

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШУМЕЙКО ВІТА МИКОЛАЇВНА

УДК 666.9.015.66

ДИСЕРТАЦІЯ



ЦЕМЕНТБЕТОННІ КОМПОЗИЦІЇ З МОДИФІКУЮЧИМИ
ДОБАВКАМИ ДЛЯ НЕФОРМОВАНИХ МАС

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів
161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

В.М. Шумейко

Науковий керівник Шабанова Галина Миколаївна, доктор технічних наук,
професор

Харків – 2018

*Центральна комісія за звітністю
з дисертацій: прийнятих
В.О. Виноградова
співпідписувач: Віктор Федорук
Д. 64. 050. 03
Труньковський Т.П.*

АНОТАЦІЯ

Шумейко В.М. Цементвмісні композиції з модифікуючими добавками для неформованих мас. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі по розробці рецептурно-технологічних параметрів отримання для неформованих мас цементвмісних композицій з використанням фізико-хімічних особливостей модифікуючих добавок, які сприяють формуванню щільної і міцної структури цементного каменю і забезпечують покращення експлуатаційних властивостей.

Об’єкт досліджень – фізико-хімічні процеси формування структури і фазового складу цементвмісних композицій для неформованих мас, отримані шляхом диференційованого введення в портландцемент або глиноземистий цемент розроблених полікарбонатних, кремнеземвмісних добавок та добавок-електролітів і їх комбінацій.

Предмет досліджень – процеси взаємовпливу розроблених індивідуальних і комплексних добавок на механічну міцність, механізми гідратації та тверднення портландцементу і глиноземистого цементу.

Методи досліджень – при вирішенні поставлених завдань застосовувався комплекс сучасних методів теоретичних і експериментальних досліджень. В роботі використовувалися фундаментальні закони рівноважної термодинаміки і відповідні методи термодинамічного аналізу хімічних реакцій. Термодинамічні розрахунки виконувалися за допомогою комп’ютерних програм, розроблених з використанням пакета Microsoft Office Excel.

Дослідження фазового складу вихідних матеріалів і продуктів їх гідратації проводилися з використанням фізико-хімічних методів – рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500 D системи

F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey), ІЧ-спектроскопії (інфрачервоний фур'є-спектрометр Tensor 27), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8 і універсальний дослідницький мікроскоп NY-2E). Мікроструктурні особливості цементного каменю досліджувалися методами оптичної та електронної мікроскопії (мікроскоп BRESSER Advance ICD та електронний мікроскоп JSM-6390LV). Потенціометричні вимірювання проводилися на автоматичному рН-метрі CYBERSCAN pH700. Фізико-механічні та експлуатаційні властивості розроблених цементвмісних композицій визначалися відповідно до стандартних методик, гармонізованими з Європейськими стандартами EN.

Наукова новизна отриманих результатів:

– **вперше** визначено типи і раціональні концентрації індивідуальних добавок, а також доведена сумісність спеціально синтезованих модифікуючих добавок полікарбосилатного типу з кремнеземвмісними відходами в складі цементвмісних композицій для забезпечення синергетичного впливу на формування цільових комбінацій кристалогідратних фаз з урахуванням їх морфологічних особливостей;

– **вперше** термодинамічними розрахунками спрогнозовано утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру і експериментально доведено ефективність дії добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для зниження екологічного ризику з паралельним розвитком пластифікуючого і гідрофобізуючого ефектів, що обґрунтувало доцільність використання азотнокислого кальцію у складі розробленої комплексної добавки для отримання матеріалів з портландцементних композицій з підвищеними експлуатаційними властивостями, що має соціально-екологічне і техніко-економічне значення при експлуатації будівельних виробів;

– **вперше** встановлені потенціометричні залежності і мікроструктурні особливості гідратації портландцементу в присутності комплексної добавки і її індивідуальних компонентів, що визначають характер формування пористості, мікроструктури і кристалогідратів цементного каменю. Відзначено наявність загальних якісних кореляцій зміни значень параметрів (рН, $C_{[\text{OH}^-]}$, t) досліджуваних систем з набором додаткової міцності в більш пізні терміни тверднення.

– **вперше** доведено результатами фізико-хімічних методів аналізу, що розроблена комплексна добавка на основі сумішей електролітів сприяє більш повній гідратації основних клінкерних фаз і додатковому утворенню тоберморітоподібних фаз різної кристалічності і основності, а також формуванню AF_m -, AF_t - фаз і відсутності їх небажаної перекристалізації, які сумарно забезпечують синтез цементного каменю з необхідними структурно-механічними властивостями за рахунок щільної і міцної структури.

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення і результати, викладені в дисертаційній роботі, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз науково-технічної та патентної літератури, вибір об'єкта досліджень, розробка добавок полікарбоксилатного типу, поглиблене дослідження кремнеземвмісних добавок техногенного походження, проведення термодинамічного і геометро-топологічного аналізу системи $Fe - C - N_2 - O_2$, проведення експериментальних досліджень та оптимізація складів отриманих цементвмісних композицій з розробленими добавками, дослідження процесів гідратації, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, проведення лабораторно-промислових випробувань. Постановка задач досліджень, аналіз та обговорення результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та напрямки її досягнення, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної інформації щодо перспектив використання модифікуючих добавок для цементвмісних композицій тугоплавких неметалевих матеріалів та отримання будівельних і вогнетривких матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Аналіз відомих закономірностей формування структури будівельних і вогнетривких матеріалів дозволило висунути гіпотезу про можливість розроблення цементвмісних композицій для неформованих мас з підвищеними експлуатацій-

ними характеристиками за рахунок формування структури цементуючої матриці шляхом модифікування полікарбонатними, мінеральними кремнеземвмісними добавками та електролітами, що забезпечує внаслідок їх синергетичної дії досягнення промислово значущих ефектів.

На основі аналізу літературних даних визначено задачі, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

У другому розділі наведено характеристики застосованих матеріалів, описані основні методи фізико-механічних випробувань та фізико-хімічного аналізу і способи отримання використаних у дисертаційній роботі розроблених полікарбонатних добавок за удосконаленою методикою.

У третьому розділі наведено результати дослідження кремнеземвмісних добавок техногенного походження, розроблення цементвмісних композицій з модифікуючими добавками, різноманітних за природою і ефектом дії, та виявлення їх впливу на сумісність і ефективність їх дії на гідратаційну активність портландцементного і глиноземистого цементного каменю та визначення оптимальної кількості їх використання.

Встановлено можливість і еколого-економічну доцільність використання кремнеземвмісних відходів як мінеральних добавок у цементних композиціях та показано значення ефектів в зменшенні кількості цементу.

За допомогою комплексу фізико-механічних випробувань і фізико-хімічних методів аналізу показано ефективність дії в оптимальному концентраційному інтервалі розроблених полікарбонатних добавок та різних видів добавок-електролітів на гідратаційну активність цементів.

Обґрунтовано використання всіх досліджуваних видів добавок для створення цементвмісних композицій для неформованих мас з підвищеними експлуатаційними характеристиками як в індивідуальному виді, так і для створення комплексних добавок, які дозволяють досягнути універсальності їх дії в бетонних розчинах і бетонах різного складу, приготовлених на різноманітних цементах.

У четвертому розділі розглянуто одну з можливих причин, яка обумовлює накопичення азотовмісних сполук в портландцементі і містить рішення по розро-

бці спеціальних заходів зниження емісії аміаку з будівельних матеріалів і конструкцій, виготовлених із застосуванням портландцементу, у використанні розробленої комплексної добавки та наведено результати впливу її на властивості портландцементного каменю.

Термодинамічними розрахунками спрогнозовано можливість утворення нітридів заліза Fe_2N , Fe_4N і Fe_8N при отриманні портландцементного клінкеру, які можуть бути джерелами виділення аміаку з будівельних матеріалів і конструкцій, виготовлених із застосуванням портландцементу.

Для вирішення проблеми виконані розрахунки екологічного ризику та прийнято рішення в застосуванні добавок, які здатні активувати процес гідролізу нітридів заліза. Як робоча гіпотеза передбачалося, що навіть низькі концентрації $Ca(NO_3)_2$ здатні надати ініціюючий вплив на гідроліз нітридів заліза. Розроблено та оптимізовано комплексну добавку на основі сумішей електролітів, яка включає азотнокислий кальцій та фосфати натрію, для одержання матеріалів з портландцементних композицій, що характеризуються малою емісією шкідливих речовин з поверхні і, як наслідок, підвищеною екологічністю. Встановлено, що застосування розробленої комплексної добавки представляється перспективним відповідно до надання модифікуючого впливу на процеси гідратаційного тверднення і набуття міцності твердіючих композицій.

У п'ятому розділі представлено результати апробації розроблених цементвмісних композицій з модифікуючими добавками і запропоновано рішення щодо застосування досліджуваних добавок в умовах експлуатації.

Для застосування в будівельній галузі та вогнетривкому виробництві розроблено і запропоновано комплексну добавку на основі кремнеземвмісних відходів і вибраних інгредієнтів в оптимальних співвідношеннях. Випущено дослідно-експериментальну партію вогнетривкого торкретбетону і впроваджено у виробництво склад сухої суміші для торкретмас із застосуванням розробленої добавки Sh-2 на основі сульфованого полістиролу на ПАТ "КВЗ" (м. Дружківка, Донецька обл.). Розроблено цементвмісні композиції з використанням добавки Sh-2 і комплексної добавки НКФН на основі сумішей електролітів апробовані з позити-

вним результатом на ТОВ “Радіопром” (м. Харків) та ТОВ НВП “ДОМІНАНТА” (м. Костянтинівка, Донецька обл.).

Таким чином, теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено можливість регулювання структуро- і фазоутворення в процесі гідратаційного тверднення цементвмісних композицій з розробленими модифікуючими добавками для підвищення експлуатаційних характеристик в неформованих масах різного функціонального призначення.

Ключові слова: цементні композиції, хімічні та мінеральні добавки, оптимізація складу, сумісність, цементний камінь, гідратація, міцність, мікроструктура, емісія аміаку, термодинамічні розрахунки.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Шумейко В.Н. Теоретическое обоснование возможности образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера / [Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская, Е.В. Христинич, В.Н. Шумейко] // Новітні технології, обладнання та системи управління у будівництві: Колективна монографія; під загальною ред. В.П. Сопова. – Харків: ХНУБА, 2016. – С. 34 – 41 (150 с.).

2. Шумейко В.Н. Влияние суперпластифицирующих поликарбоксилатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента / [С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Вернигора Н.К., Цапко Н.С., Дистанов В.Б., Шаповалов В.П.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006. – Вип. 43. – С. 143 – 152.

3. Шумейко В.Н. Определение термо-механических свойств неформованных огнеупоров для сталеразливочных ковшей / [Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Цапко Н.С.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – Вип. 31. – С. 118 – 123.

4. Шумейко В.Н. Влияние акрилостирольных добавок на физико-механические свойства портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Дистанов В.Б.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2008. – Вип. 41. – С. 129 – 135.

5. Шумейко В.Н. Синтез полиакриловой добавки и ее влияние на гидратационную активность портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Дистанов В.Б., Болдырева Н.П., Быканов С.Н.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2009. – Вип. 24. – С. 7 – 13.

6. Шумейко В.Н. Утилизация отходов, образующиеся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья / [Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С.] // Экология и промышленность. – Харьков: УкрГНТЦ “Энергосталь”, 2010. – № 1. – С. 62 – 66.

7. Шумейко В.Н. Отходы производства фосфорных удобрений – эффективный материал для использования в цементной промышленности / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С.] // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – К.: Знання, 2010. – Вип. 35. – С. 39 – 43.

8. Шумейко В.Н. Исследование влияния фосфорсодержащих отходов на физико-механические свойства портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М., Бондаренко Т.С.] // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2010. – № 110. – С. 531 – 536.

9. Шумейко В.Н. Эффективность влияния поликарбоксилатных добавок на гидратационную активность портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И., Бондаренко Т.С.] // Керамика: наука и жизнь. – К.: Укрпринтком, 2011. – № 1 (11). – С. 23 – 30.

10. Шумейко В.Н. Оптимизация вида и количества комплексной добавки, повышающей прочностные характеристики портландцементного камня / Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Рыщенко И.М., Миргород О.В., Лигезин С.Л.] // Вісник

Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2014. – Вип. 53 (1095). – С. 153 – 160.

11. Шумейко В.Н. Влияние добавок-электролитов на физико-механические свойства портландцемента / Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Литвинов Д.А. // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – Вип. 50 (1159). – С. 114 – 121.

12. Шумейко В.Н. Влияние добавки азотнокислого кальция на эмиссию аммиака из цементного камня / [Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Школьников Т.В., Шумейко В.Н.] // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Харків: УкрДУЗТ, 2016. – Вип. 162. – С. 189 – 201.

13. Шумейко В.Н. Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затворения / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Корогодская А.Н., Нагорный А.О.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2016. – Вип. 35 (1207). – С. 14 – 24.

14. Шумейко В.Н. Сравнительный анализ экологических рисков от эмиссии аммиака при производстве и эксплуатации бетонных изделий / [Логвинков С.М., Попенко Г.С., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2017. – Вип. 48 (1269). – С. 58 – 62.

15. Шумейко В.Н. Термодинамическое обоснование использования алюмомагнезиальной шпинели в составе низкоцементных огнеупорных бетонов / [Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Шаповалов В.П.] // Новые огнеупоры. – М.: Фолиум, 2008. – № 2. – С. 56 – 60.

16. Shumejko V.N. Complex modifying additives with application of the silicaccontaining waste for Portland cement compositions / [Logvinkov S.M., Shabanova G.N., Shumejko V.N., Kryvtsova N.K.] // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. – Weimar, 2012. – Band 1. – S. 923 – 928.

17. Шумейко В.Н. Исследование минеральных добавок к композициям на основе высокоглиноземистого цемента методом инфракрасной фурье-

спектроскопии / [Логвинков С.М., Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Рыщенко И.М., Остапенко И.А.] // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2012. – № 10. – С. 16 – 23.

18. Шумейко В.Н. Ресурсосберегающая технология гидроизоляционной композиции для бетонных строительных конструкций и сооружений / [Логвинков С.М., Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Ивашура А.А., Кобзин В.Г., Борисенко О.Н.] // Техника и технология силикатов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – Т. 22. – № 3. – С. 24 – 30.

19. Shumejko V. Phase composition and strength of cement stone with a complex additive / Shabanova G., Korohodska A., Shumejko V. // Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings. – Ulis Cedex (France), 2017. – Vol. 116 (01014). – 6 p.

20. Пат. 74792 Україна, МПК⁷ С 04 В 22/06 (2006.01), С 04 В 24/24 (2006.01), С 04 В 28/02 (2006.01), С 04 В 35/66 (2006.01), С 04 В 103/32 (2006.01). Комплексна домішка для вогнетривких неформованих мас та бетонів / Логвинков С.М., Шумейко В.М., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Кривцова Н.К., Христич О.В.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u201205200; заявл. 27.04.2012; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21.

21. Пат. 91550 Україна, МПК⁷ С04В 22/06 (2006.01), С04В 28/04 (2006.01). В'язуче / Шабанова Г.М., Шумейко В.М., Рищенко І.М., Савенков А.С.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u 2014 00797; заявл. 28.01.2014; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13.

22. Шумейко В.Н. Синтез и исследование гидрофильных сополимеров для улучшения реологических свойств цементов / Шумейко В.Н. // IX конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 16 – 17 жовтня 2006 р.: тези доп. – Одеса, 2006. – С. 75.

23. Шумейко В.Н. Синтез и исследование сульфированного полистирола для использования в качестве суперпластификатора строительных материалов / Шумейко В.Н., Лисовая Е.С. // X конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 16 – 17 жовтня 2007 р.: тези доп. – Одеса, 2007. – С. 62.

24. Шумейко В.Н. Исследование влияния сульфированных акрилостирольных добавок на прочностные характеристики цемента / [Пастух А.В., Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Дистанов В.Б.] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: I Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 23 – 24 марта 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С. 55.

25. Шумейко В.М. До питання про отримання пластифікуючої добавки на основі поліакрилової кислоти / Шумейко В.М., Шабанова Г.М., Болдирева Н.П. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVII Міжнар. наук.-практ. конф., 20 – 22 травня 2009 р.: тези доп. – Ч. 1. – Харків, 2009. – С. 601.

26. Шумейко В.Н. Синтез и исследование полиакриловой кислоты и сополимеров на ее основе для использования в качестве суперпластификаторов портландцемента / Шумейко В.Н., Лисовая Е.С., Артюшенко Л.С. // XII конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 7 – 8 грудня 2009 р.: тези доп. – Одеса, 2009. – С. 66.

27. Шумейко В.М. Дослідження міцнісних характеристик портландцементу, модифікованого хімічними добавками / Шумейко В.М., Шабанова Г.М., Костиркін О.В. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVIII Міжнар. наук.-практ. конф., 12 – 14 травня 2010 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2010. – С. 273.

28. Шумейко В.Н. Использование отходов химической промышленности в строительной индустрии / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М., Бондаренко Т.С.] // Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Междунар. науч.-техн. конф., 20 – 23 сентября 2010 г.: тезисы докл. – Харьков: Каравелла, 2010. – С. 155 – 156.

29. Шумейко В.Н. Синергетическое влияние суперпластификаторов различного типа на гидратационные процессы цементов / Шумейко В.Н. // XIII конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 3 – 5 листопада 2010 р.: тези доп. – Одеса, 2010. – С. 66.

30. Шумейко В.Н. Использование отходов химической промышленности в композициях на высокоглиноземистых цементах / Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XIX Міжнар. наук.-практ. конф., 1 – 3 червня 2011 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2011. – С. 271.

31. Шумейко В.Н. Модифицирование портландцемента химическими добавками / Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Лигезин С.Л. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнар. наук.-практ. конф., 15 – 17 жовтня 2014 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2014. – С. 305.

32. Шумейко В.Н. Прочностные характеристики цементного камня в присутствии фосфатсодержащих добавок / Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXIV Міжнар. наук.-практ. конф., 18 – 20 травня 2016 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2016. – С. 239.

33. Шумейко В.Н. Оптимизация цементсодержащей композиции с модифицирующими добавками / Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Шумейко В.Н. // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: 6-а Міжнар. наук.-техн. конф., 19 – 21 квітня 2017 р.: тези доп. – Харків: УкрДУЗТ, 2017. – С. 36 – 38.

ABSTRACT

Shumeiko V.N. Cement-Containing Compositions with Modifying Additives for Unmolded Masses. – Qualifying Research Paper. As a manuscript.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences (PhD) in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to the solution of the scientific hands-on problem related to the development of formulation technology parameters required to obtain unmolded masses of cement-containing compositions using physical and chemical peculiarities of modifying additives that contribute to the formation of a dense and firm structure of the cement stone and improve service properties.

Object of research – related to physical and chemical processes of the formation of structure and phase constitution of cement-containing compositions for unmolded masses obtained through the differential introduction of developed polycarboxylated additives and silica-containing additives of an anthropogenic origin and electrolyte additives and their combinations into the Portland cement and alumina cement.

Subject of research – related to the processes of mutual influence of developed individual and complex additives on the mechanical strength, the mechanisms of hydration and hardening of the Portland cement and alumina cement.

Methods of research – include the set of contemporary methods of theoretical and experimental research used for the solution of formulated problems. This research paper made use of the fundamental laws of equilibrium thermodynamics and the appropriate methods of thermodynamic analysis of chemical reactions. Thermodynamic computations were done using computer programs that were developed using the Microsoft Office Excel package.

The phase composition of initial materials and their hydration products were investigated using physical and chemical methods, in particular X-ray phase analysis (diffractometer DRON-3M), differential–thermal analysis (derivatograph Q-1500 D of a F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey system), IR-spectroscopy (infrared Fourier spectrometer

Tensor 27), and petrographic analysis (polarization microscope MIN-8 and the universal research microscope NY-2E). Microstructural peculiarities of the cement stone were studied using the methods of optical and electron microscopy (the microscope BRESSER Advance ICD and the electron microscope JSM-6390LV). Potentiometric measurements were taken using the automatic pH-meter CYBERSCAN pH700. Physical, mechanical and service properties of developed cement-containing compositions were defined in compliance with standard techniques harmonized with European standards EN.

Scientific novelty of obtained results:

– **for the first time** the types and rational concentrations of individual additives were determined for the first time, and the compatibility of specially synthesized modifying additives of a polycarboxylated type with the silica-containing waste incorporated in cement-containing compositions was proved to provide the synergetic influence on the formation of the purpose-oriented combinations of crystal-hydrate phases taking into consideration their morphologic peculiarities.

– **for the first time** thermodynamic calculations allowed us to predict for the first time the formation of iron nitrides to obtain the Portland cement clinker and prove experimentally the efficiency of the action of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ additive used for the reduction of the environmental risk with the simultaneous development of plasticizing and hydrophobic action that substantiated the appropriateness of the use of calcium nitrate contained by the developed complex additive to obtain the materials using Portland cement compositions with improved service properties and environmental compatibility which is of great social and ecologic importance for the service of construction items.

– **for the first time** potentiometric relationships and microstructural peculiarities of the hydration of Portland cement in the presence of complex additive and individual components that define the formation character of porosity, microstructure and crystal hydrates of the cement stone have been established for the first time. An availability of general qualitative correlations of a change in the parameter values (pH, $C_{[\text{OH}^-]}$, t) of investigated systems that gain additional strength at later dates of hardening was noted.

– **for the first time** it is proved by the results of physicochemical methods of analysis that the developed complex additive on the basis of mixtures of electrolytes results in more complete hydration of the main clinker phases and the additional formation of the tobermorite-like phases of different crystallinity and basicity, as well as the formation of AF_m -, AF_t -phases and unavailability of their undesirable recrystallization, which summary provide the synthesis of cement stone with the necessary structural and mechanical properties due to dense and strong structure.

Personal contribution of the competitor. Basic provisions and the results set forth in the thesis and brought up for the defense were obtained by the competitor in person. The list of contribution includes the analysis of scientific and patent references, participation in the planning and carrying out theoretical and experimental investigations, the analysis and interpretation of obtained data, carrying out laboratory and full-scale tests, and the participation in their commercialization. Research problems were formulated by the competitor, analysis and discussion of obtained data were carried out by the competitor and the conclusions were drawn by the competitor backed up by the research supervisor.

The introduction section substantiates the actuality of the dissertation specifying the objective and the ways for its achievement, scientific novelty and the hands-on importance of obtained data. Personal contribution of the competitor was described and research approbation data were given.

The first section is devoted to the analysis of scientific and technical information on the prospects of the use of modifying additives for the cement-containing compositions made of refractory nonmetal materials and production of new types of construction and refractory materials with improved service properties.

The analysis of known regularities of the formation of the structure of construction and refractory materials allowed us to hypothesize that it is possible to develop cement-containing compositions for the unmolded masses with improved performance figures due to the formation of the structure of cementing matrix through the modification using polycarboxylated, mineral and silica-containing additives and electrolytes,

which provides the achievement of industrially important effects due to their synergetic action.

Based on the analysis of reference data the problems were specified that should be resolved to achieve the set goal.

The second section gives the characteristics of the used materials and describes the methods of physical and chemical tests and physical and chemical analysis and production processes of polycarboxylated additives developed using the improved technique that were used for the thesis.

The third section gives the research data of silica-containing additives of an anthropogenic origin and describes the development of cement-containing compositions with modifying additives that differ by their nature and the action effect revealing the influence on the compatibility and the efficiency of their action on the hydration activity of the Portland cement and alumina cement stone and specifying the optimal quantity of their use.

An opportunity for the use and ecological and economic appropriateness of the use of silica-containing waste as mineral admixtures for the cement compositions have been established and the value of effects for a decrease of the amount of cement was shown.

Using the combination of physical and mechanical tests and physical and mechanical methods of analysis the efficiency of action of the developed polycarboxylated additives in the optimal concentration range and different types of electrolyte additives on the hydration activity of cements was shown.

The use of all studied types of additives was substantiate for the creation of cement-containing compositions for unmolded masses with improved performance characteristics used individually and for the creation and complex additives that allow us to achieve the multipurposeness of their action in the concrete mortars and concretes of a different composition, prepared using different cements

The fourth section gives consideration to one of the possible reasons that condition the formation of nitrogen-containing additives in the Portland cement and it includes the decisions on the development of special measures taken to reduce the emissions of am-

monia from the construction materials and structures erected using the Portland cement and the developed complex additive and the data of its influence on the properties of Portland cement stone have been given.

The thermodynamic computations allowed for the prediction of the opportunity for the formation of iron nitrides to obtain the Portland cement clinker that can be a source of the ammonia emission from the construction materials and structures erected using the Portland cement.

To solve the problem, the computations were done to evaluate the ecologic risk and the decision was taken to use the additives that can activate the hydrolysis process of iron nitrides. It was assumed as a working hypothesis that even low concentrations of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ are capable of initiating the hydrolysis of iron nitrides. The complex additive based on electrolyte mixtures containing calcium nitrate and sodium phosphates was developed and optimized to obtain materials using Portland cement compositions that are characterized by a low emission of harmful substances from the surface and as a consequence have an increased ecologic compatibility. It was established that the use of developed complex additive seems to be promising according to its modifying effect on the processes of hydration hardening and the gaining of strength by hardening compositions.

The fifth section gives the approbation data for the developed cement-containing compositions with modifying additives and the solution was suggested on how to use the studied additives in service conditions.

The complex additive based on the silica-containing waste and selected ingredients of optimal ratios was developed and suggested for the use by the construction branch and refractory production. The experimental pilot batch of refractory shotcrete was produced and the dry mix composition for the shotcrete using the developed additive Sh-2 based on the sulfonated polystyrene was introduced into production at the PJSC "KOZ" (town of Druzhkovka, Donetsk Region). Developed cement-containing compositions using the Sh-2 additive and the complex additive NKFN based on electrolyte mixtures were approbated with the positive outcome at the limited liability com-

pany “Radioprom” (city of Kharkiv) and Science and Production Company “Dominanta” Ltd (town of Konstantynovka, Donetsk region).

Hence, the opportunity for the control of structure formation and phase formation during the hydration hardening of cement-containing compositions using the developed modifying additives to improve the performance characteristics of the unmolded masses of a different functional purpose has been theoretically substantiated and experimentally confirmed.

Keywords: cement compositions, chemical and mineral additives, composition optimization, compatibility, cement stone, hydration, strength, microstructure, ammonia emission, and thermodynamic computations.

REFERENCES

1. Shumejko V.N. Teoreticheskoe obosnovanie vozmozhnosti obrazovaniya nitridov zheleza pri poluchenii portlandcementnogo klinkera / [G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov, A.N. Korogodskaja, E.V. Hristich, V.N. Shumejko] // Novitni tekhnolohiyi, obladnannya ta systemy upravlinnya u budivnytstvi: Kolektyvna monohrafiya; pid zahal'noyu red. V.P. Sopova. – Kharkiv: KhNUBA, 2016. – S. 34 – 41 (150 s.).
2. Shumejko V.N. Vlihanie superplastificirujushhih polikarboksilatnyh dobavok na fiziko-mehaniicheskie svojstva vysokoglinozemistogo cementa / [S.M. Logvinkov, G.N. Shabanova, V.N. Shumejko, Vernigora N.K., Capko N.S., Distanov V.B., Shapovalov V.P.] // Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu “KhPI”. Seriya: Khimiya, ximichna tekhnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2006. – Vyp. 43. – S. 143 – 152.
3. Shumejko V.N. Opredelenie termo-mehaniicheskih svojstv neformovannyh ogneuporov dlja stalerazlivochnykh kovshej / [Logvinkov S.M., Vernigora N.K., Shabanova G.N., Shumejko V.N., Capko N.S.] // Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu “KhPI”. Seriya: Khimiya, ximichna tekhnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2007. – Vyp. 31. – S. 118 – 123.

4. Shumejko V.N. Vlihanie akrilostirol'nyh dobavok na fiziko-mehanicheskie svojstva portlandcementsa / [Shumejko V.N., Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Distanov V.B.] // Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu "KhPI". Seriya: Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2008. – Vyp. 41. – S. 129 – 135.

5. Shumejko V.N. Sintez poliakrilovoj dobavki i ee vlihanie na gidracionnuju aktivnost' portlandcementsa / [Shumejko V.N., Shabanova G.N., Distanov V.B., Boldyreva N.P., Bykanov S.N.] // Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu "KhPI". Seriya: Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2009. – Vyp. 24. – S. 7 – 13.

6. Shumejko V.N. Utilizacija othodov, obrazujushhiesja pri pererabotke nizkosortnogo fosforsoderzhashhego syr'ja / [Shabanova G.N., Shumejko V.N., Ryshhenko I.M., Savenkov A.S., Belogur I.S.] // Jekologija i promyshlennost'. – Har'kov: UkrGNTC "Jenergostal", 2010. – № 1. – S. 62 – 66.

7. Shumejko V.N. Othody proizvodstva fosfornyh udobrenij – jeffektivnyj material dlja ispol'zovanija v cementnoj promyshlennosti / [Shumejko V.N., Shabanova G.N., Ryshhenko I.M., Savenkov A.S., Belogur I.S.] // Budivel'ni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika. – K.: Znannya, 2010. – Vyp. 35. – S. 39 – 43.

8. Shumejko V.N. Issledovanie vlihanija fosforsoderzhashhijh othodov na fiziko-mehanicheskie svojstva portlandcementsa / [Shumejko V.N., Shabanova G.N., Ryshhenko I.M., Bondarenko T.S.] // Zbirnyk naukovykh prats' VAT "UkrNDIVohnetryviv im. A.S. Berezhnoho". – Kharkiv: Karavela, 2010. – № 110. – S. 531 – 536.

9. Shumejko V.N. Jeffektivnost' vlihanija polikarboksilatnyh dobavok na gidracionnuju aktivnost' portlandcementsa / [Shumejko V.N., Shabanova G.N., Tkacheva Z.I., Bondarenko T.S.] // Keramika: nauka i zhizn'. – K.: Ukrprintkom, 2011. – № 1 (11). – S. 23 – 30.

10. Shumejko V.N. Optimizacija vida i kolichestva kompleksnoj dobavki, povyshajushhej prochnostnye harakteristiki portlandcementnogo kamnja / Shabanova G.N., Shumejko V.N., Ryshhenko I.M., Mirgorod O.V., Ligezin S.L.] // Visnyk

Natsional'noho tekhnichnoho universytetu “KhPI”. Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2014. – Vyp. 53 (1095). – S. 153 – 160.

11. Shumejko V.N. Vlihanie dobavok-jelektrolitov na fiziko-mehanicheskie svojstva portlandcementsa / Shabanova G.N., Shumejko V.N., Litvinov D.A. // Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu “KhPI”. Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2015. – Vyp. 50 (1159). – S. 114 – 121.

12. Shumejko V.N. Vlihanie dobavki azotnokislologo kal'cija na jemissiju ammiaka iz cementnogo kamnja / [Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Shkol'nikova T.V., Shumejko V.N.] // Zbirnyk naukovykh prats' Ukrayins'koho derzhavnoho universytetu zaliznychnoho transportu. – Kharkiv: UkrDUZT, 2016. – Vyp. 162. – S. 189 – 201.

13. Shumejko V.N. Jelektrokineticheskie i mikrostrukturnye osobennosti gidratatsii portlandcementsa v prisutstvii dobavok v vode zatvorenija / [Shumejko V.N., Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Korogodskaja A.N., Nagornyj A.O.] // Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu “KhPI”. Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2016. – Vyp. 35 (1207). – S. 14 – 24.

14. Shumejko V.N. Sravnitel'nyj analiz jekologicheskikh riskov ot jemissii ammiaka pri proizvodstve i jekspluatscii betonnyh izdelij / [Logvinkov S.M., Popenko G.S., Shabanova G.N., Shumejko V.N.] // Visnyk Natsional'noho tekhnichnoho universytetu “KhPI”. Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2017. – Vyp. 48 (1269). – S. 58 – 62.

15. Shumejko V.N. Termodinamicheskoe obosnovanie ispol'zovanija aljumomagnezial'noj shpineli v sostave nizkocementnyh ogneupornyh betonov / [Logvinkov S.M., Vernigora N.K., Shabanova G.N., Shumejko V.N., Shapovalov V.P.] // Novye ogneupory. – M.: Folium, 2008. – № 2. – S. 56 – 60.

16. Shumejko V.N. Complex modifying additives with application of the silicac-containing waste for Portland cement compositions / [Logvinkov S.M., Shabanova G.N.,

Shumejko V.N., Kryvtsova N.K.] // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. – Weimar, 2012. – Band 1. – S. 923 – 928.

17. Shumejko V.N. Issledovanie mineral'nyh dobavok k kompozicijam na osnove vysokoglinozemistogo cementa metodom infrakrasnoj fur'e-spektroskopii / [Logvinkov S.M., Shumejko V.N., Shabanova G.N., Korogodskaja A.N., Ryshhenko I.M., Ostapenko I.A.] // Ogneupory i tehničeskaja keramika. – M.: Metteks, 2012. – № 10. – S. 16 – 23.

18. Shumejko V.N. Resursosberegajushhaja tehnologija gidroizoljacionnoj kompozicii dlja betonnyh stroitel'nyh konstrukcij i sooruzhenij / [Logvinkov S.M., Shumejko V.N., Shabanova G.N., Capko N.S., Ivashura A.A., Kobzin V.G., Borisenko O.N.] // Tehnika i tehnologija silikatov. – M.: RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2015. – T. 22. – № 3. – S. 24 – 30.

19. Shumejko V. Phase composition and strength of cement stone with a complex additive / Shabanova G., Korohodska A., Shumejko V. // Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings. – Ulis Cedex (France), 2017. – Vol. 116 (01014). – 6 p.

20. Pat. 74792 Ukrayina, MPK7 S 04 V 22/06 (2006.01), S 04 V 24/24 (2006.01), S 04 V 28/02 (2006.01), S 04 V 35/66 (2006.01), S 04 V 103/32 (2006.01). Kompleksna domishka dlja vohnetryvkykh neformovanykh mas ta betoniv / Lohvinkov S.M., Shumejko V.M., Shabanova H.M., Korohods'ka A.M., Kryvtsova N.K., Khrystych O.V.; zayavnyk ta patentovlasnyk NTU “KhPI”. – № u201205200; zayavl. 27.04.2012; opubl. 12.11.2012, Byul. № 21.

21. Pat. 91550 Ukrayina, MPK7 S04V 22/06 (2006.01), S04V 28/04 (2006.01). V"yazhuche / Shabanova H.M., Shumejko V.M., Ryshchenko I.M., Savenkov A.S.; zayavnyk ta patentovlasnyk NTU “KhPI”. – № u 2014 00797; zayavl. 28.01.2014; opubl. 10.07.2014, Byul. № 13.

22. Shumejko V.N. Sintez i issledovanie gidrofil'nyh sopolimerov dlja uluchshenija reologicheskikh svojstv cementov / Shumejko V.N. // IX konf. molodih uchenih ta studentiv-himikiv pivdenного regionu Ukraïni, 16 – 17 zhovtnja 2006 r.: tezi dop. – Odesa, 2006. – S. 75.

23. Shumejko V.N. Sintez i issledovanie sul'firovannogo polistirola dlja ispol'zovanija v kachestve superplastifikatora stroitel'nyh materialov / Shumejko V.N., Lisovaja E.S. // X konf. molodykh uchenykh ta studentiv-khimikov pivdennoho rehionu Ukrayiny, 16 – 17 zhovtnya 2007 r.: tezy dop. – Odesa, 2007. – S. 62.

24. Shumejko V.N. Issledovanie vlijanija sul'firovannyh akrilostirol'nyh dobavok na prochnostnye harakteristiki cementa / [Pastuh A.V., Shumejko V.N., Shabanova G.N., Distanov V.B.] // Sovremennye tehnologii tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov: I Mezhdunar. konf. studentov, aspirantov i molodyh uchenykh, 23 – 24 marta 2009 g.: tezisy dokl. – Har'kov, 2009. – S. 55.

25. Shumejko V.M. Do pytannya pro otrymannya plastyfikuyuchoyi dobavky na osnovi poliakrylovoyi kysloty / Shumejko V.M., Shabanova H.M., Boldyryeva N.P. // Informatsiyni tekhnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov"ya: XVII Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 20 – 22 travnya 2009 r.: tezy dop. – Ch. 1. – Kharkiv, 2009. – S. 601.

26. Shumejko V.N. Sintez i issledovanie poliakrilovoj kysloty i sopolimerov na ee osnove dlja ispol'zovanija v kachestve superplastifikatorov portlandcementsa / Shumejko V.N., Lisovaja E.S., Artjushenko L.S. // XII konf. molodykh uchenykh ta studentiv-khimikov pivdennoho rehionu Ukrayiny, 7 – 8 hrudnya 2009 r.: tezy dop. – Odesa, 2009. – S. 66.

27. Shumejko V.M. Doslidzhennya mitsnisnykh kharakterystyk portlandtsementu, modyfikovanoho khimichnymy dobavkamy / Shumejko V.M., Shabanova H.M., Kostyrkin O.V. // Informatsiyni tekhnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov"ya: XVIII Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 12 – 14 travnya 2010 r.: tezy dop. – Ch. 2. – Kharkiv, 2010. – S. 273.

28. Shumejko V.N. Ispol'zovanie othodov himicheskoy promyshlennosti v stroitel'noj industrii / [Shumejko V.N., Shabanova G.N., Ryshhenko I.M., Bondarenko T.S.] // Fiziko-himicheskie problemy v tehnologii tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov: Mezhdunar. nauch.-tehn. konf., 20 – 23 sentjabrja 2010 g.: tezisy dokl. – Har'kov: Karavella, 2010. – S. 155 – 156.

29. Shumejko V.N. Sinergeticheskoe vlijanie superplastifikatorov razlichnogo tipa na gidracionnye processy cementov / Shumejko V.N. // XIII konf. molodykh uchennykh ta studentiv-khimikov pivdennoho rehionu Ukrayiny, 3 – 5 lystopada 2010 r.: tezy dop. – Odesa, 2010. – S. 66.

30. Shumejko V.N. Ispol'zovanie othodov himicheskoy promyshlennosti v kompozicijah na vysokoglinozemistyh cementah / Shumejko V.N., Shabanova G.N., Ryshhenko I.M. // Informatsiyeni tekhnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov"ya: XIX Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 1 – 3 chervnya 2011 r.: tezy dop. – Ch. 2. – Kharkiv, 2011. – S. 271.

31. Shumejko V.N. Modificirovanie portlandcementsa himicheskimi dobavkami / Shumejko V.N., Shabanova G.N., Ligezin S.L. // Informatsiyeni tekhnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov"ya: XXII Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 15 – 17 zhovtnya 2014 r.: tezy dop. – Ch. 2. – Kharkiv, 2014. – S. 305.

32. Shumejko V.N. Prochnostnye harakteristiki cementnogo kamnja v prisutstvii fosfatsoderzhashhih dobavok / Shumejko V.N., Shabanova G.N. // Informatsiyeni tekhnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov"ya: XXIV Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 18 – 20 travnya 2016 r.: tezy dop. – Ch. 2. – Kharkiv, 2016. – S. 239.

33. Shumejko V.N. Optimizacija cementsoderzhashhej kompozicii s modificirujushhimi dobavkami / Shabanova G.N., Korogodskaja A.N., Shumejko V.N. // Problemy nadiynosti ta dovhovichnosti inzhenernykh sporud ta budivel' na zaliznychnomu transporti: 6-a Mizhnar. nauk.-tekhn. konf., 19 – 21 kvitnya 2017 r.: tezy dop. – Kharkiv: UkrDUZT, 2017. – S. 36 – 38.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1	
АНАЛІЗ ПЕРСПЕКТИВ ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК ДЛЯ КОМПОЗИЦІЙ З ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	
1.1. Сучасні пластифікатори для розчинів і бетонів	14
1.2. Аналіз практики застосування мінеральних добавок для цементвмісних композицій	18
1.3. Модифікування цементів комплексними добавками і їх застосування в технології будівельних матеріалів.....	26
1.4. Вибір напрямку досліджень	31
РОЗДІЛ 2	
ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТАНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
2.1. Характеристика використаних матеріалів	34
2.2. Методи дослідження	38
2.3. Способи отримання розроблених добавок	40
РОЗДІЛ 3	
ЦЕМЕНТВМІСНІ КОМПОЗИЦІЇ З МОДИФІКУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ	
3.1. Добавки для портландцементних композицій і зіставлення їх функціональних можливостей	46
3.1.1. Вплив розроблених полікарбоксилатних добавок на гідратаційну активність портландцементу	46
3.1.2. Дослідження міцнісних властивостей портландцементних композицій з кремнеземвмісними добавками	55
3.1.3. Аналіз впливу добавок-електролітів на фізико- механічні властивості портландцементного каменю	72

3.2. Перевірка сумісності добавок в композиціях з глиноземистим цементом	79
3.2.1. Вплив добавки Sh-2 на характер тверднення тісту на основі високоглиноземистого цементу	81
3.2.2. Дослідження міцнісних характеристик композиції високоглиноземистого цементу з кремнеземвмісними добавками	89
3.3. Виводи по розділу	99

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА І ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРТЛАНЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ З КОМПЛЕКСНОЮ ДОБАВКОЮ

4.1. Теоретичне обґрунтування можливості утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру	102
4.2. Аналіз впливу добавок на емісію аміаку з цементного тісту	111
4.3. Оптимізація виду і кількості комплексної добавки для портландцементної композиції	117
4.4. Електрокінетичні і мікроструктурні особливості гідратації портландцементу в присутності досліджуваної комплексної добавки та її складових.....	120
4.5. Дослідження фазового складу і мікроструктури цементного каменю з комплексною добавкою.....	135
4.6. Концепції та сучасні рішення в управлінні властивостями портландцементного каменю, дослідженими модифікуючими добавками	145
4.7. Виводи по розділу	148

РОЗДІЛ 5

АПРОБАЦІЯ РОЗРОБЛЕНИХ КОМПОЗИЦІЙ В УМОВАХ
ЕКСПЛУАТАЦІЇ

5.1. Застосування досліджуваних добавок в композиції з глиноземистим цементом	150
5.1.1. Застосування розробленої добавки Sh-2 для приготування вогнетривких бетонів і неформованих мас	150
5.1.2. Комплексна добавка для вогнетривких неформованих мас і бетонів	151
5.2. Застосування досліджуваних добавок в композиції з портландцементом	157
5.2.1. Ресурсозберігаюча технологія гідроізоляційної композиції для бетонних будівельних конструкцій і споруд	157
5.2.2. Застосування комплексної добавки і Sh-2 в портландцементних композиціях для приготування бетонів і неформованих мас	166
5.3. Виводи по розділу	168
ВИСНОВКИ	171
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	174
ДОДАТКИ	196