

УДК 691.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.181150

Розробка рішень з регулювання власних деформацій лужних цементів

П. В. Кривенко, В. І. Гоц, О. М. Петропавловський, І. І. Руденко, О. П. Константиновський, А. В. Ковальчук

Проаналізовано сутність проблеми власних деформацій лужних цементів (ЛЦ), ускладнення якої пов'язано з підвищеним вмістом гелеподібних гідратних новоутворень. Як приклади розглянуто типи цементів діаметрально протилежні за композиційною будовою і відповідно за вмістом гелеподібних фаз при гідратації – лужний портландцемент (ЛПЦ) і шлаколуужний цемент (ШЛЦ). Запропоновано підходи до формування ефективної структури штучного каменя, протидіючою деформаціям усадки, шляхом втручання в структуроутворення при використанні комплексів мінеральних і органічних сполук. Такі сполуки в складі комплексних органо-мінеральних добавок сумісно впливають на інтенсифікацію кристалізаційних процесів, формування ефективної порової структури та морфологію гідратних фаз при зменшенні вмісту води в штучному камені. В якості інгредієнтів запропонованих комплексних добавок-модифікаторів розглянуто солі-електроліти різного аніонного типу та аніоноактивні поверхнево-активні речовини.

Виявлено, що для модифікації ЛПЦ найбільш ефективною є система «сіль-електроліт – поверхнево-активна речовина». Показано, що модифікація ЛПЦ комплексною добавкою цієї системи на основі NaNO_3 забезпечує зменшення усадки з 0,406 до 0,017 мм/м. Натомість використання Na_2SO_4 забезпечує цьому типу лужного цементу здатність до розширення в межах 0,062 мм/м. Показано, що ефект компенсованої усадки модифікованого ЛПЦ пов'язаний з більшою кристалізацією низькоосновних гідросилікатів ($\text{CSH}(B)$) і гідроалюмінатів кальцію ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Додатковий ефект пов'язаний з утворенням сульфатвміщуючого натрієво-кальцієвого гідроалюмінату (для системи на основі Na_2SO_4) та кристалічного гідронітроалюмінату кальцію (для системи на основі NaNO_3) з відповідним напруженням мікроструктури.

В розвиток для модифікації ШЛЦ запропоновано комплексну добавку системи «портландцементний клінкер – сіль-електроліт – поверхнево-активна речовина», яка забезпечує зменшення усадки з 0,984 мм/м до 0,683 мм/м. Мінімізація усадки модифікованого ШЛЦ пояснено формуванням поряд з низькоосновними гідросилікатами кальцію гідроалюмосилікату натрію типу гмеленіту ($(\text{Na}_2\text{Ca})\cdot\text{Al}_2\text{Si}_4\cdot\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) з підвищеним ступенем закристалізованості. При цьому відмічено, що структура цементного каменя характеризується підвищеною щільністю, однорідністю і монолітністю гідратних новоутворень

Ключові слова: лужний цемент, сіль-електроліт, комплексна органо-мінеральна добавка, структуроутворення, власні деформації, усадка

1. Вступ

Актуальність використання цементів, що вміщують мінеральні добавки як природного, так і штучного походження, обумовлена відповідністю сучасним тенденціям сталого розвитку людства в частині ефективного споживання сировини та енергоресурсів та відповідального ставлення до екології оточуючого середовища. В екологічному аспекті заміна частини клінкеру в складі цементу мінеральними добавками сприяє зменшенню емісії CO₂. Окрім цього, матеріали на основі таких цементів характеризуються високими показниками якості, функціональності та довговічності. Так, показано ефективність використання доменного гранульованого шлаку, цеоліту та вапняку в композитних еко-цементях з високими показниками ранньої міцності [1]. Заміна клінкеру цеолітом сприяє підвищенню міцності, морозостійкості та тріщиностійкості бетону [2].

Покращення експлуатаційних властивостей бетону можливо шляхом сумісного використання кількох мінеральних добавок завдяки оптимізації гранулометричного складу цементу [3]. Принцип підвищення експлуатаційних властивостей за рахунок використання багатокомпонентних цементних систем може бути використаний в різних матеріалах, наприклад, декоративних розчинах (штукатурки для реставраційних та оздоблювальних робіт тощо) [4].

Для підвищення ранньої міцності цементів з мінеральними добавками використовуються різні види активації (кальцієва, сульфатна, лужна, сульфатно-лужна тощо) [5]. Лужна активація реалізована в лужних цементях (ЛЦ) шляхом додавання сполук лужних металів до алюмосилікатного компоненту.

Переваги ЛЦ в екологічному аспекті пов'язані з можливістю забезпечення найбільш високого вмісту побічних продуктів і відходів виробництва – шлаки, золи-винесення, червоний шлам тощо [6]. Показана також можливість утилізації промислових стічних вод при отриманні безпечних будівельних матеріалів на основі ЛЦ [7]. Такі цементи характеризуються підвищеними показниками жаростійкості [8], корозійної стійкості [9], морозостійкості [10] у порівнянні з аналогами на основі традиційних клінкерних цементів загальнобудівельного та спеціального призначення.

Однак, поряд з перевагами ЛЦ мають свої особливості. До таких особливостей можна віднести підвищені власні деформації, які без належного підходів до проектування складів і догляду за будівельними розчинами або бетонами можуть привести до підвищеного тріщиноутворення та зменшення довговічності конструкцій. Високі власні деформації ЛЦ обумовлені підвищеним вмістом гелевої фази, який залежить від композиційного складу цементу [11].

Запропоновано принципи композиційної побудови ЛЦ, що реалізовано в національному стандарті України ДСТУ Б В.2.7-181:2009 [12]. Чинником зміни складу п'яти типів ЛЦ можна розглядати вміст гранульованого доменного шлаку (ГДШ) від 0 % (тип II, ЛПЦ) до 100 % (тип I, ШЛЦ) в складі алюмосилікатного компоненту.

Сполуки лужних металів розглядаються в таких цементах як структуроутворюючі компоненти, вміст яких залежить від типу ЛЦ. Збільшення вмісту ГДШ і відповідно лужного компоненту в ЛЦ обумовлює збільшення вмісту гелевої фази і відповідно зростання деформацій усадки [13]. Обумовлено це збі-

льшенням ролі руйнації ковалентних зв'язків (Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al), виводу в результаті аніонів з реакції поліконденсацій і їх переходу в колоїдну фазу в присутності катіонів лужних металів [11].

Отже, зазначена проблема обумовлює необхідність пошуку ефективних рішень щодо регулювання власними деформаціями штучного каменя ЛЦ без негативного впливу на його фізико-механічні властивості при зміні вмісту ГДШ.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Сучасні результати досліджень показують неефективність відомих засобів управління власними деформаціями традиційних цементів шляхом оксидного [14] та гідросульфоалюмінатного розширення [15].

При цьому в роботі [16] показана можливість вирішення проблеми підвищеної усадки ШЛЦ шляхом використання солі-електроліту Na_2SO_4 . З роботи [17] відомим є також використання в ШЛЦ добавки цементного пилу байпасу, характерними складовими якого є CaO , солі лужних та лужно-земельних металів (KCl , NaCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , тощо). Положення загальної мінералогії та хімії цементів надають деякі пояснення щодо здатності мінеральних сполук впливати на структуроутворення цементних систем. При цьому забезпечується здатність силікатних і алюмінатних структур до змін морфології з утворенням твердих розчинів та кристалічних формувань. В роботі показано, що такі морфологічні зміни можуть впливати на зменшення власних деформацій штучного каменя [18]. Однак механізм дії таких добавок вивчений недостатньо, а їх використання не забезпечує можливості отримання ЛЦ з регульованою усадкою.

Іншим відомим способом управління власними деформаціями ЛЦ за рахунок підвищення ступеня закристалізованості гідратних фаз є модифікація висококальцієвими добавками – наприклад, портландцементним клінкером [11] або вапном [19].

Крім того, зменшення деформацій усадки цементів можливо завдяки використанню поверхнево-активних речовин (ПАР) – добавок, які зменшують усадку (shrinkage reducing admixture, SRA), а також добавок з водоредуруючим ефектом дії [20]. Ефект зменшення усадки при використанні ПАР обумовлений зменшенням поверхневого натягу порової рідини. Це дозволяє зменшити деформації усадки цементу внаслідок зменшення тиску в капілярних порах та гальмування швидкості випаровування рідини. Оскільки більшість ПАР є неефективними в гідратаційному середовищі ЛЦ, запропоновано принципи їх вибору для таких цементів за критеріями зміни пластичної міцності [13], стабільності в високолужному середовищі молекулярної будови як добавок пластифікуючої дії [21], так і інших [22]. В цьому напрямку показано, що максимальний пластифікуючий ефект забезпечується добавками лігносульфонату натрію [23], глюконату натрію [24], багатоатомних спиртів та іншими ациклічними низько- і високомолекулярними сполуками [13]. Відомі додаткові ефекти дії таких сполук. Наприклад, зменшення усадки ШЛЦ в присутності поліпропіленгліколю (простого полієфіру) обумовлено перерозподілом порового простору в напрямку збільшення вмісту пор діаметром 0,1–1 мкм, капілярний тиск в яких значно менший порівняно з капілярами меншого розміру [25].

В наведених роботах показано [14–25] позитивний вплив мінеральних та органічних добавок на зменшення усадки ЛЦ, однак відсутні пояснення механізму їх структуроутворення, що обмежує розуміння шляхів регулювання власних деформацій штучного каменя. Це обумовлює необхідність досліджень в напрямку виявлення ефективних шляхів впливу на процеси структуроутворення ЛЦ із забезпеченням заданих власних деформацій.

Узагальнення наведених результатів дозволяє прогнозувати ефективність регулювання властивостями, у т. ч. власними деформаціями, ЛЦ при зміні вмісту ГДШ від 0 до 100 % (від маси алюмосилікатного компонента) шляхом комплексного втручання в структуроутворення. Можна передбачити, що для цього ефективними є комплексні добавок-модифікатори, сумісно впливаючі на розвиток кристалізаційних процесів, формування ефективної порової структури і морфологію гідратних фаз. Це обумовило актуальність використання розчинних сполук, що вміщують аніони SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , SiF_6^{2-} , і ін. у комплексі з висококальцієвими сполуками та ефективними типами ПАР.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є аналіз закономірностей зміни власних деформацій ЛЦ при зміні вмісту ГДШ від 0 до 100 % від маси алюмосилікатного компонента і розробка ефективних рішень щодо управління такими деформаціями.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- виявити ефективні органо-мінеральні комплексні добавки системи «мінеральна сполука – ПАР» для модифікації ЛПЦ за комплексним впливом на значення ТНГ, строки тужавлення, міцності і власні деформації;
- визначити особливості структуроутворення ЛПЦ, модифікованого комплексними органо-мінеральними добавками;
- провести порівняльний аналіз ефективності органо-мінеральних комплексних добавок системи «клинкер – сіль-електроліт – ПАР» для модифікації ШЛЦ за показниками ТНГ, строків тужавлення, міцності і власних деформацій;
- обґрунтувати вибір і дослідити вплив найбільш ефективної комплексної добавки на структуроутворення ШЛЦ;
- запропонувати рішення щодо регулювання власних деформацій ЛЦ при зміні вмісту ГДШ від 0 до 100 % від маси алюмосилікатного компонента.

4. Матеріали та методи дослідження ефективності добавок для регулювання властивостей ЛЦ

4.1. Сировинні матеріали

В дослідженнях використовували ЛЦ двох типів: тип I (ШЛЦ) і тип II (ЛПЦ).

В якості алюмосилікатних компонентів для ШЛЦ і ЛПЦ використано відповідно:

– ГДШ виробництва ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» (м. Кам'янське, Україна) згідно ДСТУ Б В.2.7-302:2014, питома поверхня $S_{\text{пит}}=4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном), модуль основності $M_0=1,11$, вміст склофаз $84,0 \%$;

– клінкер портландцементний (далі за текстом клінкер) виробництва ВАТ «Балцем» (м. Балаклія, Україна) з питомою поверхнею 4500 см²/г: CaO – 66,15 %; SiO₂ – 22,61 %; Al₂O₃ – 5,29 %; Fe₂O₃ – 3,93 %; MgO – 0,84 %; Na₂O – 0,15 %; K₂O – 0,98 %; SO₃ – 0,50 %.

В якості лужного компоненту ЛЦ використано метасилікат натрію (МС) п'ятиводний (Na₂SiO₃·5H₂O) в сухому порошкоподібному стані.

В якості складових комплексних органо-мінеральних добавок використано:

– мінеральні сполуки – сульфат натрію Na₂SO₄ (CAS № 7757-82-6), нітрат натрію NaNO₃ (CAS № 7631-99-4), Na₃PO₄ (CAS № 7601-54-9), NaCl (CAS № 7647-14-5) Ca(NO₃)₂ (CAS № 13477-34-4), Ca(OH)₂ (CAS № 1305-62-0), CaSO₄·0,5H₂O (згідно з ДСТУ Б В.2.7-104:2000);

– ПАР двох типів – лігносульфонат натрію (ЛСТ) виробництва «Vorgespers» (Норвегія) згідно з CAS № 8061-51-6 (pH≥8,5) і глюконат натрію (Гл) згідно з CAS № 527-07-1.

За комплексним впливом на зменшення водопотреби, сповільнення строків тужавлення та підвищення міцності ЛЦ визначали найбільш ефективні склади добавок, які надалі використано для регулювання власних деформацій ЛЦ.

Досліджувані ЛЦ готували шляхом сухого змішування складових і затворювання їх водою у лабораторному лопатовому змішувачі НОВАТ. Вміст МС в складі ЛПЦ становив 3 % (по Na₂O) або 10,26 % (по сухій речовині) від маси клінкеру. В складі ШЛЦ вміст МС становив 3,91 (по % Na₂O) або 13,38 % (по сухій речовині) від маси шлаку. Це відповідає принципам композиційної побудови лужних цементів цих типів [12].

В якості дрібного заповнювача при дослідженні розвитку міцності та власних деформацій ЛЦ використовували стандартний кварцовий пісок Гусарівського родовища (Україна) згідно з ДСТУ Б В.2.7-189:2009.

4. 2. Методи досліджень ефективності дії комплексних органо-мінеральних добавок

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

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

Водоредукуючий ефект дії комплексних добавок оцінювали за зменшенням значень В/Ц розчинових сумішей (1:3) при розпливі на струшуючому століку 106–115 мм згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Міцність розчину після тверднення визначали також за цим стандартом.

Власні деформації ЛЦ визначали на зразках 40×40×160 мм, виготовлених з цементно-піщаного розчину (1:3). Після виготовлення та тверднення в формах з ізольованою поверхнею впродовж 1 доби зразки тверднули 7 діб в нормальних умовах ($t=20\pm 2$ °С, $R.H.=95\pm 5$ %). Після цього зразки зберігались в ексикаторі над пересиченим розчином карбонату калію (K₂CO₃) при температурі $t=20\pm 2$ °С

та відносній вологості $R.H.=65\%$. Такий режим зберігання зразків відповідає традиційним режимам твердіння бетонів і будівельних розчинів. При розрахунках власних деформації вихідною прийнято довжину зразків на 1 добу.

5. Результати досліджень з визначення впливу органо-мінеральних комплексних добавок на власні деформації ЛПЦ

5.1. Вплив комплексних органо-мінеральних добавок на властивості лужного портландцементу

ЛПЦ системи «клінкер – МС» (контрольний склад) характеризується значеннями ТНГ – 19,7 % та занадто короткими строками тужавлення – початком – 5 хв та кінцем – 7 хв. Значення міцності при стиску ЛПЦ при $V/C=0,34$ становлять на 2 добу – 30,3 МПа, на 7 добу – 37,3 МПа, на 28 добу – 43,5 МПа.

Проведено порівняльний аналіз властивостей ЛПЦ в гідратованих системах «клінкер – МС», «клінкер – МС – мінеральна сполука», «клінкер – МС – мінеральна сполука – ПАР».

Вміст добавок мінеральних сполук становив 50 % від маси лужного компонента, що відповідає 2,96 % від маси клінкеру. Добавки ПАР (ЛСТ, Гл) вводили відповідно у кількості 0,45 і 0,25 % від маси клінкеру.

Виявлено, що за комплексним впливом на зменшення значень ТНГ, уповільнення строків тужавлення та прискорення розвитку міцності ЛПЦ ефективність мінеральних сполук зменшується в ряду: $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} > \text{NaNO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaCl}$.

Найбільший ефект на зменшення власних деформацій ЛПЦ системи «клінкер – МС» в присутності ПАР спостерігається при використанні солей-електролітів – Na_2SO_4 і NaNO_3 (рис. 1). В присутності Na_2SO_4 спостерігається розширення 0,062 мм/м, при використанні NaNO_3 отримано практично безсадочну систему із значенням усадки 0,017 мм/м.

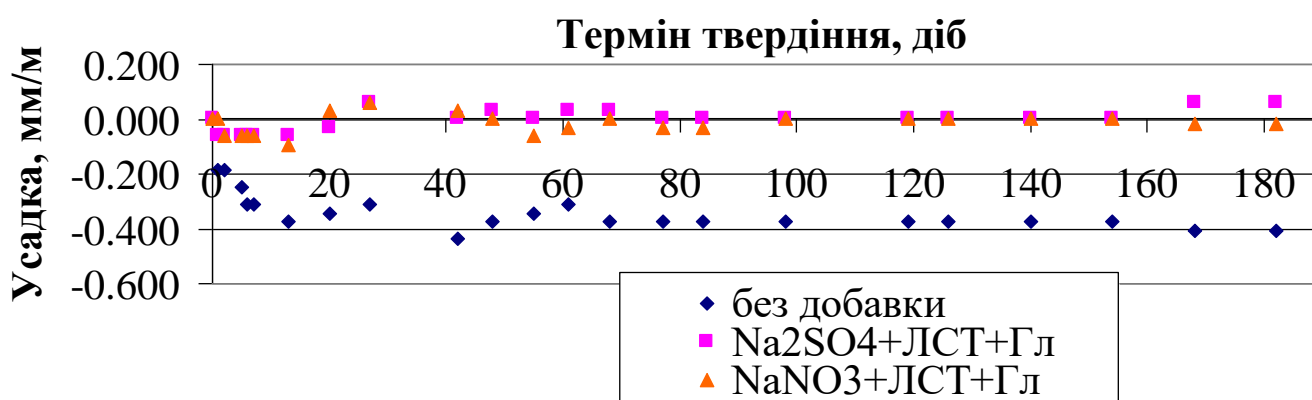


Рис. 1. Розвиток власних деформацій лужного портландцементу модифікованого комплексними добавками

Крім того виявлено, що комплексна добавка складу « Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл» по відношенню до контрольного забезпечує зменшення показника ТНГ з 19,7 до 17,0 %. При цьому спостерігається подовження строків тужавлення: початок

тужавлення – з 5 до 30 хв, кінець тужавлення – з 7 до 35 хв. Зафіксовано незначне збільшення показників міцності на стиск модифікованого ЛПЦ по відношенню до бездобавочного ЛПЦ за рахунок зменшення показника В/Ц з 0,34 до 0,33: 34,6 МПа (2 доби), 41,7 МПа (7 діб) і 47,8 МПа (28 діб).

Заміна Na_2SO_4 на NaNO_3 в складі комплексної добавки визначає додаткове подовження строків тужавлення ЛПЦ при $\text{ТНГ}=17,1\%$: початок – до 37 хв, кінець – до 44 хв. При цьому спостерігається значно більша інтенсивність набору міцності на стиск розчину за рахунок зменшення В/Ц з 0,34 до 0,29: 39,3 МПа (2 доби), 48,7 МПа (7 діб), 53,1 МПа (28 діб).

Отже, за рахунок ПАР в складі органо-мінеральних комплексних добавок забезпечується сповільнення строків тужавлення та підвищення міцності ЛПЦ.

5. 2. Структурування лужного портландцементу, модифікованого комплексними органо-мінеральними добавками

Особливості структурування ЛПЦ, модифікованого комплексними добавками на основі Na_2SO_4 і NaNO_3 , досліджено за допомогою ДТА (рис. 2), електронної мікроскопії (рис. 3–5, а) та зондового аналізу (рис. 3–5, б). Хімічний та оксидний склади новоутворень досліджуваних складів ЛПЦ, отримані при зондовому аналізі на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА 102-02, наведено в табл. 1–3.

В продуктах гідратації ЛПЦ без добавок (рис. 2) виявлено формування низькоосновних гідросилікатів кальцію структури CSH(B) та ксонотліту $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (ендоефекти при $t=160$ та $845\text{ }^\circ\text{C}$ – перекристалізація у воластоніт). Наявність ендоефектів при $t=490$ та $670\text{ }^\circ\text{C}$ характеризує утворення слабозакристалізованого гідросилікату структури $\text{C}_2\text{SH(A)}$. Окрім гідросилікатів в продуктах гідратації відмічено утворення слабозакристалізованих гідроалюмінатів кальцію структури $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (екзофекти при $t=520$ і $710\text{ }^\circ\text{C}$).

Аналіз електронних мікрофотографій поверхні сколу штучного каменю ЛПЦ системи «клінкер – МС» дозволяє ідентифікувати глобулярні утворення гелеподібних гідросилікатів кальцію (рис. 3, а) і гідроалюмінатів кальцію з включеннями в їх структуру іонів Na^+ та K^+ (табл. 1). Каплеподібні утворення на поверхні гелю являють собою «зародки» кристалічної фази.

Мікроструктура каменю ЛПЦ, модифікованого комплексною добавкою « Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл» (рис. 2), представлена в основному такими самими гідратними новоутвореннями, як і бездобавочна композиція, однак з більшим ступенем закристалізованості. Про підвищену закристалізованість низькоосновних гідросилікатів кальцію зміщення ендоефекту їх перекристалізації в область підвищених температур ($t=850\text{ }^\circ\text{C}$ замість $845\text{ }^\circ\text{C}$ для бездобавочної системи). Зміщення ендоефекту, який характеризує формування гідроалюмінату кальцію ($\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), у бік підвищеної температури ($t=540\text{ }^\circ\text{C}$) і поява екзофекту при $t=915\text{ }^\circ\text{C}$ також характеризують підвищення закристалізованості мікроструктури.

Аналіз електронних мікрофотографій поверхні сколу каменю ЛПЦ, модифікованого комплексною добавкою « Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл», підтверджує формування зазначених гідратних новоутворень з підвищеним ступенем закристалізованості (рис. 4, а). Результати зондового аналізу (табл. 2) вказують на додаткове

утворення в структурі штучного каменя гексагональних пластинчатих кристалічних структур мінаміту – $(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ [26].

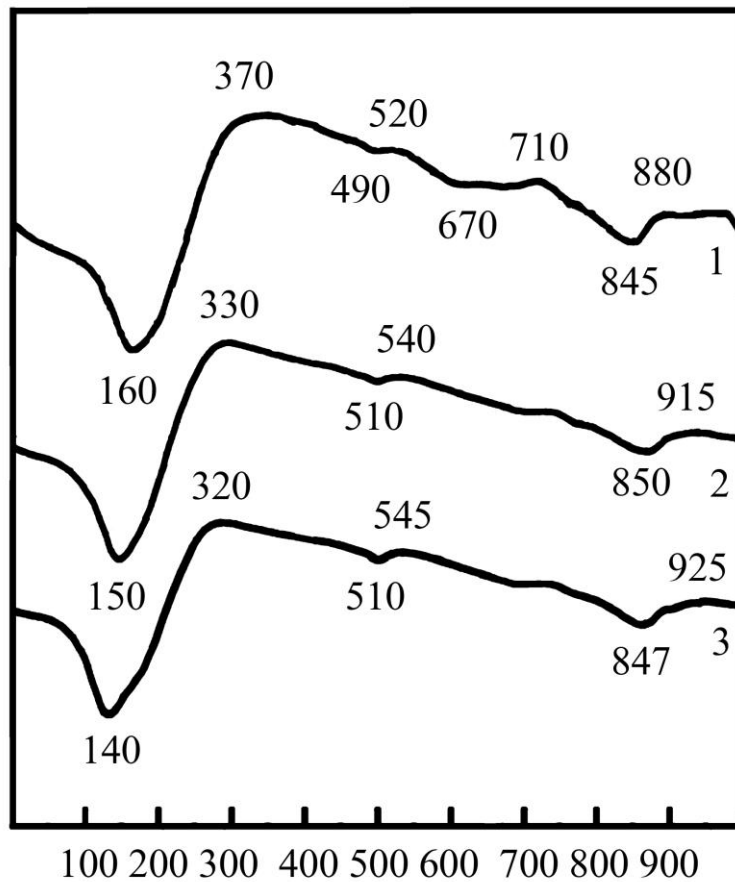


Рис. 2. Криві диференційно-термічного аналізу (на 28 добу тверднення) лужного портландцементу: 1 – без добавок; 2 – з комплексною добавкою « Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл»; 3 – з комплексною добавкою « NaNO_3 – ЛСТ – Гл»

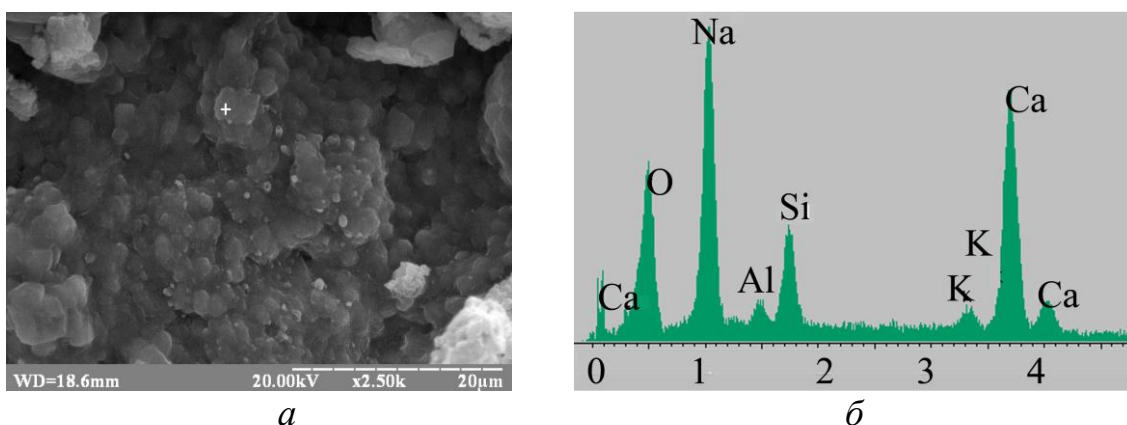
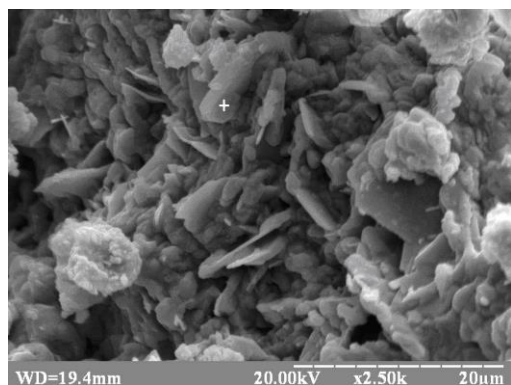


Рис. 3. Характеристики мікроструктури лужного портландцементу після 28 діб тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз

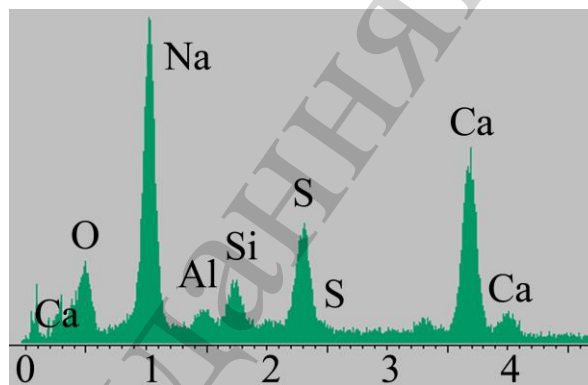
Таблиця 1

Хімічний склад новоутворень ЛПЦ без добавок згідно результатам зондового аналізу

Хімічний склад, %					
O	Na	Al	Si	K	Ca
52,88	33,49	1,49	3,76	0,82	7,56
Оксидний склад, %					
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	
60,61	4,97	14,33	1,71	18,38	



а



б

Рис. 4. Характеристики мікроструктури лужного портландцементу, модифікованого комплексною добавкою «Na₂SO₄ – ЛСТ – Гл», після 28 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз

Таблиця 2

Хімічний склад новоутворень ЛПЦ, модифікованого комплексною добавкою «Na₂SO₄ – ЛСТ – Гл» згідно результатам зондового аналізу

Хімічний склад, %					
O	Na	Al	Si	S	Ca
37,95	41,39	2,22	3,38	6,09	8,97
Оксидний склад, %					
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	
57,77	4,51	7,80	16,41	13,51	

При твердінні ЛПЦ, модифікованого комплексною добавкою системи «NaNO₃ – ЛСТ – Гл», на відміну від системи з Na₂SO₄, відмічено формування поряд з гідросилікатами та гідроалюмінатами кальцію шаруватих пластинчастих формувань з чітко вираженою кристалічною структурою (рис. 5, *а*). Ці новоутворення можна віднести до гідронітроалюмінату кальцію – 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O (табл.3) [27], що підтверджується наявністю на кривих ДТА ендоефектів при $t=140, 510$ і 847 °С (рис. 2). Зазначені кристалічні новоутворення перекривають простір між гелеподібними фазами та можуть пояснювати зменшення усадки цементного каменя.

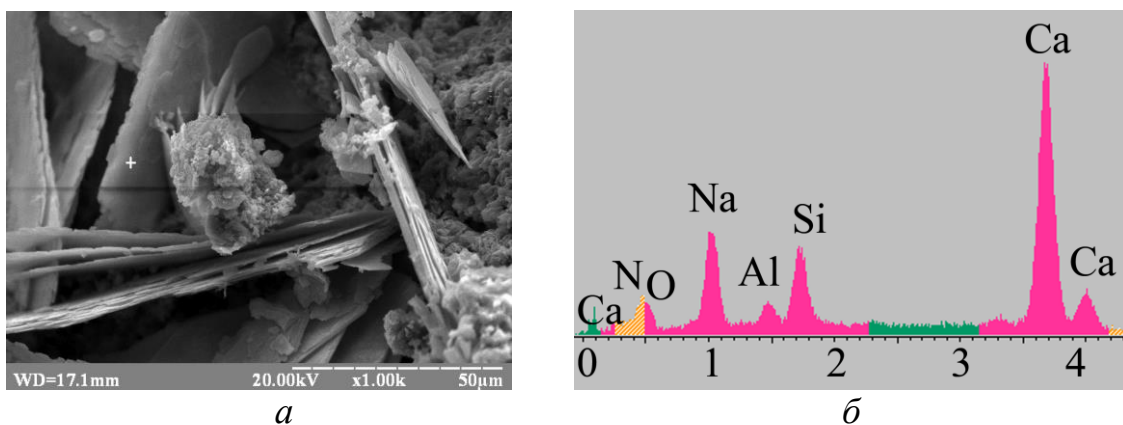


Рис. 5. Характеристики мікроструктури лужного портландцементу, модифікованого комплексною добавкою « NaNO_3 – ЛСТ – Гл», після 28 діб тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз

Таблиця 3

Хімічний склад новоутворень ЛПЦ, модифікованого комплексною добавкою « NaNO_3 – ЛСТ – Гл» згідно результатам зондового аналізу

Хімічний склад, %					
N	O	Na	Al	Si	Ca
6,77	46,85	22,38	2,30	5,24	16,46
Оксидний склад, %					
N_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	
16,95	34,34	5,43	14,16	29,12	

5. 3. Вплив комплексних органо-мінеральних добавок на властивості шлаколужного цементу

На підставі проведених досліджень визначені як найбільш ефективні для регулювання власними деформаціями ЛПЦ органо-мінеральні комплексні добавки системи «сіль-електроліт – ПАР» на основі Na_2SO_4 і NaNO_3 . Це дозволило запровадити такі системи сумісно з клінкером в якості модифікуючих комплексних добавок для регулювання власних деформацій ШЛЦ системи «ГДШ – МС» (контрольний склад). Вміст комплексної добавки становив 6 % від маси шлаку.

Виявлено, що ШЛЦ контрольного складу характеризується показниками ТНГ – 21,67 %, початок тужавлення – 45 хв, кінець тужавлення – 60 хв. Показники міцності на стиск ШЛЦ при В/Ц=0,29 становлять 28,8 МПа на 2 добу, 40,0 МПа на 7 добу, 50,3 МПа на 28 добу.

Використання органо-мінеральної комплексної добавки системи «клінкер – сіль-електроліт – ПАР» забезпечує сповільнення тужавлення ШЛЦ, а також водоредукуючий ефект дії. Так, комплексна добавка складу «клінкер – Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл» забезпечує початок тужавлення – 60 хв, кінець – 75 хв. Міцність на стиск модифікованого ШЛЦ на стиск за рахунок прояву водоредукуючого ефекту дії комплексної добавки (зменшення В/Ц з 0,29 до 0,26) збільшується у віці 2 доби з 28,8 до 34,4 МПа, 7 діб з 40,0 до 45,3 МПа, 28 діб з 50,3 до 56,9 МПа.

Заміна Na_2SO_4 на NaNO_3 в складі комплексної добавки забезпечує отримання цементу з початком тужавлення 65 хв, кінцем – 83 хв і міцністю у віці 2 доби – 31,9 МПа, 7 діб – 43,4 МПа, 28 діб – 53,8 МПа.

Результати впливу органо-мінеральних добавок системи «клінкер – сіль-електроліт – ПАР» на власні деформації ШЛЦ наведено на рис. 6.

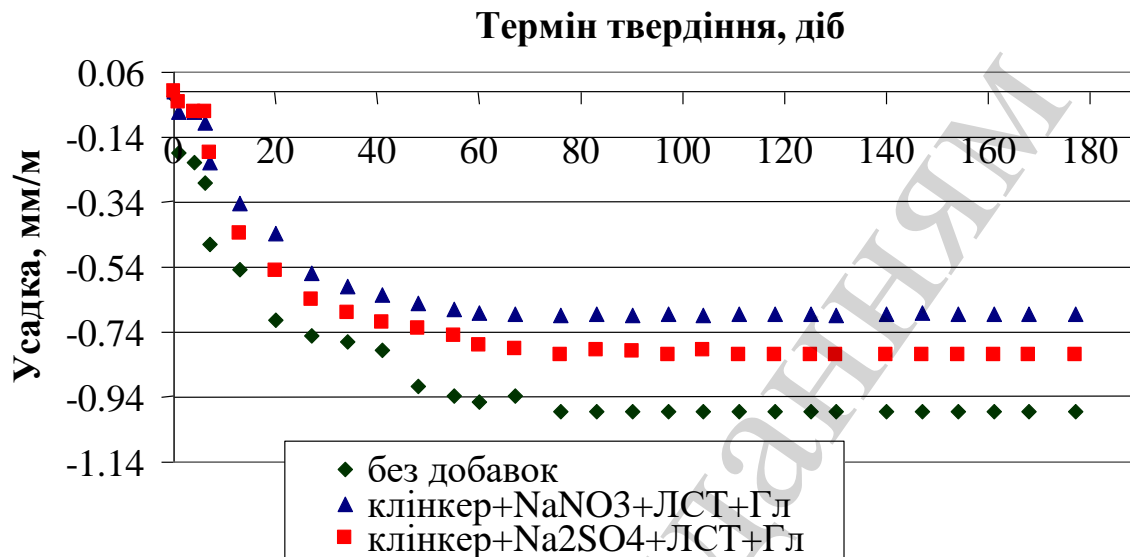


Рис. 6. Розвиток власних деформацій шлаколужного цементу при використанні комплексних добавок системи «клінкер – сіль-електроліт – поверхнево-активна речовина»

Використання комплексних добавок «клінкер – Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл» і «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл» визначає зменшення усадки ШЛЦ з 0,984 до 0,810 і 0,683 мм/м відповідно.

5. 4. Структурутворення шлаколужного цементу, модифікованого комплексною органо-мінеральною добавкою

Досліджено вплив найбільш ефективної комплексної добавки складу « NaNO_3 – ЛСТ – Гл» на структурутворення ШЛЦ за допомогою ДТА (рис. 7), електронної мікроскопії (рис. 8, а) та зондового аналізу (рис. 8, б). Хімічний та оксидний склади новоутворень модифікованого ШЛЦ, отримані при зондовому аналізі на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА 102-02, наведено в табл. 4.

Згідно з результатами ДТА (рис. 7), фазовий склад модифікованого ШЛЦ після гідратації представлено переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію $\text{CSH}(\text{B})$ та гіролітом $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ендоефекти при $t=140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ і $750\text{--}755\text{ }^\circ\text{C}$ – ступінчаста дегідратація, екзоэффект при $t=800\text{--}825\text{ }^\circ\text{C}$ – перекристалізація в воластоніт). Ендоефект при $t=590\text{--}610\text{ }^\circ\text{C}$ свідчить про наявність в продуктах гідратації гідроалюмосилікату натрію типу гмеленіту $(\text{Na}_2\text{Ca})\cdot \text{Al}_2\text{Si}_4\cdot \text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Модифікація ШЛЦ комплексною добавкою «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл» забезпечує підвищений ступінь кристалізації низькоосновних гідросилікатів

кальцію, про що свідчить зміщення температури екзоэффекту, характерного для перекристалізації зазначених новоутворень у воластоніт, з $t=785$ до 825 °С.

Гідроалюмосилікатні новоутворення додатково вміщують оксид азоту (табл. 4) і утворюють скупчення у вигляді сферолітів та пластинок (рис. 8).

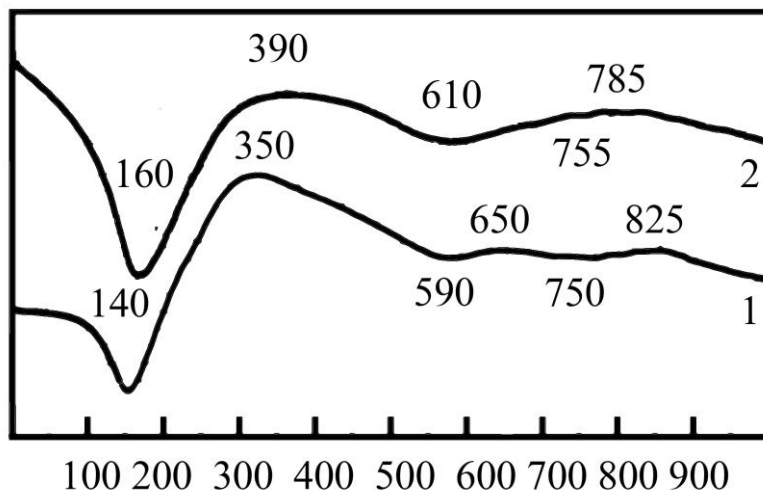


Рис. 7. Криві диференційно-термічного аналізу (на 28 добу тверднення) шлаколужного цементу: 1 – без добавок; 2 – з комплексною добавкою «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл»

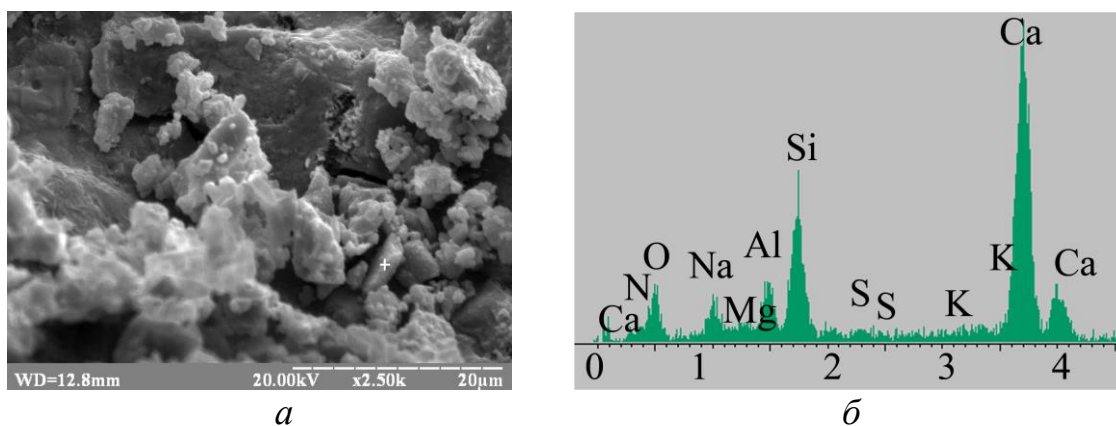


Рис. 8. Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу, модифікованого комплексною добавкою «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл», після 28 діб тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз

Таблиця 4

Хімічний склад зразків шлаколужного цементу, модифікованого комплексною добавкою «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл» згідно результатам зондового аналізу

Хімічний склад, %							
N	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca
13,28	50,97	8,29	1,66	3,52	9,30	0,39	12,59
Оксидний склад, %							

N ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₃	CaO
30,10	12,47	3,20	7,83	23,85	1,20	21,36

Таким чином, мікроструктура модифікованого ШЛЦ характеризується підвищеною щільністю, однорідністю та монолітністю гідратних новоутворень з підвищеним ступенем закристалізованості.

6. Обговорення результатів дослідження впливу комплексних органічно-мінеральних добавок на власні деформації ЛЦ

Запропоновано шляхи і розкрито закономірності щодо ефективного регулювання власними деформаціями ЛЦ при зміні вмісту ГДШ від 0 до 100 %.

Показано, що типи ЛЦ, які є діаметрально протилежними за вмістом шлаку – ЛПЦ і ШЛЦ, характеризуються різною кінетикою структуроутворення, фазовим складом продуктів гідратації та морфологією новоутворень. Ці відмінності обумовлюють різні властивості зазначених цементів і потребують різних підходів до регулювання власними деформаціями без негативного впливу на їх фізико-механічні властивості.

Так, усадка ЛПЦ системи «клінкер – МС» при вмісті МС 10,26 % від маси клінкеру (3,00 % по Na₂O) становить 0,406 мм/м (рис. 1). При цьому ЛПЦ характеризується занадто короткими строками тужавлення: початок – 5 хв, кінець – 7 хв. Такі короткі строки тужавлення призводять до формування недосконалої початкової структури штучного каменя. Склад гідратних новоутворень ЛПЦ представлений переважно гелеподібними гідратними новоутвореннями з утворенням на поверхні гелю «зародків» кристалічної фази.

Збільшення в складі ЛЦ вмісту ГДШ від 0 до 100 % і відповідно лужного компоненту з 3,00 до 3,91 % по Na₂O визначає задовільні строки тужавлення ШЛЦ системи «ГДШ – МС»: початок – 45 хв, кінець – 60 хв. При цьому спостерігається збільшення власних деформацій цементу. Так, усадка ШЛЦ системи контрольного складу становить 0,984 мм/м (рис. 6). Більші значення усадки ШЛЦ обумовлені більш високим вмістом гелеподібних новоутворень в складі продуктів гідратації у порівнянні з ЛПЦ.

Для регулювання власних деформацій ЛЦ запропоновано органічно-мінеральні комплексні добавки на основі системи «сіль-електроліт – ПАР». Позитивний вплив комплексних добавок на зменшення усадки обумовлений зменшенням вмісту води (водоредукуючий ефект дії) і збільшенням ступеня кристалізації новоутворень (рис. 2).

Наприклад, зменшення В/Ц з 0,34 до 0,29 у випадку використання комплексної добавки на основі NaNO₃ для модифікації ЛПЦ призводить до зростання міцності ЛПЦ у порівнянні з контрольним складом: з 30,3 до 39,3 МПа (2 доби), з 37,3 до 48,7 МПа (7 діб), з 43,5 до 53,1 МПа (28 діб).

За допомогою методів фізико-хімічного аналізу встановлено підвищення ступеня кристалізації штучного каменя ЛПЦ при використанні комплексних добавок на основі Na₂SO₄ і NaNO₃ при формуванні кристалічних пластинчастих структур мінаміту (Na,Ca_{0,5})Al₃(SO₄)₂(OH)₆ (рис. 4, а) і гідронітроалюмінату кальцію 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O (рис. 5, а) відповідно. Сумісним ефектом

дії органо-мінеральних комплексних добавок є розширення ЛПЦ до 0,062 мм/м при використанні добавки « Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл» і незначна усадка 0,017 мм/м при використанні добавки « NaNO_3 – ЛСТ – Гл» (рис. 1). При цьому, модифікація ЛПЦ комплексними добавками на основі Na_2SO_4 і NaNO_3 призводить до збільшення початку тужавлення з 5 до 30 і 37 хв відповідно та кінця тужавлення з 7 до 35 і 44 хв відповідно.

Отримані результати дозволили запропонувати органо-мінеральні комплексні добавки з використанням клінкеру в якості розширних добавок для модифікації ШЛЦ системи «ГДШ – МС» із забезпеченням водоредукуючого ефекту дії і інтенсифікацією кристалізаційних процесів і відповідно зменшення вмісту гелевої фази.

За результатами досліджень, найбільшим впливом на зменшення усадки ШЛЦ характеризується добавка складу «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл». Зменшення деформацій усадки обумовлено зменшенням В/Ц (з 0,29 до 0,26) і формуванням в складі продуктів гідратації поряд з низькоосновними гідросилікатами кальцію глобулярних утворень гідроалюмосилікатів натрію типу гмеленіту ($(\text{Na}_2\text{Ca})\cdot\text{Al}_2\text{Si}_4\cdot\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (рис. 7). При цьому спостерігається підвищення щільності, однорідності та монолітності структури штучного каменю, зменшення вмісту гелевої фази. Використання комплексної добавки дозволяє зменшити усадку ШЛЦ з 0,984 до 0,683 мм/м (рис. 6) при незначному подовженні строків тужавлення: початок – з 45 до 60 хв, кінець – з 60 до 75 хв. Зменшення В/Ц і інтенсифікація кристалізаційних процесів за рахунок використання комплексної добавки призводить до збільшення міцності ШЛЦ у порівнянні з контрольним складом (без добавок). Так, міцність підвищується з 28,8 до 34,4 МПа, з 40,0 до 45,3 МПа і з 50,3 до 56,9 МПа на 2, 7 і 28 добу відповідно.

Отже, модифікація ЛЦ при зміні ГДШ від 0 до 100 % (від маси алюмосилікатного компонента) органо-мінеральними комплексними добавками розроблених складів дозволяє зменшити їх деформації усадки. Такі зміни обумовлені впливом таких добавок на ступінь кристалізації гідратних новоутворень, їх морфологію при зменшенні вмісту води в штучному камені. Необхідно відмітити, що використання комплексних добавок системи «сіль-електроліт – ПАР» дозволяє значно зменшити усадку ЛПЦ. Модифікація ШЛЦ добавками системи «клінкер – сіль-електроліт – ПАР» також призводить до зменшення деформації усадки, але ці зміни менші у порівнянні з ЛПЦ. Це обумовлено меншим вмістом в структурі штучного каменю ЛПЦ гелевої фази, а також формуванням в цьому випадку гідратних новоутворень з чітко вираженою кристалічною структурою (мінаміт, гідронітроалюмінат кальцію). Натомість структура ШЛЦ, модифікованого комплексною добавкою «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл», характеризується високим вмістом гелевої фази навіть при підвищенні ступеня кристалізації внаслідок формування кристалів гмеленіту. Таким чином, збільшення вмісту ГДШ в складі ЛЦ ускладнює можливість зменшення деформацій усадки цементу.

Таким чином, виявлено закономірності впливу органо-мінеральних комплексних добавок на процеси структуроутворення і властивості ЛЦ з вмістом ГДШ від 0 до 100 %. Запропоновано ефективні шляхи регулювання власних деформацій таких цементів за рахунок зміни фазового складу гідратних ново-

утворень, їх морфології та ступеня кристалізації при використанні запропонованих комплексних добавок. Отримані закономірності можуть бути використані при розробці матеріалів різного функціонального призначення (бетони, розчини, сухі будівельні суміші) при оптимізації вмісту і складу органо-мінеральних комплексних добавок.

7. Висновки

1. Встановлено, що найбільш ефективними за впливом на властивості ЛПЦ системи «клінкер – МС» є добавки складу « Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл» і « NaNO_3 – ЛСТ – Гл». Показано, що модифікація ЛПЦ комплексною добавкою системи «сіль-електроліт – ПАР» на основі NaNO_3 забезпечує зменшення усадки цементу з 0,406 до 0,017 мм/м. Використання добавки на основі Na_2SO_4 обумовлює ефект розширення ЛПЦ із значенням 0,062 мм/м. Окрім того, використання комплексної добавки на основі Na_2SO_4 забезпечує подовження строків тужавлення немодифікованого ЛПЦ: початок – з 5 до 30 хв, кінець – з 3 до 35 хв. Заміна Na_2SO_4 на NaNO_3 в складі комплексної добавки забезпечує додаткове збільшення строків тужавлення ЛПЦ: початок – до 37 хв, кінець – до 44 хв. Також зафіксовано прискорений розвиток міцності ЛПЦ за рахунок зменшення В/Ц (водоредукуючий ефект дії ПАР) та збільшення ступеня кристалізації новоутворень.

2. Виявлено, що ефект компенсованої усадки в ЛПЦ при використанні комплексних добавок забезпечується підвищенням ступеня кристалізації гідросилікатних складових в структурі штучного каменя. Окрім того, в гідратованих цементних системах зафіксовано формування поряд з гідросилікатами додаткових фаз з чітко вираженою кристалічною структурою. Так, в складі продуктів гідратації ЛПЦ спостерігається утворення сульфатвміщуючого натрієво-кальцієвого гідроалюмінату і гідронітроалюмінату кальцію при використанні комплексних добавок на основі Na_2SO_4 і NaNO_3 відповідно. Додаткові кристалічні фази створюють напруження у міжфазному просторі гідратних новоутворень, що забезпечує зменшення усадки ЛПЦ.

3. Показано, що використання комплексних добавок «клінкер – Na_2SO_4 – ЛСТ – Гл» і «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл» забезпечує зменшення усадки ШЛЦ з 0,984 до 0,810 і 0,683 мм/м відповідно. Крім того, комплексна добавка на основі Na_2SO_4 забезпечує подовження строків тужавлення ШЛЦ: початок – з 45 до 60 хв, кінець – з 60 до 75 хв. Заміна Na_2SO_4 на NaNO_3 в складі комплексної добавки забезпечує отримання цементу з початком тужавлення 65 хв, кінцем – 83 хв. Використання комплексних добавок забезпечує водоредукуючий ефект дії та інтенсифікацію кристалізаційних процесів, що обумовлює підвищення показників міцності ШЛЦ. Найбільш ефективною за впливом на властивості ШЛЦ є комплексна добавка складу «клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл».

4. Зменшення деформацій усадки ШЛЦ при використанні комплексної добавки на основі NaNO_3 забезпечується шляхом збільшення щільності, однорідності та монолітності гідросилікатних формувань. Формування гідроалюмосилікатних структур різної морфології з включенням аніонів нітрату додатково сприяє забезпеченню ефекту компенсованої усадки.

5. Запропоновано підходи до регулювання власними деформаціями ЛЦ і показано різну ефективність органо-мінеральних комплексних добавок системи «клинкер – сіль-електроліт – ПАР» в залежності від вмісту ГДШ в складі цементу. Збільшення вмісту ГДШ в складі ЛЦ обумовлює більший вміст гелевої фази при гідратації, що потребує більшої ефективності комплексної добавки для протидії деформаціям усадки ЛЦ. Іншими словами, збільшення вмісту ГДШ в складі ЛЦ ускладнює регулювання його власних деформацій. Так, ЛПЦ (0 % ГДШ) характеризується розширенням (0,062 мм/м) при використанні добавки на основі Na_2SO_4 і незначною усадкою (0,017 мм/м) при використанні добавки на основі NaNO_3 . При цьому, модифікація ШЛЦ (100 % ГДШ) добавкою складу «клинкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл» визначає зменшення усадки з 0,984 до 0,683 мм/м. Зменшення деформацій усадки ЛЦ під впливом комплексних добавок в загальному випадку обумовлено їх водоредукуючим ефектом дії, інтенсифікацією кристалізаційних процесів, зміною морфології і складу гідратних фаз в штучному камені.

Подяка

Автори вдячні внеску програми наукового співробітництва COST Action CA15202 SARCOS “Self-healing As preventive Repair of COncrete Structures” http://www.cost.eu/COST_Actions/ca/CA15202. Автори також висловлюють подяку за фінансову підтримку роботи, яка виконується в рамках бюджетного фінансування № 0118U002017.

Література

1. Kropyvnytska, T., Rucinska, T., Ivashchyshyn, H., Kotiv, R. (2019). 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
2. 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>
3. Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Kruts, T., Horpynko, O., Geviuk, I. (2018). Design of Rapid Hardening Quaternary Zeolite-Containing Portland-Composite Cements. *Key Engineering Materials*, 761, 193–196. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.193>
4. Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Kotiv, R. (2014). Modified Plasters for Restoration and Finishing Works. *Advanced Materials Research*, 923, 42–47. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.923.42>
5. 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>
6. Krivenko, P., Petropavlovskiy, O., Kovalchuk, O., Lapovska, S., Pasko, A. (2018). Design of the composition of alkali activated portland cement using mineral additives of technogenic origin. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (6 (94)), 6–15. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140324>

7. 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>
8. Fernández-Jiménez, A., Pastor, J. Y., Martín, A., Palomo, A. (2010). High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (10), 3411–3417. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03887.x>
9. Xie, Y., Lin, X., Ji, T., Liang, Y., Pan, W. (2019). Comparison of corrosion resistance mechanism between ordinary Portland concrete and alkali-activated concrete subjected to biogenic sulfuric acid attack. *Construction and Building Materials*, 228, 117071. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117071>
10. Krivenko, P., Petropavlovskiy, O., Kovalchuk, O. (2018). A comparative study on the influence of metakaolin and kaolin additives on properties and structure of the alkali-activated slag cement and concrete. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (91)), 33–39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.119624>
11. 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: <http://doi.org/10.4416/JCST2017-00042>
12. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Цементи лужні. Технічні умови (2009). Київ, 10.
13. Kryvenko, P., Runova, R., Rudenko, I., Skorik, V., Omelchuk, V. (2017). Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (6 (88)), 35–41. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.106803>
14. Yuan, X., Chen, W., Lu, Z., Chen, H. (2014). Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis. *Construction and Building Materials*, 66, 422–428. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.085>
15. Fridrichová, M., Dvořák, K., Gazdič, D., Mokrá, J., Kulíšek, K. (2016). Thermodynamic Stability of Ettringite Formed by Hydration of Ye'elite Clinker. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1–7. doi: <https://doi.org/10.1155/2016/9280131>
16. Chen, K., Yang, C.-H., Yu, Z.-D. et. al. (2011). Effect of admixture on drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Chongqing Daxue Xuebao/Journal of Chongqing University*, 34, 38–40.
17. 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>
18. Самченко, С. В. (2016). Формирование и генезис структуры цементного камня. Москва: НИУ МГСУ, 284.
19. 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>

20. Mora-Ruacho, J., Gettu, R., Aguado, A. (2009). Influence of shrinkage-reducing admixtures on the reduction of plastic shrinkage cracking in concrete. *Cement and Concrete Research*, 39 (3), 141–146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.011>
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. Palacios, M., Houst, Y. F., Bowen, P., Puertas, F. (2009). Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research*, 39 (8), 670–677. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.05.005>
24. Najimi, M., Ghafoori, N., Sharbaf, M. (2019). Alkali-Activated Natural Pozzolan/Slag Binders: Limitation and Remediation. *Magazine of Concrete Research*, 1–48. doi: <https://doi.org/10.1680/jmacr.18.00184>
25. Bílek, V., Kalina, L., Novotný, R., Tkacz, J., Pařízek, L. (2016). Some Issues of Shrinkage-Reducing Admixtures Application in Alkali-Activated Slag Systems. *Materials*, 9 (6), 462. doi: <https://doi.org/10.3390/ma9060462>
26. Bayliss, P., Kolitsch, U., Nickel, E. H., Pring, A. (2010). Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineralogical Magazine*, 74(5), 919–927. doi: <https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.5.919>
27. Plugin, A. A., Runova, R. F. (2018). Bonding Calcium Chloride and Calcium Nitrate into Stable Hydration Portland Cement Products: Stability Conditions of Calcium Hydrochloraluminates and Calcium Hydronitroaluminates. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 36, 69–73. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jera.36.69>