктури їх цементувальної матриці. Додаткові центри кристалізації фаз C–S–H наномодифікаторів у міжзеренному просторі зміцнюють контактну зону між заповнювачами та матрицею. Сформовані AFt- та CSH-фази голчастого та волокнистого габітусу в неклінкерній частині цементувальної матриці в ранній період структуроутворення пришвидшують процеси синтезу ранньої міцності цементувальної системи внаслідок самоармування на наноструктурному рівні. Вплив нанорозмірних частинок гідросилікатів кальцію відчутніший у ранній період тверднення, що призводить до зростання щільності структури матриці бетону, а отже, до підвищення його міцності.

Для оцінки потенціалу зниження викидів CO_2 у бетоні визначали ефективність в ньому в'язучого чи клінкеру (клінкерінтенсивність в $kg/(m^3 \cdot MPa)$) та інтенсивність емісії CO_2 (в $kg CO_2/(m^3 \cdot MPa)$) під час виготовлення $1 m^3$ бетону заданої міцності [12]. Характерно, що клінкерінтенсивність модифікованого бетону на основі портландцементу СЕМ І 42,5R ($R_{28} = 54,4$ МПа) становить $6,62 kg/(m^3 \cdot MPa)$. При цьому емісія CO_2 в бетоні досягає $311 kg CO_2/m^3$, а CO_2 -інтенсивність – $5,72 kg CO_2/(m^3 \cdot MPa)$. Клінкерінтенсивність наномодифікованого бетону НРС-2 з міцністю 75 МПа зменшується до $4,46 kg/(m^3 \cdot MPa)$, а CO_2 становить $3,86 kg CO_2/(m^3 \cdot MPa)$. Отже, під час застосування наномодифікованих високофункціональних бетонів технічна та екологічна ефективність зростає і суттєво знижується показник емісії CO_2 .

ВИСНОВКИ

Комплексним модифікуванням етерами полікарбоксилатів з наноспроекованими ланцюгами, ультра- і нанодисперсними мінеральними додатками, оптимізацією міжзеренного простору, лужною активацією високоалюмінатної золи

винесення одержано низьковуглецеві швидкотвердні високофункціональні бетони з необхідними технологічними і механічними властивостями і багаторівневою (макро-, мезо-, мікро-, нано-) структурою. Це дало можливість суттєво пришвидшити процеси раннього структуроутворення цементувальної системи та підвищити міцність таких бетонів.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (state registration number: 0124U000824).

1. High performance, low carbon concrete for building cladding applications/ R. O'Hegarty, O. Kinnane, J. Newell, and R. West // J. of Building Eng. – 2021. – **43**, № 11. – Article number 102566.
2. Thiyaneswaran M. P., Revin Jenova L., and Navaneethan K. S. Review paper on material properties of high performance concrete // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng. – 2021. – **1055**, № 1. – Article number 012054.
3. Andreikiv O. E., Dolinska I. Ya., and Raiter O. K. Computational model for the evaluation of the service life of fiber-reinforced concrete structures under long-term static loading // Materials Science. – 2020. – **56**, № 3. – P. 291–300.
4. Microstructural packing- and rheology-based binder selection and characterization for Ultra-high Performance Concrete (UHPC) / A. Arora, M. Aguayo, H. Hansen, and C. Cesar Castro // Cement and Concrete Res. – 2018. – **103**, № 1. – P. 179–190.
5. Sumariuk O., Romankevych V., and Halunka O. Influence of polyfunctional nanomodifiers on the microstructure of concrete composites of high strength and density // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – **21**, № 1. – P. 19–26.
6. Szymanowski J. and Sadowski L. Analysis of the mechanical performance of high-strength nano-modified cement mortars for overlays // Buildings. – 2024. – **14**, № 1. – P. 248.
7. John E., Matschei T., and Stephan D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review // Cement and Concrete Research. – 2018. – **113**, № 11. – P. 74–85.
8. Cuesta A., Morales-Cantero A., and De la Torre A. Recent advances in C–S–H nucleation seeding for improving cement performances // Materials. – 2023. – **16**, № 4. – Article number 1462.
9. Architectural self-compacting concrete based on nano-modified cementitious systems / M. Sanytsky, B. Rusyn, I. Kirakevych, and A. Kaminsky // Int. Conf. Current Issues of Civil and Environmental Eng. Lviv–Košice– Rzeszów. Proc. of CEE. – 2023. – P. 372–380.
10. Модифіковані швидкотверднучі клінкер-ефективні бетони / М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, Т. М. Круць, І. М. Гев'юк // Будів. матеріали і вироб. – 2020. – № 1. – С. 24–28.
11. Саницький М. А., Кропивницька Т. П., Гев'юк І. М. Швидкотверднучі клінкер-ефективні цементи та бетони. – Львів: Простір-М, 2021. – 206 с.
12. Scrivener K. L., John V. M., Gartner E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cement and Concrete Res. – 2018. – **114**, № 5. – P. 2–26.

Одержано 29.06.2024