

УДК 691.5; 691.3

DOI: 10.15587/1729-4061.2020.217002

Розробка шлакового цементу, активованого Na(K) солями сильних кислот, для бетонів армованих сталевую арматурою

П. В. Кривенко, І. І. Руденко, О. П. Константиновський

Запропоновано спосіб запобігання корозії сталевій арматурі в бетоні на основі шлакових цементів (ШЦ), активізованих Na(K) солями сильних кислот (ССК) в складі цементного пилу байпасу (ПБ). Спосіб полягає в використанні додаткових модифікаторів у вигляді портландцементу СЕМ І 42,5 R та кальцієво-алюмінатної добавки (КАД) $C_3A \cdot 6H_2O$.

Показано, що добавка портландцементу сприяє підсиленню активізуючого впливу ПБ на гідратацію ШЦ, що супроводжується зростанням міцності штучного каменю. Зазначений ефект обумовлено формуванням в продуктах гідратації гідросилікатів з підвищеним ступенем кристалізації у вигляді $CSH(I)$ і $C_2SH(A)$.

Модифікація ШЦ КАД забезпечує інтенсивне формування в складі продуктів гідратації малорозчинних AFm фаз для надійного зв'язування аніонів ССК (Cl^- , SO_4^{2-}), агресивних до сталевій арматури.

В результаті досліджень встановлено можливість отримання ШЦ, активізованого ССК, при використанні ПБ, портландцементу та КАД. За допомогою методів математичного планування експерименту отримано ШЦ складу «гранульований доменний шлак – ПБ – портландцемент – КАД», що характеризується класом міцності 42,5 та мольним співвідношенням Cl^-/OH^- в поровому розчині не більше 0,6. Отримані властивості обумовлюють доцільність використання ШЦ в бетонах, армованих сталевую арматурою.

Актуальність виконаної роботи обумовлена сучасними тенденціями розвитку будівельної галузі. Запровадження цементів, що містять мінеральні добавки, зокрема гранульований доменний шлак, сприяє покращенню екологічної ситуації внаслідок зменшення емісії CO_2 . Використання таких цементів в якості основи бетонів, армованих сталевую арматурою, забезпечує підвищення їх функціональності і довговічності.

Ключові слова: шлаковий цемент, сталева арматура, пил байпасу, AFm фаза, структуроутворення.

1. Вступ

Сучасні тенденції розвитку будівельної галузі обумовлюють актуальність запровадження так званих «зелених» матеріалів, виробництво яких здійснюється за ресурсо- та енергозберігаючими технологіями [1], при відповідальному ставленні до екології навколишнього середовища [2]. Цементи, які містять мінеральні добавки штучного та природного походження, в повній мірі відповідають тенденціям сталого розвитку людства [3]. В екологічному аспекті заміна частини клінкеру в складі цементу мінеральними добавками сприяє зменшенню

емісії CO₂ [4]. При цьому, матеріали на основі таких цементів характеризуються високою якістю, функціональністю та довговічністю. Так, показано ефективність використання багатокомпонентних цементів на основі шлаку, цеоліту та золи-винесення в розчинах із забезпеченням високої ранньої міцності [5]. Позитивний вплив на міцність бетону в різних вологісних умовах експлуатації забезпечують добавки полідисперсного цеолітного туфу та перліту [6]. Використання в складі цементу добавок у вигляді цеоліту або високодисперсної крейди обумовлює підвищення показників міцності [7], тріщиностійкості [8] та морозостійкості бетонів [9].

Безумовно гранульований доменний шлак (далі за текстом ГДШ), як компонент цементу, найбільш ефективно активізується гідроксидами і солями лужних металів, які забезпечують лужну реакцію водного середовища при високій концентрації [10]. Тим самим створюється в'язуча система відома як лужно-активованій шлаковий цемент. Лужна активація алюмосилікатної сировини широко використовується при виробництві сучасних будівельних матеріалів [11]. Бетони на основі лужно-активованих цементів характеризуються підвищеними показниками міцності [12], жаростійкості [13], корозійної стійкості [14], сульфатостійкості [15] морозостійкості [16], водонепроникності [17] бетонів порівняно з аналогами на основі традиційних клінкерних. Наряду з високими експлуатаційними властивостями лужно-активовані шлакові цементи можна використовувати в якості основи декоративних матеріалів [18]. Відома також ефективна утилізація радіоактивних відходів [19], а також стічних вод [20] при отриманні безпечних будівельних матеріалів на основі лужно-активованих цементів. Запропоновані принципи обґрунтованого підбору модифікуючих добавок різного функціонального призначення для бетонів на основі лужно-активованих цементів (пластифікатори [21], редиспергуючі полімерні порошки [22], для зниження деформацій усадки [23] розширні добавки [24]). Зазначене обумовлює широке використання лужно-активованих шлакових цементів в сучасних бетонах і будівельних розчинах.

Разом з тим відомо, що крім речовин, що забезпечують високі значення рН середовища, в якості активізаторів ГДШ можуть використовуватися також слаболужні [25] і майже нейтральні солі [26].

Актуальним є підвищення ефективності використання в ролі активізаторів шлакових цементів (далі за текстом ШЦ) Na(K) солей сильних кислот (далі за текстом ССК), утворених сильними лугами (наприклад, NaOH або KOH) і сильними кислотами. До технічних переваг такого типу активації відносять зменшення лужності в'язучої речовини, мінімізація ризиків роботи з високолужними матеріалами, технологічністю цементу порівняно з суто лужно-активованими аналогами [27]. ШЦ, активовані ССК, актуальні також в ролі спеціальних в'язучих речовин для інкапсуляції радіоактивних металів [26] і ядерних відходів [28, 29].

З досліджень [30] відомим є також змішаний «лужно-сульфатний» тип активації ГДШ в складі цементу. Цей спосіб передбачає використання ССК разом з сполуками лужних металів, які класично використовуються як лужні активатори [10]. В такий спосіб, по-перше, досягається відносно високі значення рН

гідратаційного середовища, що забезпечує збереженість пасивного стану сталеві арматури. По-друге, створюються сприятливі умови для утворення більшої кількості AFt фази у вигляді дрібнокристалічного еттрингиту. Цей факт визначає підвищення міцності цементу, в т.ч. ранньої, зменшення усадочних деформацій і відповідно сприяє довговічності штучного каменя.

Доступним джерелом ССК у промислових масштабах є цементний пил байпасу (далі за текстом БП), що формується в цементних печах при відведенні частини газів, багатих на солі лужних металів. Ця операція сприяє запобіганню утворенню покриття на стінках печі і зменшенню вмісту сполук лужних металів в клінкері [31]. Як правило, БП містить летючі речовини, такі як сульфати і хлориди лужних металів, залишки сировинних матеріалів та частково випалений клінкер [32]. Характерним інгредієнтом БП є також вільний оксид кальцію (СаО). Водні витяжки БП характеризуються високими значеннями водневого показника (рН=13...14), що є передумовою для використання БП для активізації ГДШ в складі цементу. Крім того, відомою є перевага пов'язана із зменшенням усадочних деформацій ШЦ при використанні додатково до лужного активізатора як безпосередньо БП [33], так і ССК, які є переважаючими інгредієнтами БП [34].

Отже, використання БП, який є багатотоннажним побічним продуктом цементної промисловості, як джерела ССК для підвищення гідратаційної активності ГДШ є перспективним шляхом розвитку будівельної галузі, який обумовлений рядом факторів: підвищенням вмісту оксидів лужних металів в портландцементних; перехід на сухий спосіб виробництва портландцементного клінкеру; використанням заповнювачів, які містять активний кремнезем.

Однак відомі й недоліки, пов'язані з сповільненим тужавленням і браком міцності ШЦ, активізованого ССК [27]. В роботі [35] показано, що недостатня реакційна здатність шлаку спричинює відповідне зменшення продуктів гідратації цементу.

В результаті необхідні властивості ШЦ досягаються тільки завдяки використанню як основи суто лужного активізатора із введенням ССК у вигляді, наприклад, сульфату натрію [36], або при використанні БП [37].

Вказане обмежує прийняття ринком і комерціалізацію ШЦ, активізованого за допомогою ССК [27].

Таким чином, не дивлячись на обґрунтованість використання ССК, в т.ч. в складі БП, для активізації ШЦ, об'єктивно існує проблема недостатньої міцності останнього. Вирішення цього проблемного питання здійснюється шляхом додаткового залучення активізаторів у вигляді «класичних» сполук лужних металів. Однак в такому разі втрачається сама ідея використання саме ССК для активізації ГДШ із забезпеченням його відповідних технічних переваг і адекватної ринкової ціни ШЦ.

Крім того, використання активізуючої функції ССК у вигляді хлоридів і сульфатів, зокрема при застосуванні БП, обмежує можливість застосування ШЦ в бетонах, армованих сталеві арматурою. Згідно з [38], є два основні процеси, які поєднуються при корозійній атаці на сталеву арматуру в бетоні: реакція карбонізації і точкова (пітінгова) корозія, викликана хлорид-іонами. В свою чергу, сульфат-іони хоча і не призводять до прямої депасивації сталі, однак визна-

чають формування сірководню (H_2S) і є каталізаторами процесу окислення (карбонізації) гідратних новоутворень.

Отже, використання ССК, які, наприклад, містяться в складі БП, для активізації ШЦ пов'язано з необхідністю забезпечення достатньої міцності такого цементу. Іншим проблемним питанням є забезпечення протидії агресивному впливу аніонного залишку сильних кислот на сталеву арматуру в бетоні.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Сумнів у доцільності вирішення проблеми міцності ШЦ шляхом збільшення концентрації ССК аргументовано відображено в роботі [39]. Показано, що концентрація ССК, наприклад Na_2SO_4 , не викликає суттєвих змін у фазовому складі гідратних новоутворень, хоча і може впливати на реакційну здатність шлаку [29]. В підтвердження, в роботі [40] показано, що тужавлення ШЦ, активізованого Na_2SO_4 , протікає навіть швидше, ніж аналога, активізованого Na_2CO_3 і відповідно із значно вищим показником рН. Однак тверднення ШЦ, активізованого зазначеними солями, в будь-якому випадку вимагає більшого часу, ніж при використанні силікатів натрію. Це може бути пояснено тим, що, по-перше, високий вміст сполук лужних металів не обов'язково визначає високі значення рН порового розчину, як, наприклад, це підкреслено в роботі [39]. По-друге, силікати натрію характеризуються більшою активізуючою здатністю по відношенню до ГДШ [41].

Іншим, і на думку авторів [42] більш ефективним підходом, ніж підвищення концентрації ССК, є підвищення тонкості помелу шлакової складової цементу. В такий спосіб можна підвищити міцність ШЦ, в т.ч. ранню, без підвищення значень рН. Однак підвищення тонини помелу ГДШ може бути невиправдано енергозатратним і економічно недоцільним способом підвищення міцності ШЦ [43].

Як альтернативу доцільно розглядати активацію ГДШ не тільки з боку сполук лужних металів. Так авторами роботи [39] вказано, що міцність ШЦ залежить, в першу чергу, від вмісту реакційно здатних фаз, в т.ч. вапна і фаз клінкеру, якщо йдеться про БП в ролі джерела ССК. Це підтверджено формуванням гідроалюмінатів і гідросилікатів кальцію в продуктах гідратації ССК-активізованого ШЦ на основі БП. В роботі [42] в якості основних продуктів гідратації ШЦ, активізованого ССК, також зафіксовано фази низькоосновних гідросилікатів кальцію $CSH(I)$. В роботах [44, 45] звертається увага на те, що проблема низької міцності цементу пов'язана з низьким співвідношенням Ca/Si у вказаних фазах. Підтверджено доцільність додаткової кальцієвої активізації шлаку в складі лужно-активізованого ШЦ як спосіб підвищення міцності при використанні добавок вапна [46] або портландцементу [34].

Щодо вирішення проблеми забезпечення протидії агресивному впливу аніонного залишку ССК (Cl^- , SO_4^{2-}) на сталеву арматуру, в роботі [47] продемонстровано більший вплив ГДШ на зв'язуючу здатність системи ніж клінкерної складової. Показано, що при збільшенні вмісту шлакової складової, концентрація вільного хлору знижується, а значення критичного вмісту хлору (C_{crit}) підвищується. Це свідчить про те, що вміст іонів Cl^- , зв'язаних в Afm фазах, вище

ніж кількість, що поглинається гідросилікатами кальцію. В роботі [48] пояснено, що при збільшенні вмісту шлакової складової в ШЦ, утворення *AFm* фаз збільшується, оскільки воно пов'язане з вмістом Al_2O_3 в системі.

В контексті впливу складу продуктів гідратації ШЦ на зв'язування аніонної складової ССК, роботою [42] виявлено формування значного об'єму *AFt* фази у вигляді етtringіту. Можна було б припустити, що ця фаза є визначальною не тільки для вирішення проблеми міцності ШЦ, особливо в ранньому віці, але й визначати хімічне зв'язування вільних аніонів SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} та ін. Однак і тут є свої особливості. Так, з однієї сторони, здатність до зв'язування іонів Cl^- такими фазами поступово знижується зі збільшенням вмісту іонів SO_4^{2-} , як це показано в роботі [48]. Цей ефект в роботі [49] пояснено тим, що сульфат знижує зв'язування хлору у *C-S-H* і *AFm* фазах. Це обумовлено здатністю гідросилікатів замінювати іони хлору на сульфат-іони та частковим перетворенням *AFm* фаз на *AFt* фази (етtringіт). З іншої сторони, в роботі [50] виявлено більшу стабілізацію саме фази *AFm* (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -моно) у порівнянні з етtringітом внаслідок збільшення лужності гідратаційного середовища.

В цьому зв'язку, перспективним є результат роботи [51], в якій показано, що кількість зв'язаного хлору (P_{cb}) залежить від типу активізатора, значення В/Ц і вмісту фаз типу *C-S-H*. По-друге, цей показник залежить від вмісту вихідних фаз C_3A і C_4AF , з яких утворюються *AFm* фази, в т.ч. сіль Фріделя ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$). Роль алюмінійвміщуючих фаз в процесі гідратації підтверджується висновками роботи [52], якою показано, що, у випадку активізатора у вигляді ССК, саме шлакова складова цементу визначає додаткову здатність до зв'язування хлору. Авторами зроблено аргументоване припущення, що це відбувається через трансформацію вже утвореного етtringіту (фази типу *AFt*) в фази типу *AFm*. Етtringіт і моноссульфоалюмінат розглядаються як основні продукти гідратації C_3A також в роботі [53]. Зазначене дає підставу для розгляду C_3A як мінеральної добавки для модифікації ССК-активізованого ШЦ на основі БП.

Важливим є також забезпечення певної рівноваги в складі в'язучої системи для забезпечення надійного зв'язування аніонної частини ССК. Щодо різноманіття *AFm* фаз, з роботи [54] відомо, що вони можуть включати різні аніони (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- тощо). В залежності від цього *AFm* фази можуть бути представлені монокарбоалюмінатом, хемікарбоалюмінатом, стратлінгітом, гідроксі-*AFm* фазою, моноссульфоалюмінатом та ін. В роботі [55] показано можливість утворення нітратної *AFm* фази наряду з хлоридною та сульфатною. При цьому в роботі [40] показано відсутність етtringіту та моноссульфоалюмінату в продуктах гідратації в умовах браку Al_2O_3 , навіть при достатньому вмісті у в'язучій системі сполук лужно-земельних металів. В підтвердження цієї тези відмічено, що нестача C_3A і C_4AF в системі загалом є перешкодою для конденсації солі Фріделя [56].

Ще одним проблемним питанням є забезпечення стабільності вже сформованих при гідратації фаз із зв'язаними в них агресивними іонами, залученими із ССК. Так, наприклад, у *AFm* фазах можлива заміна хлору на карбонатні групи,

що описано в роботі [57]. Іншим прикладом є результати роботи [58], якою показано, що стабільність зв'язаного хлору дуже чутлива також до дії ССК у вигляді Na_2SO_4 . В умовах сульфатної атаки є ризик переходу хлору із зв'язаного стану у вільний стан в зв'язку і заміщення на іон сульфату із розкладанням солі Фріделя. Моносульфоалюмінат (*AFm* фаза), що утворився в процесі іонообміну між Cl^- та SO_4^{2-} , може далі перетворюватися на етtringіт (*AFt* фаза). Це в свою чергу може спричинити небезпеку утворення вторинного етtringіту в штучному камені.

В цьому зв'язку, з роботи [59] відомо, що будівельні розчини на основі ШЦ, активованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, демонструють вищу стійкість до корозії, ніж аналоги, активовані, наприклад, лугами (KOH , NaOH). Авторами це пов'язано з утворенням нестабільної фази $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ і відповідним видаленням вільного хлору з порової рідини. З огляду на відому додаткову активацію і участь шлакової складової у формуванні новоутворень, здатних до зв'язування аніонів, – використання кальцієвих добавок для модифікації ССК-активованого ШЦ є перспективним способом стабілізації гідратних новоутворень.

Отже, аналіз літературних джерел вказує на необхідність забезпечення в ШЦ, активованого ССК, необхідного вмісту вихідних фаз і сполук, що приймають участь в формуванні *AFt* і *AFm* фаз в продуктах новоутворень при гідратації. Цей спосіб відповідає сучасним підходам в матеріалознавстві [60] і є обґрунтованим для забезпечення протидії агресивному впливу аніонного залишку сильних кислот ССК на сталеву арматуру в бетоні. Можна вважати, що перевага у формуванні цих фаз буде залежати як від складу і вмісту ССК, так і від складу (лужності) цементної матриці, морфології гідратних новоутворень і транспортних властивостей структури бетону в цілому.

Узагальнення наведених результатів дозволяє прогнозувати перспективність використання ССК для активізації гідравлічних властивостей ГДШ із отриманням ШЦ. В практичному аспекті БП може розглядатися як джерело ССК. Можна передбачити, що для забезпечення міцності ШЦ і його безпечного використання в армованому бетоні, є доцільним використання модифікаторів. Такі модифікатори мають забезпечувати додаткову кальцієву активізацію ГДШ і формування фаз, здатних до надійного зв'язування аніонів ССК, агресивних по відношенню до сталеві арматури. Це обумовило доцільність досліджень ШЦ, активованого ССК в складі БП, як основи бетону, армованого сталеві арматурою.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є розробка ефективного способу запобігання корозії сталеві арматури в бетоні на основі ШЦ, активованого ССК в складі ПБ.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- дослідити вплив ССК в складі ПБ на активізацію ГДШ та на структуроутворення ШЦ;
- дослідити вплив добавки портландцементу на структуроутворення ШЦ, активованого ПБ;

– вивчити ефективність зв'язування хлору у складі ПБ кальцієво-алюмінієвою добавкою (далі за текстом КАД) в *Afm* фазу в складі продуктів гідратації ШЦ;

– визначити оптимальну область складів ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД», придатних до застосування в армованих бетонах, та вивчити особливості їх структуроутворення.

4. Матеріали та методи дослідження ефективності використання модифікуючих добавок в шлакових цементах

4.1. Сировинні матеріали

В дослідженнях в якості компонентів ШЦ використали сировинні матеріали, типові для країн ЄС:

– БП (CEMEX Zement GmbH, Рудерсдорф, Німеччина) з питомою поверхнею $S_{\text{пит}}=8200 \text{ см}^2/\text{г}$ (мінералогічний склад – вільний оксид кальцію (CaO), солі лужних металів та сильних кислот у вигляді хлориду калію (KCl) та сульфату калію (K_2SO_4), комплексна сполука сульфатів лужних металів афтиталіт ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$));

– ГДШ (ThyssenKrupp Steel Europe AG, Дортмунд, Німеччина), що відноситься до групи слабокислих (нейтральних), з питомою поверхнею $S_{\text{уд}}=3860 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном), модуль основності $M_0 < 1$, фазовий склад – склофаза, яка представлена алюмосилікатами кальцію;

– в якості кальційвміщуючої добавки використали портландцемент СЕМ І 42,5 R (далі – ПЦ) (Dyckerhoff GmbH, Вісбаден, Німеччина) згідно з EN 197-1 (мінералогічний склад, %: $\text{C}_3\text{S} - 42,3$, $\text{C}_2\text{S} - 28,6$, $\text{C}_3\text{A} - 8,8$, $\text{C}_4\text{AF} - 7,6$);

– в якості структуроутворюючої КАД для залучення вільного хлору (сульфату) до складу *Afm* фаз застосували побічний продукт виробництва еtringіту в вигляді шестиводного трикальцієвого алюмінату кальцію ($\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (вміст $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в складі продукту 86,07 %) (Knauf Gips KG, Іпгофен, Німеччина).

Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

Сировинні матеріали	Вміст оксидів, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO _в _{іл}	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	TiO ₂
БП	9,1	2,8	1,7	27,1	10,1	0,9	12,0	1,3	24,9	14,3	–
ГДШ	36,4	12,0	1,1	39,9	–	7,3	0,4	0,3	0,6	–	0,47
ПЦ	21,1	4,9	2,5	63,1	2,1	1,5	3,2	0,2	1,2	0,1	0,19
КАД	–	23,2	–	44,4	–	–	0,1	–	–	0,007	–

Досліджувані ШЦ готували шляхом сухого змішування складових.

В якості дрібного заповнювача при дослідженні розвитку міцності використовували стандартний пісок СЕН згідно з EN 196-1.

Затворювання розчинових сумішей водою проводили у лабораторному лопатевому змішувачі НОВАТ.

4. 2. Методи досліджень ефективності дії модифікуючих добавок на властивості ШЦ

Розвиток мікроструктури цементного каменя досліджено методами фізико-хімічного аналізу: диференційно-термічний (ДТА) – на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми MOM (Будапешт), зондовий аналіз – на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА 102-02 (ОАО «SELMІ», м. Суми, Україна).

З метою оцінювання ступеня хімічного та адсорбційного зв'язування хлору ПБ гідратними новоутвореннями, виконували хімічних аналіз порового розчину гідратованих проб ШЦ згідно методики [61]. Для виконання хімічного аналізу порової рідини проби ШЦ затворювали дистильованою водою при В/Ц=0,5. Отримане тісто зберігали впродовж необхідного періоду при температурі 20 °С в герметично закритих пластикових циліндрах. Порову рідину отримували шляхом пресування при максимальному тиску 375 МПа. Поровий розчин відбирали впродовж пресування в пластикові колби, які потім герметично закривали. Хімічний аналіз порових розчинів виконували на оптичному емісійному спектрометрі ICP-OES.

Нормальну густоту тіста і строки тужавлення цементів визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-185:2009.

Міцність ШЦ визначали на зразках 40×40×160 мм, виготовлених з цементно-піщаного розчину (1:3) згідно з ДСТУ Б В.2.7-187.

Оптимізацію складів ШЦ здійснювали за допомогою методів математичного планування експерименту.

5. Результати досліджень з розробки рецептури шлакового цементу, активованого Na(K) солями сильних кислот

5. 1. Активація гранульованого доменного шлаку пилом байпасу

Досліджено вплив вмісту ПБ на активність ШЦ складу «ГДШ – ПБ» з метою визначення раціональних меж вмісту ПБ. Згідно з результатами (рис. 1), вміст ПБ, залученого в процеси структуроутворення, підвищується із подовженням терміну тверднення ШЦ. Так, на 2 добу тверднення максимальна активність досягається при вмісті ПБ у кількості 10,0 % маси ШЦ (далі – %). Однак, на 28 добу максимальна активність ШЦ була досягнута вже при вмісті ПБ близько 30,0 %. Зазначений ефект може бути обумовлений розтягнутістю в часі процесів взаємодії компонентів ШЦ внаслідок високої щільності алюмосилікатної фази шлаку. В зв'язку з цим роль ПБ як активізуючого компонента ШЦ повинна розглядатись з врахуванням фактору часу.

Особливості структуроутворення ШЦ складу «ГДШ – ПБ», що характеризується максимальною міцністю, досліджено за допомогою ДТА (рис. 2), електронної мікроскопії (рис. 3, а, 4, а) та зондового аналізу (рис. 3, б, 4, б).

Згідно ДТА формування міцності штучного каменя гідратованого ШЦ складу «ГДШ – ПБ» на 2 добу тверднення обумовлено утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію структури CSH(I). Формування вказаних фаз обумовлено ендоефектами при $t=165$ та 350 °С (дегідратація) та екзоефектом при $t=860$ °С (перекристалізація в волластоніт) (рис. 2, крива 1).

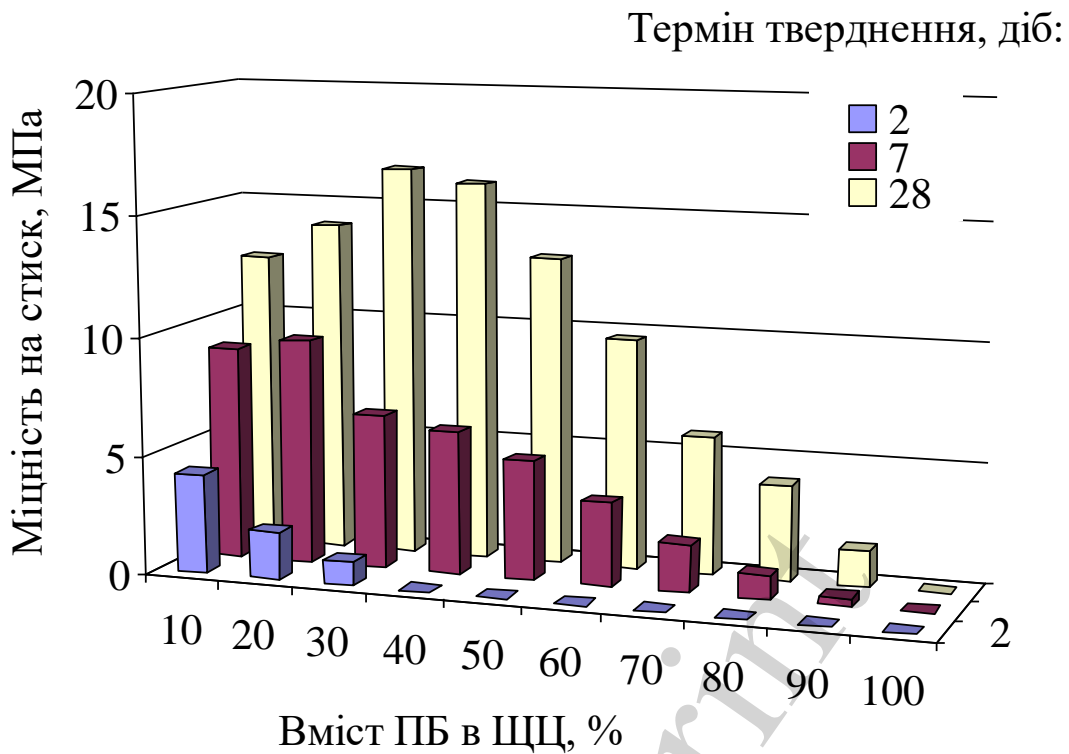


Рис. 1. Вплив вмісту ПБ на активність ЩЦ складу «ГДШ – ПБ»

Наявність *Afm*-фаз у вигляді солі Фріделя $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ендо-ефект при $t=165\text{ }^\circ\text{C}$ – дегідратація; екзоєфект при $t=725\text{ }^\circ\text{C}$ – розклад) та гідросульфоалюмінату кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ендоєфект при $t=165\text{ }^\circ\text{C}$ – дегідратація; екзоєфект при $t=800\text{ }^\circ\text{C}$) свідчить про залучення іонів солей ПБ в процесі структуроутворення. Також складі продуктів гідратації ідентифіковано арканіт K_2SO_4 (ендоєфект при $t=700\text{ }^\circ\text{C}$ – перекристалізація) і сільвіт KCl (ендоєфект при $t=745\text{ }^\circ\text{C}$ – плавлення). Наявність в фазовому складі гідратованого каменю зазначених солей свідчить про їх недостатнє залучення в процес структуроутворення, що негативно позначається на активності ЩЦ.

Окрім вказаних фаз, в продуктах гідратації ідентифіковано незв'язаний портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ендоєфект при $t=565\text{ }^\circ\text{C}$ – дегідратація та перехід в CaO).

Твердіння впродовж 28 діб супроводжується підвищенням ступеня кристалізації гідросилікатів *CSH(I)* та *Afm* фаз (сіль Фріделя, гідросульфоалюмінат кальцію), про що свідчить зміщення ендо- та екзоєфектів в область підвищених температур (рис. 2, крива 2).

Аналіз електронних мікрофотографій поверхні сколу штучного каменю та данні зондового аналізу гідратованого ЩЦ складу «ГДШ – БП» підтверджує формування ідентифікованих за допомогою ДТА новоутворень (рис. 3, 4). Згідно даним зондового аналізу (рис. 3, б) на 2 другу добу тверднення в продуктах гідратації ЩЦ зафіксовано формування «зародків» солі Фріделя (вміст, %: CaO – 35,14, Al_2O_3 – 18,34, Cl – 15,45) та гідросульфоалюмінату кальцію (вміст, %: CaO – 37,28, Al_2O_3 – 15,72, SO_3 – 12,49) у вигляді голчастих ново-

утворень (рис. 3, а). На 28 добу спостерігається перекристалізація «зародків» в гексагональні тонкопластинчасті кристали *AFm* фаз (рис. 4, а, б).

Згідно результатам дослідження, спостерігається активізація гідравлічних властивостей ГДШ при використанні ПБ. Зроблено висновок про можливість використання ПБ як активізуючий компонент ШЦ. Співвідношення компонентів ШЦ складу «ГДШ – ПБ» повинно задовольняти наступній умові: відношення вмісту оксидів лужних металів (K_2O+Na_2O) в складі ПБ до вмісту оксиду алюмінію (Al_2O_3) в складі ГДШ повинно бути $\frac{K_2O + Na_2O}{Al_2O_3} \geq 1$.

При цьому низька інтенсивність формування новоутворень в початкові строки гідратації ШЦ визначає розтягнуті в часі строки тужавлення (табл. 2) і неприпустимо низькі абсолютні значення міцності (рис. 1). Це можна пояснити як недостатньою активністю шлакової складової ШЦ, так і надлишковим вмістом розчинних солей (в першу чергу, хлориду і сульфату калію) в цементному камені.

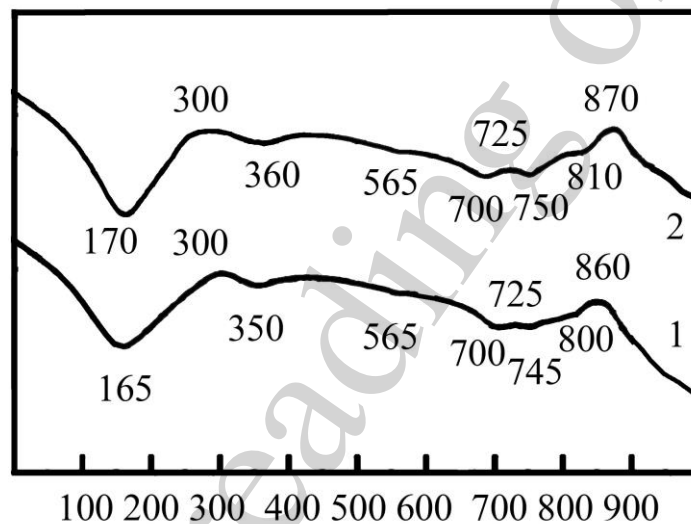
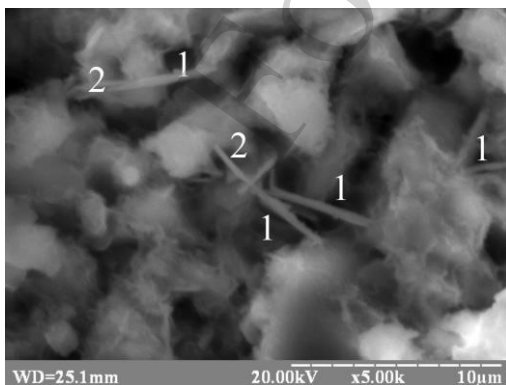
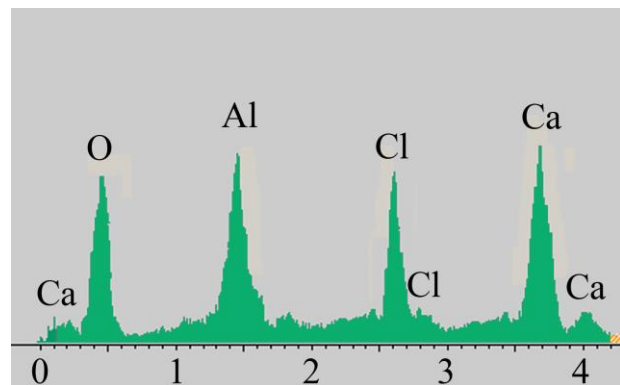


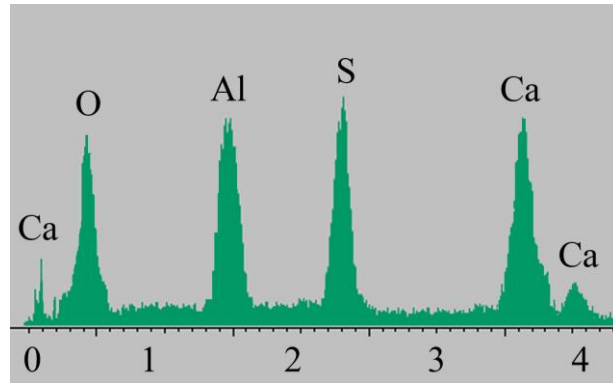
Рис. 2. Криві диференційно-термічного аналізу ШЦ складу «ГДШ – БП»: 1 – на 2 добу тверднення; 2 – на 28 добу тверднення



а

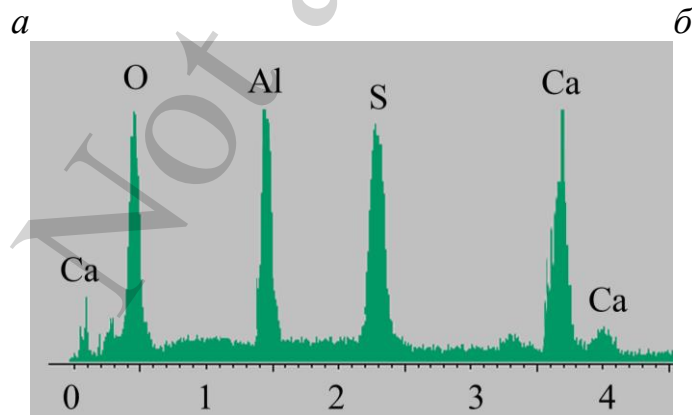
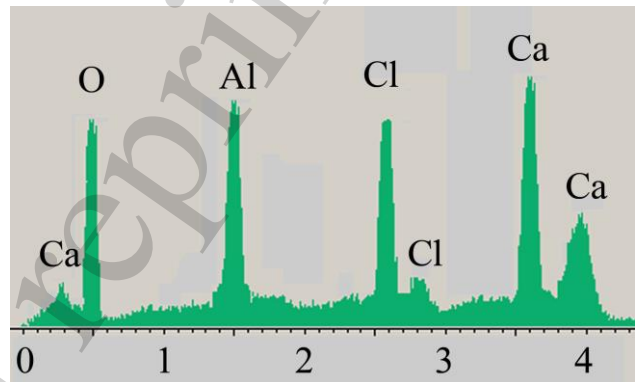
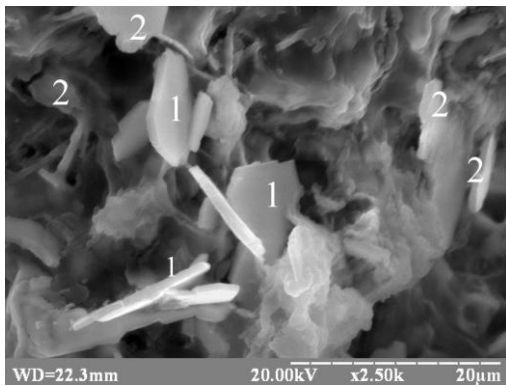


б



б

Рис. 3. Характеристики мікроструктури ШЦ складу «ГДШ – ПБ» після 2 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б, в* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно



б

Рис. 4. Характеристики мікроструктури ШЦ складу «ГДШ – ПБ» після 28 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу, *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б, в* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно

Для підвищення активності ШЦ до системи залучено добавку портландцементу (ПЦ).

Таблиця 2

Строки тужавлення ШЦ складу «ГДШ – ПБ»

Вміст компонентів, %		Строки тужавлення, год – хв	
ГДШ	ПБ	початок	кінець
90,0	10,0	6–15	9–15
80,0	20,0	7–15	11–15
70,0	30,0	>12–00	>12–00
60,0	40,0	>12–00	>12–00

5. 2. Структурутворення шлакового цементу складу «гранульований доменний шлак – пил байпасу – портландцемент»

Досліджено вплив добавки ПЦ на міцність ШЦ, активізованого ССК в складі ПБ. Відношення ГДШ:ПБ в складі ШЦ варіювалось в межах від 80:20 до 50:50. Вміст ПЦ змінювався від 11,0 до 17,0 %. Співвідношення компонентів в складі ШЦ наведено в табл. 3.

Визначено, що максимальною міцністю, що відповідає класу 32,5 згідно з EN 197-1, відповідає ШЦ при співвідношенні ШЦ:ПБ – 80:20 (рис. 5).

Отримані результати визначають доцільність подальшого пошуку рецептурних рішень ШЦ в напрямку зниження вмісту ПЦ від 17,0 до 7,5 % при співвідношенні ГДШ:ПБ – 80:20. З цією метою досліджено вплив добавки ПЦ на строки тужавлення (табл. 4) та міцність ШЦ (рис. 6).

Таблиця 3

Співвідношення компонентів в ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ»

Вміст компонентів, %			Співвідношення ГДШ:ПБ
ГДШ	ПБ	ПЦ	
66,0	17,0	17,0	80:20
59,0	26,0	15,0	70:30
52,0	35,0	13,0	60:40
45,0	44,0	11,0	50:50

Отримані результати демонструють відсутність пропорційної залежності активності ШЦ від вмісту ПЦ. Найбільшою міцністю характеризується ШЦ з вмістом ПЦ 13,5 %, яка відповідає класу 32,5: міцність на стиск на 2 і 28 добу – 9,6 і 29,1 МПа відповідно. Очевидно, що оптимальне співвідношення компонентів в ШЦ визначає її неадитивні властивості за міцністю. Аналіз строків тужавлення (табл. 3) підтверджують цей висновок.

За допомогою методів фізико-хімічного аналізу (рис. 7–9) досліджено особливості структурутворення ШЦ складу складу «ГДШ – ПБ – ПЦ», що характеризується найбільшою міцністю. Згідно з результатами ДТА на 2 добу (рис. 7, крива 1) в продуктах гідратації ШЦ ідентифіковано низькоосновні гідросилікати кальцію структури CSH(I). Це підтверджується ендоефектами при $t=165$ та 350 °C (дегідратація) та екзоэффектом при $t=860$ °C (перекристалізація в волластоніт). Крім того, зафіксовано формування гідросилікатів структури C₂SH(A)

(ендоефекти при 420 та 480 °С). Таким чином, підвищення міцності ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ» у порівнянні з складом «ГДШ – ПБ» обумовлюється більшим вмістом в продуктах гідратації гідросилікатів кальцію (CSH(I), C₂SH(A)).

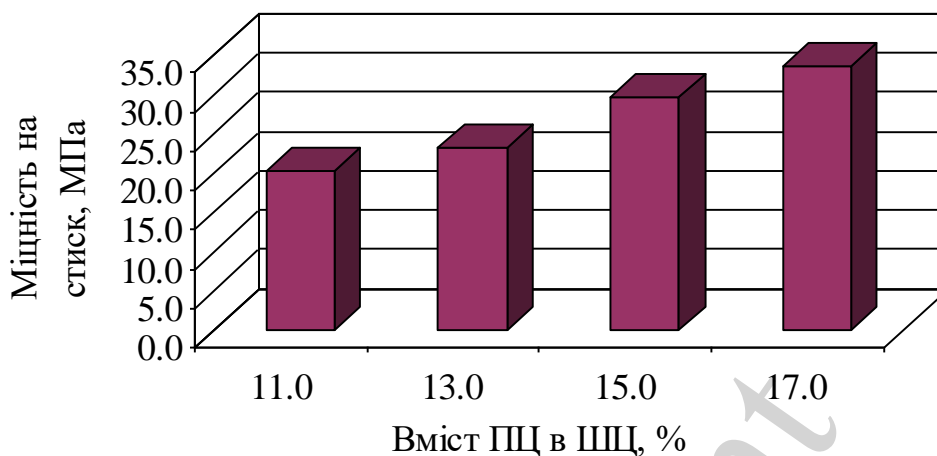


Рис. 5. Вплив ПЦ на міцність ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ» на 28 добу тверднення

Таблиця 4

Строки тужавлення ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ»

Вміст компонентів, %			ТНГ, %	Строки тужавлення, год – хв	
ГДШ	ПБ	ПЦ		початок	кінець
66,0	17,0	17,0	28,5	5–10	7–30
69,0	17,5	13,5	3,5	5–05	7–15
71,0	18,0	11,0	31,0	5–35	7–45
74,0	18,5	7,5	31,5	7–00	10–30

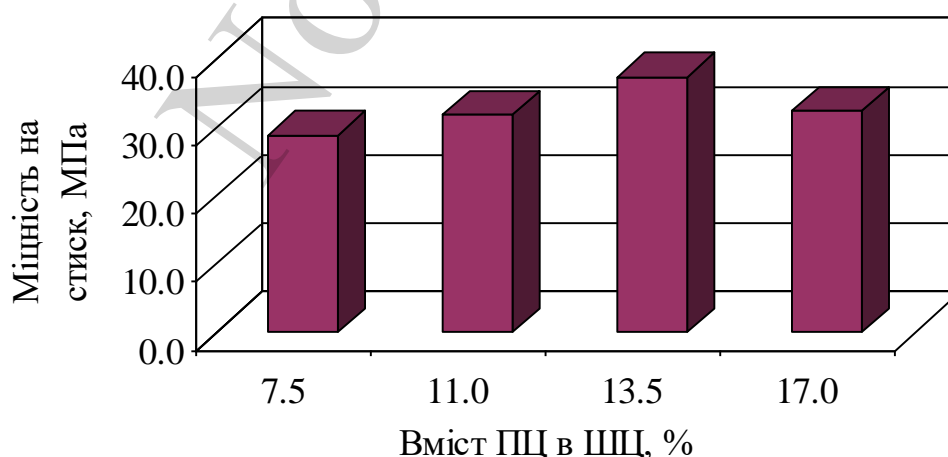


Рис. 6. Вплив вмісту ПЦ на міцність ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ» на 28 добу тверднення

Крім того, в продуктах гідратації ШЦ ідентифіковано сіль Фріделя (ендоефект при $t=165\text{ }^{\circ}\text{C}$ – дегідратація; екзоефект при $t=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ – розклад) та гідросульфоалюмінат кальцію (ендоефект при $t=165\text{ }^{\circ}\text{C}$ – дегідратація; екзоефект при $t=800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ендоефект при $t=565\text{ }^{\circ}\text{C}$ свідчить про наявність в системі незв'язаного портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Екзоефекти при $t=700$ і $745\text{ }^{\circ}\text{C}$ вказує на присутність в продуктах гідратації солей, що не повністю прийняли участь в структуроутворенні ШЦ, – арканіту K_2SO_4 і сільвіту KCl відповідно.

На 28 добу твердіння ШЦ зафіксовано збільшення ступеня кристалізації гідросилікатів та Afm фаз (сіль Фріделя, гідросульфоалюмінат кальцію), що підтверджується зміщенням відповідних ендо- та екзоефектів в область підвищених температур (рис. 7, крива 2).

Електронні мікрофотографії поверхні сколу каменю і данні зондового аналізу доповнюють уявлення про структуроутворення ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ». Так, додавання до складу ШЦ добавки ПЦ забезпечує підвищений вміст солі Фріделя на 2 добу у вигляді вже сформованих гексагональних пластинок (рис. 8, а). Формування в продуктах гідратації солі Фріделя підтверджується даними зондового аналізу (вміст, %: CaO – 37,23, Al_2O_3 – 19,87, Cl – 17,38) (рис. 8, б). На 28 добу спостерігається подальша кристалізація солі Фріделя (вміст, %: CaO – 38,48, Al_2O_3 – 20,15, Cl – 18,57) та гідросульфоалюмінату кальцію (вміст, %: CaO – 36,18, Al_2O_3 – 17,25, SO_3 – 18,57) у вигляді скупчень гексагональних пластинок більшого розміру (рис. 9, а, б). Дані ДТА підтверджують збільшення ступеня кристалізації Afm фаз при додаванні ПЦ до складу ШЦ (рис. 6). Поясненням такому розвитку структуроутворення ШЦ може бути в інтенсифікації залучення портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до складу гідратних новоутворень.

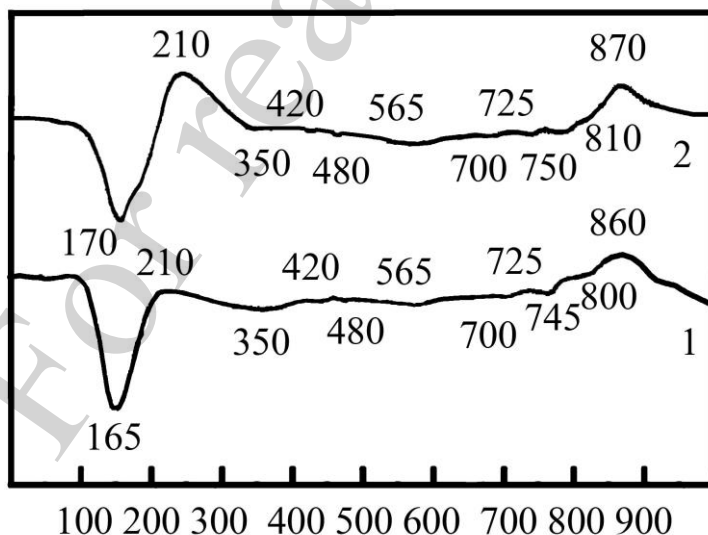


Рис. 7. Криві диференційно-термічного аналізу ШЦ складу «ГДШ – БП – ПЦ»: 1 – на 2 добу тверднення; 2 – на 28 добу тверднення

Таким чином, показано можливість отримання ШЦ при використанні ПБ як джерела ССК, що сприяє розкриттю прихованої гідравлічної активності ГДШ і є структуроутворюючим компонентом в'язучої системи. Використання

додаткового компоненту у вигляді ПЦ забезпечує підсилення активізуючого впливу ССК на шлакову складову, що супроводжується формуванням необхідної міцності ШЦ.

Відомо, що до основних критеріїв при оцінці придатності ШЦ для застосування в бетонах, армованих сталеву арматурою, наряду з активністю є вміст вільного хлору в поровому розчині гідратованого ШЦ. Вміст хлор-вміщуючих солей обумовлює необхідність обґрунтування ПБ в складі ШЦ, який забезпечує збереженість пасивного стану арматури.

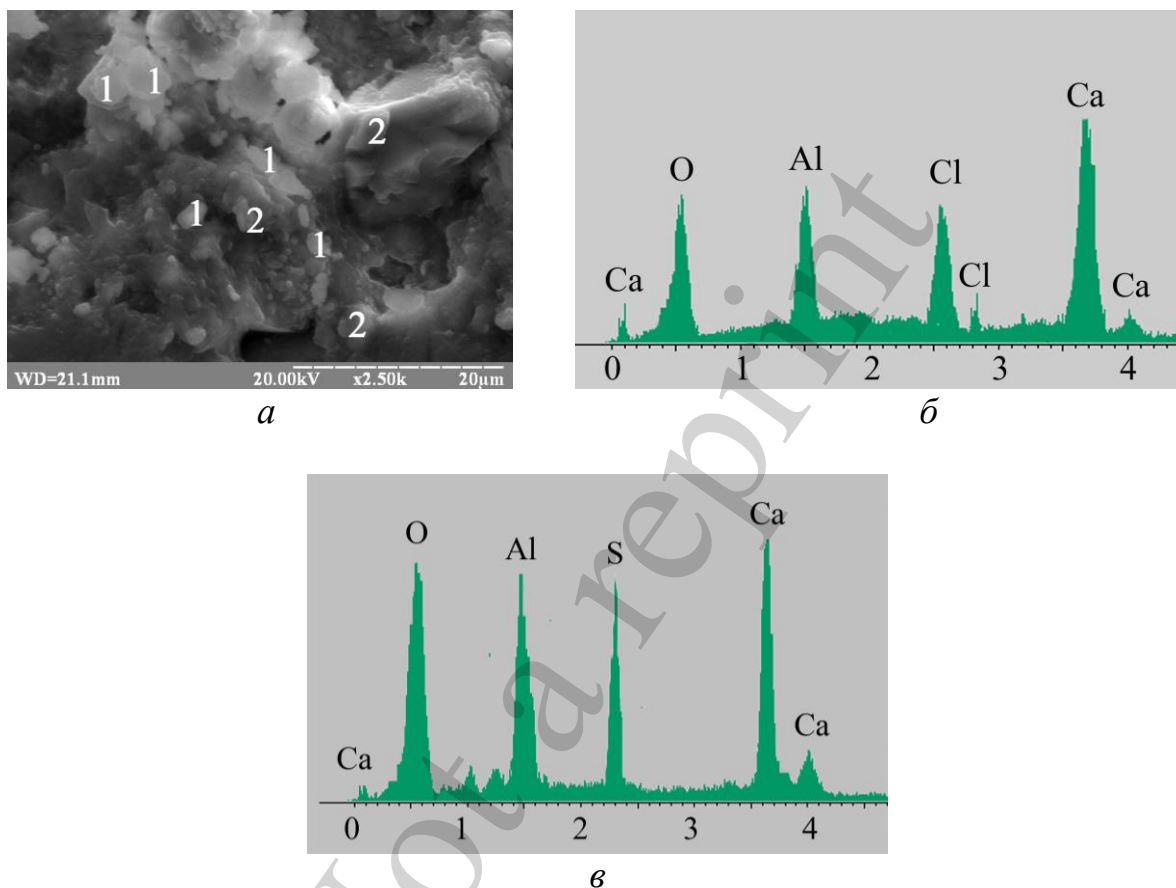


Рис. 8. Характеристики мікроструктури ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ» після 28 днів тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б*, *в* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно

Відсутність умов для депасивації арматури забезпечується при мольному відношенні $Cl^-/OH^- \leq 0,6$ в поровому розчині. Однак відношення Cl^-/OH^- в поровому розчині гідратованого ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ» становить 9,83.

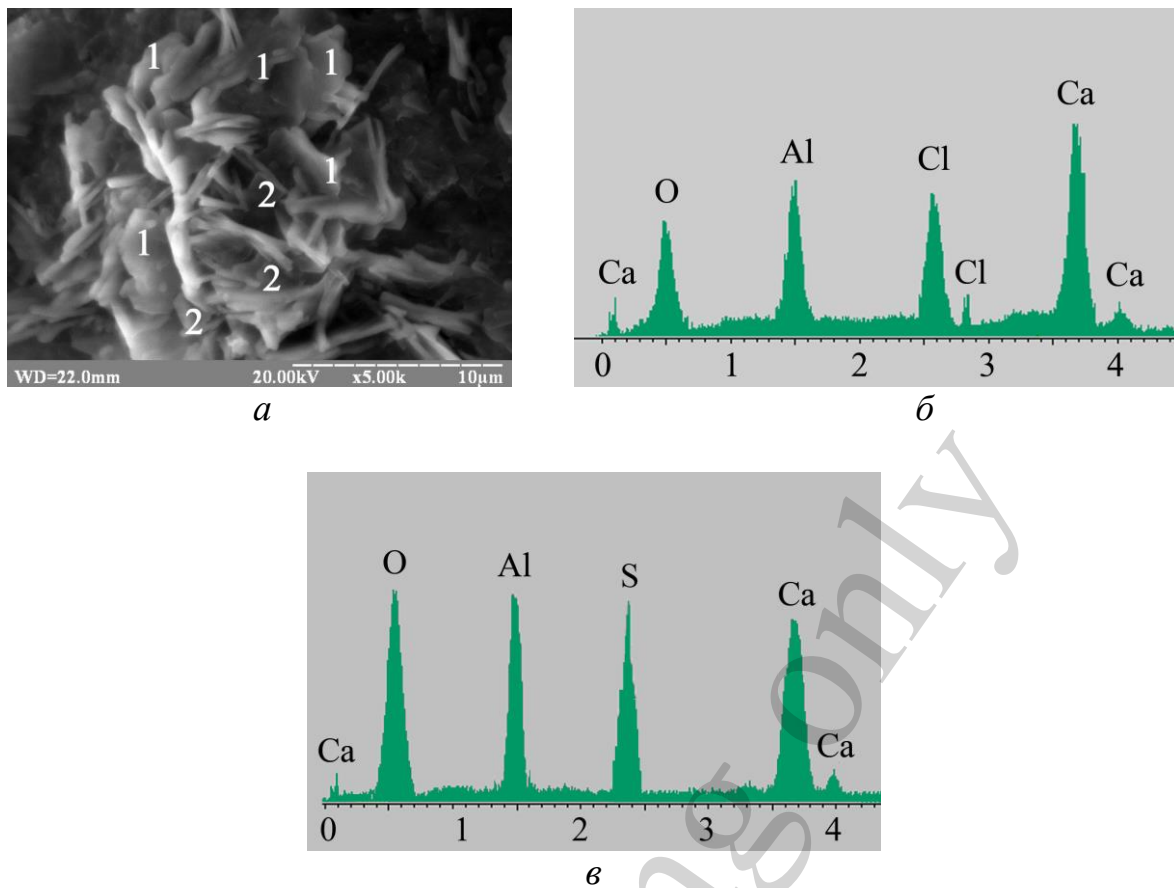


Рис. 9. Характеристики мікроструктури ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ» після 28 діб тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу, *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б*, *в* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно

Зниження вмісту вільного хлору в поровому розчині ШЦ можливо шляхом його хімічного або адсорбційного зв'язування.

5.3. Кінетика формування солі Фріделя при модифікації шлакового цементу кальцієво-алюмінатною добавкою

Для пришвидшеного утворення Afm фаз, представлених системою комплексних солей $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$, запропоновано введення КАД у вигляді шестиводного трикальцієвого алюмінату кальцію ($C_3A \cdot 6H_2O$). Ця речовина характеризується значно більшою поверхнею молекул у порівнянні з одно- та двокальцієвим алюмінатом, що визначає більшу адсорбцію і відповідно, більшу ступінь зв'язування хлору в сіль Фріделя.

Досліджено вплив мольного співвідношення Cl/Al на ступінь зв'язування хлору в складі продуктів гідратації ШЦ. Дослідження проведено на модельній системі «ПБ – КАД» (табл. 5). В цій системі ПБ визначає основний вміст хлору, а КАД – основний вміст реакційно-здатного (на початковому етапі гідратації) глинозему в складі ШЦ.

Таблиця 5
Вміст компонентів в модельній системі

Вміст компонентів, %		Мольне співвідношення Cl/Al
ПБ	КАД	
26,7	73,3	0,32
42,3	57,7	0,65
46,0	54,0	0,75
53,1	47,0	1

Результати досліджень після 7 діб гідратації модельних систем наведено на рис. 10. Отримані результати свідчать, що оптимальне мольне співвідношення Cl/Al=1, що відповідає стехіометричному розрахунку реакції утворення солі Фріделя. Таке співвідношення між іонами Cl і Al відповідає вмісту 53,1 % ПБ і 47,0 % КАД в складі модельної системи (ПБ:КАД=1,13).

Низькі абсолютні значення ступеня зв'язування хлору при достатньому для здійснення цього процесу вмісті C_3A пояснюються різною кінетикою кристалізації портландиту ($Ca(OH)_2$) і солі Фріделя. Так, аналіз кривої тепловиділення ПБ при гідратації (рис. 11) свідчить про завершення переходу CaO в портландит впродовж перших 3-х годин гідратації. Інтенсивне формування солі Фріделя відбувається впродовж перших 4–5 діб гідратації. Таким чином, при утворенні комплексних солей $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ і $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ рівновага зміщується в бік формування останньої. Високий вміст іонів SO_4^{2-} визначає формування H_2S і, як наслідок, високу інтенсивність карбонізації системи. Така схема процесу пояснює сповільнене формування солі Фріделя при відомому пріоритеті іонів Cl^- перед іонами OH^- .

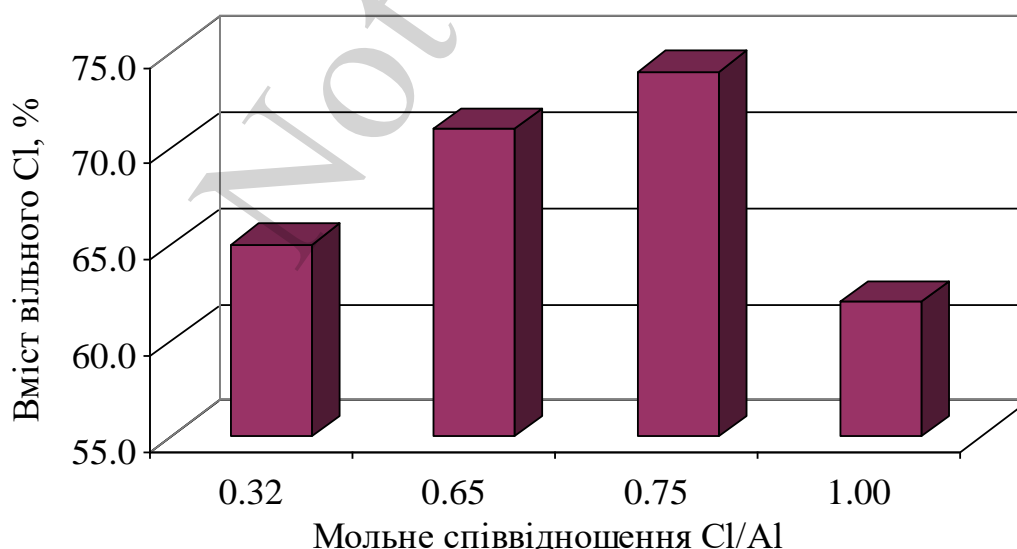


Рис. 10. Залежність ступеня зв'язування хлору від мольного співвідношення Cl/Al при гідратації модельної системи «ПБ – КАД»

Аналіз кінетики утворення солі Фріделя в модельній системі під впливом CO_2 повітря та за його відсутністю (рис. 12) підтверджує отримані результати. Найбільшу інтенсивність утворення солі Фріделя зафіксовано впродовж перших 48 год тверднення як за відсутності впливу CO_2 (рис. 12, а), так при його впливі (рис. 12, б).

Однак, якщо за відсутності впливу CO_2 спостерігається формування солі впродовж всього терміну тверднення, то від впливом CO_2 переважна кількість солі може формуватись лише впродовж початкових стадій тверднення. Це пояснюється значним сповільненням процесу формування солі Фріделя за умов впливу CO_2 повітря, особливо з огляду на каталізуючу функцію сірководню (H_2S) в карбонізації.

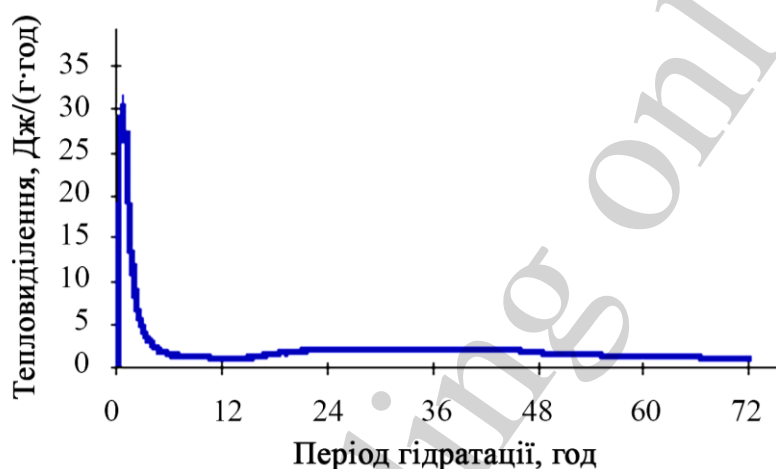
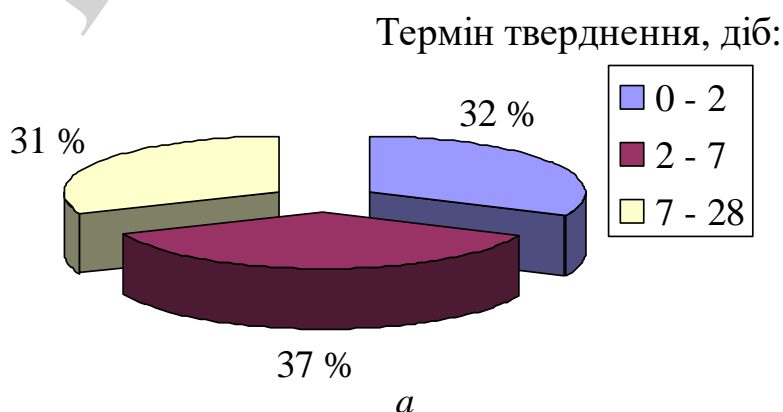


Рис. 11. Інтегральне тепловиділення при гідратації ПБ

Отже, тривалість формування портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при гідратації модельної системи «ПБ – КАД» і його переходу в кальцит визначають інтенсивність формування солі Фріделя під впливом CO_2 . Ущільнення структури матеріалу при використанні поверхнево-активних речовин (далі – ПАР), що виконують водоредукуючу функцію, є рішенням для запобігання розвитку карбонізації [62]. Використання органічних сполук є пріоритетним напрямком в технології отримання різних будівельних матеріалів, як бетонів так і на основі деревини [63], очерету [64] тощо.



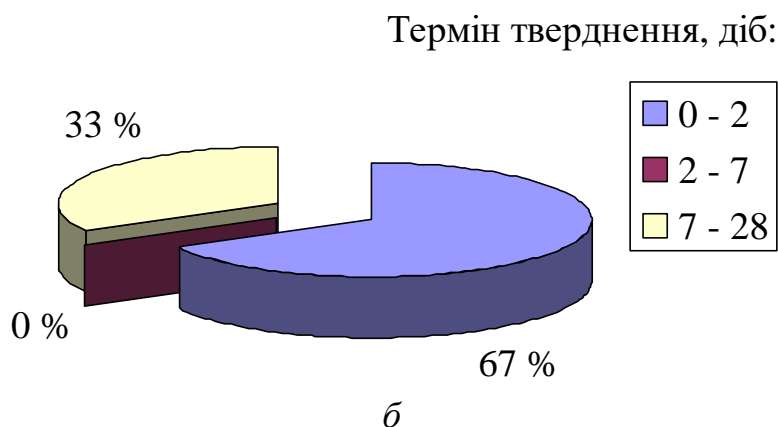


Рис. 12. Кінетика формування солі Фріделя впродовж 28 діб тверднення моделі системи «ПБ – КАД» залежно від впливу CO_2 повітря: а – без впливу, б – під впливом

Способом ущільнення структури бетону є також використання комплексу солей CaCl_2 , NaNO_3 і Na_2SO_4 , який сприяє збільшенню водонепроникності матеріалу шляхом кольматації пор утвореними кристалогідратами [65].

ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД» може пропонуватись як основа для армованих бетонів з огляду на достатньо високу активність та можливість зв'язування хлору в сіль Фріделя. Активність ШЦ забезпечується за рахунок сумісної активізації ГДШ добавками ПБ і ПЦ. Зв'язування хлору в сіль Фріделя реалізується за рахунок модифікуючої функції КАД.

5. 4. Структуроутворення шлакового цементу складу «гранульований доменний шлак – пил-байпасу – портландцемент – кальцієво-алюмінатна добавка»

За допомогою методу методичного планування експерименту визначено область складів ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД», придатних для використання в бетонах. Оптимізацію складів ШЦ реалізовано згідно симплекс-план експерименту.

Враховуючи отримані результати (рис.10), в досліджуваному ШЦ прийнято за константу співвідношення ПБ:КАД=1,13.

В якості змінних факторів прийнято: X_1 – вміст ГДШ в складі ШЦ, 66...100 %; X_2 – вміст ПЦ в складі ШЦ, 0,0...34,0 %; X_3 – сумарний вміст ПБ і КАД в складі ШЦ, 0,0...26,0 %.

В якості вихідних критеріїв обрано: мольне співвідношення C^+/OH^- на 2 і 28 добу тверднення; міцність на стиск ШЦ на 2, 7 і 28 добу тверднення.

За результатами оптимізація отримано оптимальну область ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД» (заштрихована) (рис. 13). Вказана область визначається границями, наведеними в табл. 6.

ШЦ оптимізованої області складів характеризується класом міцності 42,5 згідно EN 197-1 при забезпеченні мольного співвідношення C^+/OH^- в межах 0,6.

Для дослідження особливостей структуроутворення ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД» за допомогою методів фізико-хімічного аналізу було обрано

склад з визначеної оптимальної області рецептур, %: ГДШ – 66, ПЦ – 26, ПБ – 4,2, КАД – 3,8.

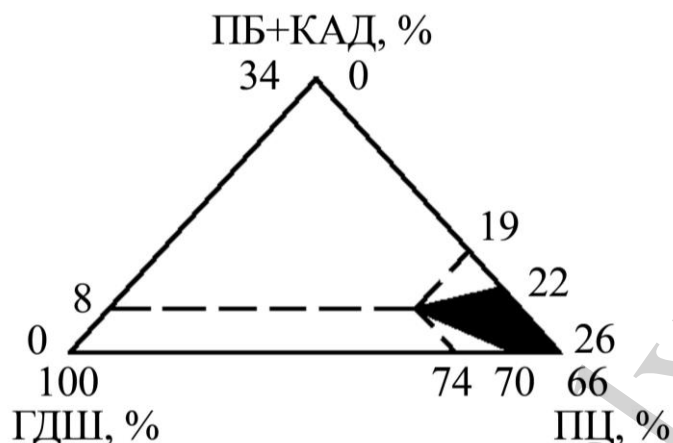


Рис. 13. Область складів ШЦ, рекомендованих для армованих бетонів

Отримане співвідношення між ГДШ і ПЦ згідно з ДСТУ Б В.2.7-46 відповідає шлакопортландцементу ШПЦ III/Б. Однак невизначеність щодо точного вмісту ГДШ і ПЦ через значне варіювання не дає можливість для використання ШПЦ III/Б як інгредієнту ШЦ. Крім того, є ризик небажаних змін морфології і дестабілізації гідратних фаз, що пов'язано з виведенням гіпсу з процесу структуроутворення цементу у початковий період гідратації в результаті обмінних реакцій із сполуками лужних металів [66].

Таблиця 6
Рецептура ШЦ для використання в армованих бетонах

Компоненти ШЦ, %	Вміст, %
ГДШ	66,0–70,0
ПЦ	22,0–26,0
ПБ	не більше 4,2
КАД	не більше 3,8

Згідно результатам ДТА (рис. 14, крива 1) продукти гідратації ШЦ на 2 добу тверднення представлені тими ж новоутвореннями, що і ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ». До особливостей структуроутворення слід віднести підвищення ступеня кристалізації низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH(I), що підтверджується зменшенням ендоефектів ($t=175$ і 320 °C) і екзоефекту ($t=865$ °C) в область високих температур. Також зафіксовано збільшення ступеня кристалізації гідросилікатів кальцію структури C₂SH(A), про що свідчить зменшення ендоефектів з 420 до 430 °C та з 480 до 490 °C. Вказаний ефект обумовлює підвищення міцності штучного каменю при введенні КАД до складу ШЦ.

Ідентифіковані в продуктах гідратації *AFm* фази у вигляді солі Фріделя та гідросульфоалюмінату кальцію також характеризуються збільшенням ступеня кристалізації після 48 год тверднення при додаванні добавки КАД. Це підтвер-

джується зміщенням ендоефекту ($t=175\text{ }^{\circ}\text{C}$) та екзоэффектів ($t=745\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідно).

Впродовж 28 діб тверднення спостерігається закономірне збільшення ступеня кристалізації ідентифікованих гідратних новоутворень, що фіксується за зміщенням відповідних ендоефектів та екзоэффектів в область підвищених температур (рис. 14, крива 2).

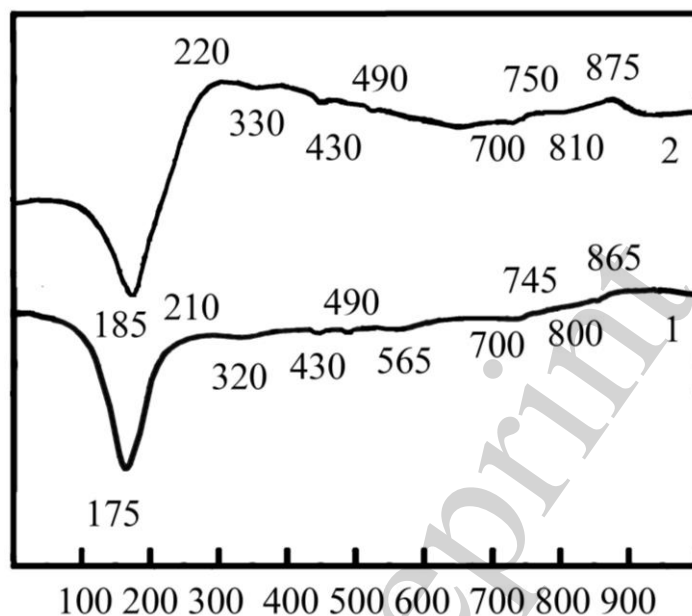


Рис. 14. Криві диференційно-термічного аналізу ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД»: 1 – на 2 добу тверднення; 2 – на 28 добу тверднення

Ідентифікований на 2 добу тверднення портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ендоефект при $t=565\text{ }^{\circ}\text{C}$) (рис. 14, крива 1) не спостерігається в продуктах тверднення на 28 добу (рис. 14, крива 2). Це свідчить про повне зв'язування портландиту в інші продукти гідратації: гідросилікати $\text{CSH}(\text{I})$, $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ та AFm фаз.

Електронні мікрофотографії поверхні сколу каменю та данні зондового аналізу при затвердінні доповнюють результати ДТА. Так, на 2 добу тверднення зафіксовано утворення солі Фріделя (вміст, %: $\text{CaO} - 36,47$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 19,25$, $\text{Cl} - 20,76$) та гідросульфоалюмінату кальцію (вміст, %: $\text{CaO} - 39,11$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,83$, $\text{Cl} - 17,55$) (рис.15, а, б) у вигляді конгломератів з гексагональних пластинок, що свідчить про більший вміст та ступень кристалізації новоутворень при додаванні КАД до ШЦ.

На 28 добу в продуктах гідратації ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД» спостерігається кристалізація солі Фріделя (вміст, %: $\text{CaO} - 38,65$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 17,37$, $\text{Cl} - 22,18$) та гідросульфоалюмінату кальцію (вміст, %: $\text{CaO} - 34,12$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18,44$, $\text{Cl} - 17,58$). Це підтверджується наявністю кристалів у вигляді гексагональних пластинок значно більшого розміру порівняно з 2 добою (рис. 16, а, б). тримані результати демонструють інтенсифікацію формування AFm фаз при введенні КАД до складу ШЦ.

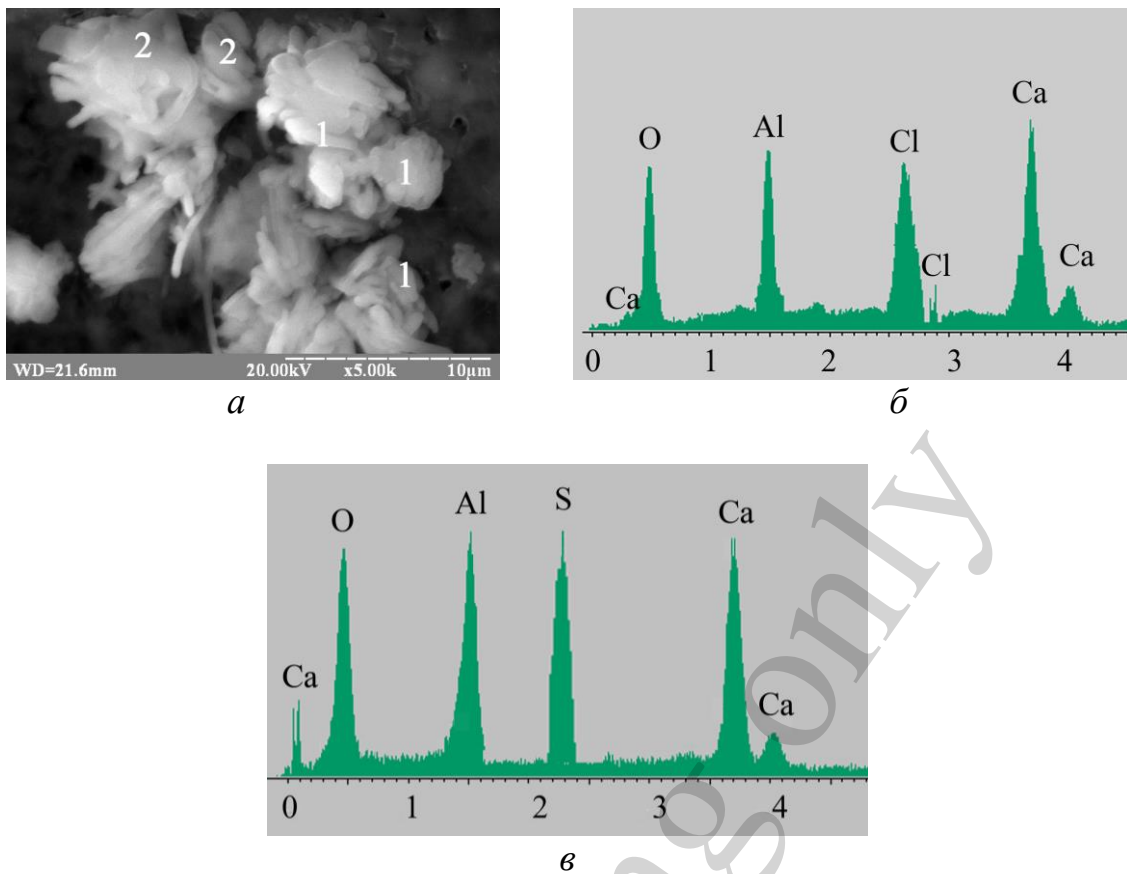
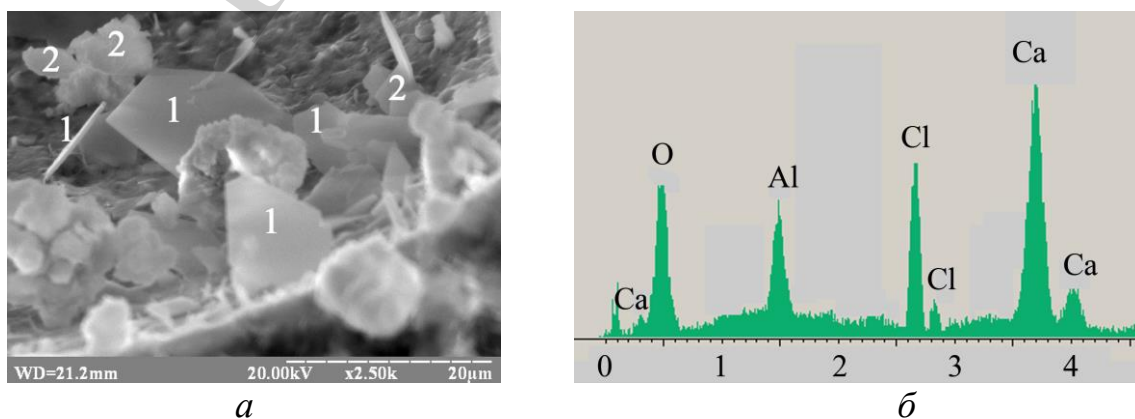


Рис. 15. Характеристики мікроструктури ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД» після 2 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу, *б*, *в* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно

Встановлені особливості структуроутворення ШЦ оптимізованого складу обумовлюють формування властивостей, необхідних для використання в якості бетону, армованого сталеву арматурою. Забезпечення необхідної міцності здійснюється за рахунок утворення в продуктах гідратації гідросилікатів кальцію (CSH(I), C₂SH(A)) з високим ступенем кристалізації. Мінімізація вмісту вільних хлорид- та сульфат-іонів в поровому розчині гідратованого ШЦ для запобігання корозії арматури в бетоні забезпечується внаслідок його ефективного зв'язування *Afm* фазами, інтенсивність формування яких обумовлена введенням КАД до складу цементу.



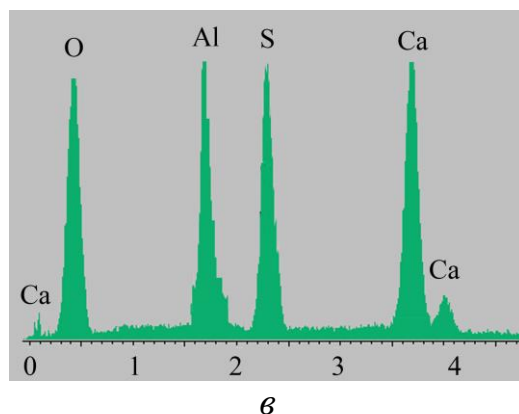


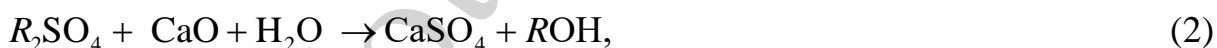
Рис. 16. Характеристики мікроструктури ШЦ складу «ГДШ – ПБ – ПЦ – КАД» після 28 діб тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу, *б, в* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно

6. Обговорення результатів дослідження з розробки шлакового цементу, активованого Na(K) солями сильних кислот

В результаті досліджень отримано шлаковий цемент, активізований ССК, що характеризується класом за міцністю 42,5 і значенням Cl^-/OH^- в поровому розчині в межах 0,6. Отримані властивості обумовлюють можливість використання такого ШЦ в бетоні, армованому сталеву арматурою.

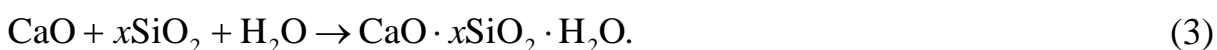
Формування вказаних характеристик обумовлено сумісним впливом модифікуючих добавок ПБ, ПЦ і КАД на структуроутворення ШЦ.

Активізація гідралічних властивостей ГДШ здійснюється під впливом сильного луку NaOH, утвореного внаслідок обмінної реакції [27]:

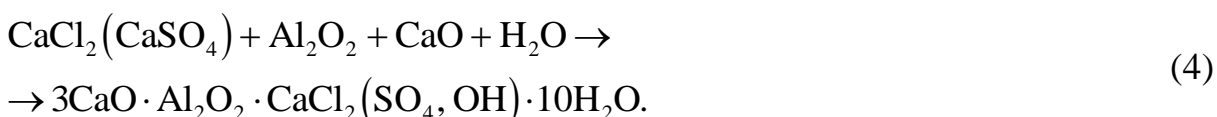


де R – іон лужного металу (Na^+ , K^+).

Луг приймає участь в руйнуванні шлакового скла, утворюючи на поверхні часток ГДШ тонкий гелеподібний шар, який складається з кремнієвої кислоти. В результаті взаємодії кальцієвої складової шлаку з кремнієвою кислотою утворюються гідросилікати кальцію, які забезпечуються міцнісні властивості штучного каменю [10]:



Утворені внаслідок обмінної реакції (1) хлориди і сульфати кальцію зв'язуються в малорозчинні A_{Fm} фази ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2(SO_4, OH) \cdot 10H_2O$) [27]:



Однак, хлориди і сульфати калію у складі ПБ не повністю приймають участь в формуванні *Afm* фаз, залишаючись у вигляді баласту. Недостатня активізація ГДШ у поєднанні з наявністю надлишкового вмісту ССК визначають недостатню міцність ШЦ системи «ГДШ – ПБ». Це обумовлює доцільність використання у складі ШЦ додаткових модифікуючих добавок у вигляді ПЦ та КАД.

Модифікування ШЦ добавкою ПЦ дозволяє підсилити активізуючий вплив ССК на шлакову складову (кальцієва активізація). Активізація алюмосилікатної склоподібної складової ГДШ за допомогою $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який є продуктом гідратації портландцементу, сприяє інтенсифікації формуванню в складі продуктів гідратації ШЦ гіросилікатів кальцію у вигляді $\text{CSH}(\text{I})$ і $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. Підвищення ступеня кристалізації гіросилікатів в складі продуктів гідратації обумовлює значне зростання міцності штучного каменю.

Крім того, показником, який визначає придатність використання ШЦ в армованих бетонах, є вміст вільного хлору в поровому розчині цементу. Значення даного показника залежить від вмісту хлориду в складі ПБ, що відображається на розвитку структуроутворення ШЦ.

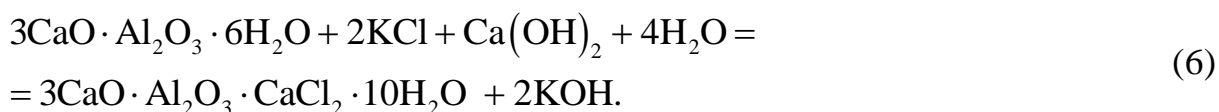
Так, в початковий період гідратації ШЦ до кристалізації портландиту відбувається реакція:



Початок цього процесу визначається розчиненням KCl в складі ПБ. Хлорид кальцію CaCl_2 утворює з портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ комплексне з'єднання $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а іони лужного металу підвищують рН порового розчину. Впродовж гідратації відбувається поверхневе розчинення $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зв'язку з меншою розчинністю портландиту у порівнянні з хлоридом кальцію. В результаті відбувається кристалізація портландит і міграція іонів хлору в поровий розчин.

Підвищений вміст хлориду калію в складі ПБ обумовлює занадто високе мольне співвідношення Cl^-/OH^- в поровому розчині, що становить 9,83. Однак відомо, що відсутність умов для пасивації арматури забезпечується при значеннях вказаного показника, що не перевищують 0,6.

З метою зниження вмісту вільного хлору в поровому розчині ШЦ запропоновано введення добавки КАД у вигляді шестиводного трикальцієвого алюмінату кальцію $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Модифікація ШЦ за допомогою КАД призводить до зв'язування вільного хлору в малорозчинну *Afm* фазу у вигляді солі Фріделя за схемою:



Отже, роль КАД полягає в інтенсифікації формування солі Фріделя. При цьому показано, що кінетика утворення солі Фріделя визначається інтенсивністю процесу кристалізації портландиту та його подальшого переходу в кальцит.

В умовах карбонізації можлива перекристалізація $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 0.5\text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Також можлива заміна аніонів $[\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ на $[\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ у вже сформованій солі Фріделя [27].

Таким чином, невідповідність кінетики кристалізації портландиту (~3 години) і солі Фріделя (4–5 діб) визначає роль КАД в інтенсифікації формування *AFm* фази на початковому етапі структуроутворення ШЦ.

В якості рішення для протидії сповільненому формуванню солі Фріделя під впливом вуглекислого газу запропоновано використання ПАР як добавок, які сприяють ущільненню структури матеріалу.

Таким чином, практичною складовою проведеного дослідження є підвищення гідратаційної активності ШЦ при використанні в якості структуроутворюючого компоненту ПБ, який є багатотоннажним побічним продуктом виробництва цементу, як джерела ССК. Ефективна утилізація побічних продуктів промисловості (ГДШ, ПБ) із зменшенням емісії CO_2 при виробництві цементу відповідає концепції сталого розвитку.

Отримані в результаті досліджень ШЦ, активовані ССК, запропоновано використовувати як основу бетону, армованого сталеву арматурою. Перспективність такого типу активації ГДШ та його переваги порівняно з суто лужною активацією наведено в роботі [27]. Так, застосування ССК як активаторів ГДШ забезпечує зменшення лужності в'язучої речовини, мінімізацію ризиків роботи з високолужними матеріалами, а також технологічність цементу. Особливістю запропонованого типу активації, реалізованого в даній роботі, є використання в якості активатора промислового відходу ПБ, як джерела ССК, на відміну від хімічних сполук [27]. Такий підхід відповідає сучасним тенденціям розвитку будівельної галузі в частині відповідального ставлення до екології оточуючого середовища шляхом утилізації відходів виробництва.

Однак, незважаючи на активізуючий ефект дії, надлишковий вміст аніонної складової ССК в складі продуктів гідратації ШЦ сприятиме розвитку корозії сталеві арматури в бетоні. Так, ШЦ системи «ГДШ – ПБ – ПЦ» при вмісті ПБ 17,5 % характеризується максимальними показниками міцності на стиск – 9,6 і 29,1 МПа на 2 і 28 добу відповідно. Але відношення Cl^-/OH^- в поровому розчині гідратованого ШЦ такого складу становить 9,83. При цьому, відсутність умов для депасивації арматури забезпечується при значенні співвідношення $\text{Cl}^-/\text{OH}^- \leq 0,6$. Дана обставина обумовлює зменшення вмісту ПБ в складі ШЦ і потребує введення додаткового модифікуючого компоненту – КАД. Вказане обмеження було враховано при отриманні оптимального складу ШЦ за допомогою методів математичного планування експерименту. Отриманий склад ШЦ при вмісті ПБ зменшеному до 4,2 % характеризується властивостями, придатними для бетонів, армованих сталеву арматурою.

Проведені дослідження залишили відкритим питання щодо запобігання сповільненому формуванню солі Фріделя під впливом CO_2 шляхом ущільнення структури матеріалу при використанні ПАР, що виконують водоредукуючу функцію. Це обумовлює перспективність подальших досліджень в напрямку вибору добавки ефективної ПАР для бетону на основі розробленого ШЦ. Актуальність такого напрямку дослідження обумовлено втратою ефективності біль-

шості ПАР в гідратаційному середовищі лужно-активованих в'язучих систем. Проведення досліджень в запропонованому напрямку піде в розвиток робіт, в яких запропоновано принципи обґрунтованого вибору ПАР різного функціонального призначення (пластифікатори [21], редиспергуючі полімерні порошки [22] тощо) для лужно-активованих систем.

Іншим перспективним напрямком в розвиток проведеного дослідження є пошук і апробація інших відходів та побічних продуктів виробництва, які є джерелом ССК, і придатні для активації ШЦ.

7. Висновки

1. Доведено активізуючий вплив ССК в складі ПБ на гідралічні властивості ГДШ, обумовлений впливом сильного луку NaOH, утвореного внаслідок обмінної реакції з оксидом кальцію. Максимальну міцність ШЦ системи «ГДШ – ПБ» досягнуто при вмісті ПБ близько 30,0 %. Визначено, що тверднення ШЦ супроводжується формуванням в складі продуктів гідратації низькоосновних гідросилікатів кальцію структури CSH(I), *AFm* фаз (сіль Фріделя $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гідросульфоалюмінат кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) вільного портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Низька міцність ШЦ (16,5 МПа) пояснюється недостатньою активністю шлакової складової цементу і надлишковим вмістом розчинних солей (арканіт K_2SO_4 , сільвіт KCl) в складі продуктів гідратації.

2. Виявлено, що модифікація шлакового цементу додатковим компонентом у вигляді портландцементу призводить до значного зростання міцності внаслідок формування в складі продуктів гідратації гідросилікатів (CSH(I), $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$) з підвищеним ступенем кристалізації. Показано, що найбільша міцність ШЦ системи «ГДШ – ПБ – ПЦ» забезпечується при вмісті ПЦ 13,5 % і відповідає класу 32,5. Виявлене співвідношення Cl^-/OH^- в поровому розчині гідратованого ШЦ (9,83) обумовлює розвиток процесу депасивації сталевих арматур в бетоні.

3. Підтверджено роль КАД в інтенсифікації зв'язування аніонів солей сильних кислот (Cl^- , SO_4^{2-}) в *AFm* фази в складі продуктів гідратації. Показано збільшення вмісту та ступеню кристалізації *AFm* фаз (сіль Фріделя, гідросульфоалюмінат кальцію) при введенні КАД до складу ШЦ. Встановлено сповільнюючий вплив CO_2 повітря на процес формування солі Фріделя, що обумовлює актуальність вживання заходів з ущільнення структури матеріалу шляхом використання добавок ПАР.

4. За допомогою методів математичного планування експерименту отримано оптимальну рецептуру ШЦ, активізованого ССК, при використанні ПБ, ПЦ та КАД. Оптимізовані склади ШЦ характеризуються класом міцності 42,5 та співвідношенням $\text{Cl}^-/\text{OH}^- < 0.6$ в поровому розчині, що обумовлює їх придатність для використання як основ бетонів, армованих сталевими арматурами.

Подяка

Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку роботи, яка виконується в рамках бюджетного фінансування № 1020U001010, а також за розвиток теми досліджень по програмі наукового співробітництва COST Action CA15202

SARCOS «Self-Healing concrete: the path to sustainable construction», яка діє в рамках проекту європейського рівня HORIZON 2020, http://www.cost.eu/COST_Actions/ca/CA15202.

Література

1. Abyzov, V. A., Pushkarova, K. K., Kochevykh, M. O., Honchar, O. A., Bazeliuk, N. L. (2020). Innovative building materials in creation an architectural environment. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 907, 012035. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012035>
2. Anopko, D. V., Honchar, O. A., Kochevykh, M. O., Kushnierova, L. O. (2020). Radiation protective properties of fine-grained concretes and their radiation resistance. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 907, 012031. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012031>
3. Krivenko, P., Petropavlovskiy, O., Kovalchuk, O., Rudenko, I., Konstantynovskiy, O. (2020). Enhancement of alkali-activated slag cement concretes crack resistance for mitigation of steel reinforcement corrosion. E3S Web of Conferences, 166, 06001. doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016606001>
4. Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Fic, S., Ivashchyshyn, H. (2020). Sustainable low-carbon binders and concretes. E3S Web of Conferences, 166, 06007. doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016606007>
5. Kropyvnytska, T., Rucinska, T., Ivashchyshyn, H., Kotiv, R. (2020). Development of Eco-Efficient Composite Cements with High Early Strength. Lecture Notes in Civil Engineering, 211–218. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7_27
6. Markiv, T., Sobol, K., Petrovska, N., Hunyak, O. (2020). The Effect of Porous Pozzolanic Polydisperse Mineral Components on Properties of Concrete. Lecture Notes in Civil Engineering, 275–282. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7_35
7. Markiv, T., Sobol, K., Franus, M., Franus, W. (2016). Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 16 (4), 554–562. doi: <https://doi.org/10.1016/j.acme.2016.03.013>
8. Chepurna, S., Borziak, O., Zubenko, S. (2019). Concretes, Modified by the Addition of High-Diffused Chalk, for Small Architectural Forms. Materials Science Forum, 968, 82–88. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.82>
9. Moskalenko, O., Runova, R. (2016). Ice Formation as an Indicator of Frost-Resistance on the Concrete Containing Slag Cement in Conditions of Freezing and Thawing. Materials Science Forum, 865, 145–150. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.865.145>
10. Krivenko, P. (2017). Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. Journal of Ceramic Science and Technology, 8 (3), 323–334. doi: <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00042>
11. Berdnyk, O. Y., Lastivka, O. V., Maystrenko, A. A., Amelina, N. O. (2020). Processes of structure formation and neoformation of basalt fiber in an alkaline environment. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 907, 012036. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012036>

12. Pavel, K., Oleg, P., Hryhorii, V., Serhii, L. (2017). The Development of Alkali-activated Cement Mixtures for Fast Rehabilitation and Strengthening of Concrete Structures. *Procedia Engineering*, 195, 142–146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.536>
13. Panias, D., Balomenos, E., Sakkas, K. (2015). The fire resistance of alkali-activated cement-based concrete binders. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 423–461. doi: <https://doi.org/10.1533/9781782422884.3.423>
14. Kovalchuk, O., Grabovchak, V., Govdun, Y. (2018). Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions. *MATEC Web of Conferences*, 230, 03007. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003007>
15. Kryvenko, P., Guzii, S., Kovalchuk, O., Kyrychok, V. (2016). Sulfate Resistance of Alkali Activated Cements. *Materials Science Forum*, 865, 95–106. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.865.95>
16. Cyr, M., Pouhet, R. (2015). The frost resistance of alkali-activated cement-based binders. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 293–318. doi: <https://doi.org/10.1533/9781782422884.3.293>
17. Savchuk, Y., Plugin, A., Lyuty, V., Pluhin, O., Borziak, O. (2018). Study of influence of the alkaline component on the physico-mechanical properties of the low clinker and clinkerless waterproof compositions. *MATEC Web of Conferences*, 230, 03018. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003018>
18. Gots, V. I., Gelevera, A. G., Petropavlovsky, O. N., Rogozina, N. V., Smeshko, V. V. (2020). Influence of whitening additives on the properties of decorative slag-alkaline cements. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 907, 012033. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012033>
19. Kryvenko, P., Hailin, C., Petropavlovskiy, O., Weng, L., Kovalchuk, O. (2016). Applicability of alkali-activated cement for immobilization of low-level radioactive waste in ion-exchange resins. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (79)), 40–45. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.59489>
20. Kochetov, G., Prikhna, T., Kovalchuk, O., Samchenko, D. (2018). Research of the treatment of depleted nickel-plating electrolytes by the ferritization method. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (93)), 52–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133797>
21. Runova, R., Gots, V., Rudenko, I., Konstantynovskiy, O., Lastivka, O. (2018). The efficiency of plasticizing surfactants in alkali-activated cement mortars and concretes. *MATEC Web of Conferences*, 230, 03016. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823003016>
22. Rudenko, I. I., Konstantynovskiy, O. P., Kovalchuk, A. V., Nikolainko, M. V., Obremsky, D. V. (2018). Efficiency of Redispersible Polymer Powders in Mortars for Anchoring Application Based on Alkali Activated Portland Cements. *Key Engineering Materials*, 761, 27–30. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.27>
23. Krivenko, P. V., Rudenko, I. I., Petropavlovskiy, O. M., Konstantynovskiy, O. P., Kovalchuk, A. V. (2019). Alkali-activated Portland cement with adjustable proper deformations for anchoring application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 708, 012090. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/708/1/012090>

24. Krivenko, P. V., Petropavlovskiy, O. M., Rudenko, I. I., Konstantynovskiy, O. P., Kovalchuk, A. V. (2020). Complex multifunctional additive for anchoring grout based on alkali-activated portland cement. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 907, 012055. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012055>
25. Kropyvnytska, T. P., Kaminsky, A. T., Semeniv, R. M., Chekaylo, M. V. (2019). The effect of sodium aluminate on the properties of the composite cements. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 708, 012091. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/708/1/012091>
26. Bai, Y., Collier, N. C., Milestone, N. B., Yang, C. H. (2011). The potential for using slags activated with near neutral salts as immobilisation matrices for nuclear wastes containing reactive metals. *Journal of Nuclear Materials*, 413 (3), 183–192. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.011>
27. Bernal, S. A. (2016). Advances in near-neutral salts activation of blast furnace slags. *RILEM Technical Letters*, 1, 39. doi: <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.v1.8>
28. Mobasher, N., Bernal, S. A., Hussain, O. H., Apperley, D. C., Kinoshita, H., Provis, J. L. (2014). Characterisation of Ba(OH)₂–Na₂SO₄–blast furnace slag cement-like composites for the immobilisation of sulfate bearing nuclear wastes. *Cement and Concrete Research*, 66, 64–74. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.006>
29. Mobasher, N., Bernal, S. A., Provis, J. L. (2016). Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement. *Journal of Nuclear Materials*, 468, 97–104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.016>
30. Krivenko, P., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T. (2018). Alkali-Sulfate Activated Blended Portland Cements. *Solid State Phenomena*, 276, 9–14. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.276.9>
31. Bilek, V., Kalina, L., Simonova, H. (2019). Effect of curing environment on length changes of alkali-activated slag/cement kiln by-pass dust mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 583, 012017. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/583/1/012017>
32. Maslehuddin, M., Al-Amoudi, O. S. B., Shameem, M., Rehman, M. K., Ibrahim, M. (2008). Usage of cement kiln dust in cement products – Research review and preliminary investigations. *Construction and Building Materials*, 22 (12), 2369–2375. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.09.005>
33. Bilek Jr., V., Kalina, L., Bartoníčková, E., Opravil, T. (2014). Influence of Industrial By-Products on Shrinkage of Alkali-Activated Slag. *Advanced Materials Research*, 1000, 137–140. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1000.137>
34. Krivenko, P. V., Petropavlovskiy, O., Rudenko, I., Konstantynovskiy, O. P. (2019). The Influence of Complex Additive on Strength and Proper Deformations of Alkali-Activated Slag Cements. *Materials Science Forum*, 968, 13–19. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.13>
35. Collier, N. C., Li, X., Bai, Y., Milestone, N. B. (2015). The effect of sulfate activation on the early age hydration of BFS:PC composite cement. *Journal of Nuclear Materials*, 464, 128–134. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.044>

36. Aliabdo, A. A., Abd Elmoaty, A. E. M., Emam, M. A. (2019). Factors affecting the mechanical properties of alkali activated ground granulated blast furnace slag concrete. *Construction and Building Materials*, 197, 339–355. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.086>
37. Bílek Jr., V., Pařízek, L., Kosár, P., Kratochvíl, J., Kalina, L. (2016). Strength and Porosity of Materials on the Basis of Blast Furnace Slag Activated by Liquid Sodium Silicate. *Materials Science Forum*, 851, 45–50. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.851.45>
38. Criado, M. (2015). The corrosion behaviour of reinforced steel embedded in alkali-activated mortar. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 333–372. doi: <https://doi.org/10.1533/9781782422884.3.333>
39. Buchwald, A., Schulz, M. (2005). Alkali-activated binders by use of industrial by-products. *Cement and Concrete Research*, 35 (5), 968–973. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.019>
40. Bernal, S. A., Ke, X., Provis, J. L. (2015). Activation of slags using near-neutral salts: The importance of the slag chemistry. 14th International Congress on Chemistry of Cement. Beijing.
41. Krivenko, P., Gots, V., Petropavlovskiy, O., Rudenko, I., Konstantynovskiy, O., Kovalchuk, A. (2019). Development of solutions concerning regulation of proper deformations in alkali-activated cements. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6 (101)), 24–32. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.181150>
42. Rashad, A. M., Bai, Y., Basheer, P. A. M., Milestone, N. B., Collier, N. C. (2013). Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. *Cement and Concrete Composites*, 37, 20–29. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010>
43. Wu, P., Wang, J., Lian, M., Lyu, X. (2019). Preparation of slag based cementitious material and its application in the cementation of tailings. In *IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress*, 3122–3137.
44. Rashad, A. M., Bai, Y., Basheer, P. A. M., Collier, N. C., Milestone, N. B. (2012). Chemical and mechanical stability of sodium sulfate activated slag after exposure to elevated temperature. *Cement and Concrete Research*, 42 (2), 333–343. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.007>
45. Mobasher, N., Kinoshita, H., Bernal, S. A., Sharrard, C. A. (2014). Ba(OH)₂–blast furnace slag composite binders for encapsulation of sulphate bearing nuclear waste. *Advances in Applied Ceramics*, 113 (8), 460–465. doi: <https://doi.org/10.1179/1743676114y.0000000148>
46. Omelchuk, V., Ye, G., Runova, R., Rudenko, I. I. (2018). Shrinkage Behavior of Alkali-Activated Slag Cement Pastes. *Key Engineering Materials*, 761, 45–48. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.45>
47. Khan, M. S. H., Kayali, O. (2016). Chloride binding ability and the onset corrosion threat on alkali-activated GGBFS and binary blend pastes. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 22 (8), 1023–1039. doi: <https://doi.org/10.1080/19648189.2016.1230522>
48. Maes, M., Gruyaert, E., De Belie, N. (2012). Resistance of concrete with blast-furnace slag against chlorides, investigated by comparing chloride profiles after

migration and diffusion. *Materials and Structures*, 46 (1-2), 89–103. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9885-3>

49. De Weerd, K., Orsáková, D., Geiker, M. R. (2014). The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 65, 30–40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.007>

50. Clark, B. A., Brown, P. W. (2000). The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part II. *Cement and Concrete Research*, 30 (2), 233–240. doi: [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00234-3](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00234-3)

51. Runci, A., Serdar, M., Provis, J. (2019). Chloride-induced corrosion of steel embedded in alkali-activated materials: state of the art. 5th Symposium on Doctoral Studies in Civil Engineering, 175–185. doi: <https://doi.org/10.5592/co/phdsym.2019.15>

52. Ye, H., Huang, L., Chen, Z. (2019). Influence of activator composition on the chloride binding capacity of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites*, 104, 103368. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103368>

53. Honorio, T., Guerra, P., Bourdot, A. (2020). Molecular simulation of the structure and elastic properties of ettringite and monosulfoaluminate. *Cement and Concrete Research*, 135, 106126. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106126>

54. Baquerizo, L. G., Matschei, T., Scrivener, K. L., Saeidpour, M., Wadsö, L. (2015). Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*, 73, 143–157. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>

55. Plugin, A. A., Borziak, O. S., Pluhin, O. A., Kostuk, T. A., Plugin, D. A. (2020). Hydration Products that Provide Water-Repellency for Portland Cement-Based Waterproofing Compositions and Their Identification by Physical and Chemical Methods. *Proceedings of EcoComfort 2020. Lecture Notes in Civil Engineering*, 328–335. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_40

56. Babae, M., Castel, A. (2018). Chloride diffusivity, chloride threshold, and corrosion initiation in reinforced alkali-activated mortars: Role of calcium, alkali, and silicate content. *Cement and Concrete Research*, 111, 56–71. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.009>

57. Mesbah, A., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F., Leroux, F., Ravaux, J., Renaudin, G. (2011). A New Investigation of the Cl–CO₃²⁻ Substitution in AFm Phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (6), 1901–1910. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04305.x>

58. Geng, J., Yang, H., Mo, L. (2015). Effect of attack of sodium sulfate solution on the stability of bounded chloride ions. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials*, 18 (6), 919–925. doi: <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2015.06.001>

59. Park, J. W., Ann, K. Y., Cho, C.-G. (2015). Resistance of Alkali-Activated Slag Concrete to Chloride-Induced Corrosion. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 1–7. doi: <https://doi.org/10.1155/2015/273101>

60. Pushkareva, K. K., Gonchar, O. A., Kaverin, K. O. (2019). The role of the crystallo-chemical factor in the evaluation and improvement of the nanomodification efficiency of mortar and concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 708, 012102. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/708/1/012102>

61. Vollpracht, A., Lothenbach, B., Snellings, R., Haufe, J. (2015). The pore solution of blended cements: a review. *Materials and Structures*, 49 (8), 3341–3367. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0724-1>
62. Krivenko, P. V., Guzii, S. G., Bondarenko, O. P. (2019). Alkaline Aluminosilicate Binder-Based Adhesives with Increased Fire Resistance for Structural Timber Elements. *Key Engineering Materials*, 808, 172–176. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.808.172>
63. Tsapko, Y., Zavialov, D., Bondarenko, O., Marchenco, N., Mazurchuk, S., Horbachova, O. (2019). Determination of thermal and physical characteristics of dead pine wood thermal insulation products. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (10 (100)), 37–43. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.175346>
64. Tsapko, Y., Bondarenko, O. P., Tsapko, A. (2019). Research of the Efficiency of the Fire Fighting Roof Composition for Cane. *Materials Science Forum*, 968, 61–67. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.61>
65. Plugin, A. A., Pluhin, O. A., Borziak, O. S., Kaliuzhna, O. V. (2019). The Mechanism of a Penetrative Action for Portland Cement-Based Waterproofing Compositions. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 34–41. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-27011-7_5
66. Krivenko, P., Gots, V., Runova, R., Rudenko, I., Lastivka, O. (2013). Features of Alkali-Activated Slag Portland Cement. *1st Intern. Conf. on the Chemistry of Construction Materials*. Berlin, 453–456.