

Порівняння впливу поверхнево-активних речовин на термодинамічні характеристики шлаколузкого цементу

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

Підвищення довговічності бетонних та залізобетонних конструкцій за критерієм тріщиностійкості є актуальною задачею будівельного матеріалознавства. Для вирішення цієї задачі запропоновано ефективні рішення щодо регулювання термодинамічних характеристик шлаколузкого цементу (ШЛЦ) поверхнево-активними речовинами (ПАР) різної хімічної природи для управління термонапруженим станом бетону на його основі (ШЛЦ бетон).

За допомогою методу калориметрії показано, що проблемним є регулювання структуроутворення ШЛЦ аніоноактивними ПАР на основі складних поліефірів. Це обумовлено нестабільністю молекулярної будови ПАР в гідратаційному середовищі ШЛЦ через руйнування складноефірних зв'язків внаслідок лужного гідролізу.

За допомогою термодинамічного аналізу визначено ефективність використання аніоноактивних ПАР, які не містять складноефірних зв'язків, в ролі регуляторів тріщиностійкості ШЛЦ бетону. Прості поліефіри і багатоатомні спирти забезпечують можливість регулювання тривалості індукційного періоду при забезпеченні необхідної повноти гідратації ШЛЦ в контрольні терміни. Показано ефективність катіоноактивних ПАР, які характеризуються стабільністю молекулярної будови в гідратаційному середовищі ШЛЦ і підвищеним рівнем адсорбуючої здатності.

Показано зменшення ефективності ПАР за впливом на тепловиділення ШЛЦ в ряду: лужна сіль карбонової кислоти > сіль четвертинної амонієвої сполуки > простий поліефір > поліспирт > складний поліефір.

Отримані результати є важливими з огляду на можливість ефективного регулювання тепловиділення ШЛЦ шляхом впливу на структуроутворення ПАР певної молекулярної будови для прогнозованого зменшення тріщиноутворення в термонапруженому стані і відповідного підвищення довговічності конструкцій.

Ключові слова: шлаколузкий цемент, поверхнево-активна речовина, тріщиностійкість, тепловиділення цементного тіста, термонапружений стан.

1. Вступ

Підвищення довговічності будівельних конструкцій є актуальною світовою тенденцією у сучасному матеріалознавстві. Чисельні наукові дослідження в напрямку підвищення довговічності цегляних [1], сталевих [2], дерев'яних [3], бетонних [4], залізобетонних [5] конструкцій тощо є підтвердженням цієї тенденції. В залежності від призначення і умов експлуатації бетонних і залізобетонних конструкцій в якості критеріїв для оцінки довговічності визначаються властивості бетону, що є найбільш важливі в конкретному випадку. До таких

властивостей відносять морозостійкість, опір проникнення в бетон агресивних середовищ (щільність бетону), опір атмосферним впливам, тріщиностійкість при термічних і механічних навантаженнях, стійкість до карбонізації, стійкість до біологічним впливам тощо. Тріщиностійкість, обумовлена термонапруженим станом бетону, є важливим критерієм для оцінки довговічності саме масивних бетонних і залізобетонних конструкцій. Термонапружений стан, обумовлений градієнтом температур між ядром і поверхневою зоною таких конструкцій, може стати причиною тріщиноутворення [6]. В свою чергу, поява тріщин може призвести до зменшення водонепроникності і морозостійкості, як критеріїв довговічності [7]. В залізобетонних конструкціях, вказані явища можуть ініціювати корозію сталеві арматури [8].

Одним з шляхів регулювання термонапруженим станом і відповідно тріщиностійкістю бетону є використання цементів з низьким тепловиділенням при гідратації [9]. В цьому контексті перспективним є запровадження шлаколузних цементів (ШЛЦ) в масивних бетонних і залізобетонних конструкціях. В екологічному аспекті переваги ШЛЦ над портландцементом обумовлені зниженням емісії CO₂ за рахунок використання як інгредієнтів побічних продуктів і відходів виробництва [10]. Слід зазначити, що ШЛЦ матеріали характеризуються підвищеними корозійною стійкістю [11], сульфатостійкістю [12] та морозостійкістю [13], які можуть розглядатись як критерії довговічності в різних умовах експлуатації. Ще однією особливістю ШЛЦ є низька екзотерія. Вказане актуалізує використання ШЛЦ, в т. ч. як основи бетонів масивних конструкцій підвищеної довговічності.

Таким чином, проблема забезпечення довговічності масивних бетонних і залізобетонних конструкцій потребує пошуку ефективних рішень щодо регулювання тепловиділення ШЛЦ для подальшого управління термонапруженим станом бетону як фактору тріщиностійкості.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відомими шляхами зменшення тепловиділення звичайного портландцементу є використання мінеральних добавок і хімічних добавок, а також їх комплексів [14]. В ряді робіт показано ефективність мінеральних добавок в ролі регуляторів тепловиділення, наприклад, доменного гранульованого шлаку (ГДШ) [15]. Показано ефективність добавки золи-винесення для зменшення тепловиділення бетону при зведенні греблі [16]. В іншій роботі продемонстровано підвищення довговічності масивних бетонних блоків через зменшення тепловиділення шляхом заміни частини цементу добавкою мікрокремнезему [17]. Визначено ефективність багатоконпонентних портландцементів, які містять декілька мінеральних добавок, наприклад, ГДШ, цеоліту і вапняку. Показано, що суміщення в складі портландцементу таких добавок забезпечує підвищення ряду властивостей, в т. ч. обумовлює зниження екзотерії при гідратації [18]. Однак, оскільки в складі ШЛЦ алюмосилікатна складова мінеральних добавок є базовим інгредієнтом, використання їх для регулювання тепловиділення не може розглядатися.

Альтернативним шляхом для регулювання тепловиділення цементів є використання поверхнево-активних речовин (ПАР) як модифікуючих добавок.

Однак більшість ПАР традиційних для звичайних клінкерних цементів ПАР є неефективними в гідратаційному середовищі ШЛЦ. Запропоновано принципи обґрунтованого вибору ПАР різного функціонального призначення. Наприклад, наведено критерії ефективності ПАР пластифікуючого ефекту дії для модифікації лужних систем [19]. Також показано ефективність добавок для регулювання деформацій усадки лужних цементів, отриманих суміщенням ПАР та солей сильних кислот [20]. За цим же принципом об'єднання ПАР, солей-електролітів і мінеральних добавок, отримано багатокomпонентні розширені добавки [21] для лужних систем.

Добавки на основі полікарбоксилатних і поліакрилатних ефірів (складні поліефіри) є високомолекулярними аніонними ПАР, які є найбільш ефективними в портландцементних бетонах та розчинах з огляду на регульовану зміну як робочих властивостей, так і теплоти гідратації [22]. Однак в ШЛЦ ефективність вказаних добавок суттєво зменшується. По-перше, це пояснюється деструкцією молекулярної будови в гідратаційному середовищі внаслідок лужного гідролізу [19]. Це обумовлює доцільність використання ПАР без складноефірних зв'язків для модифікації ШЛЦ. По-друге, спостерігається зниження адсорбуючої здатності аніонних ПАР за рахунок зменшення поверхневого заряду мінеральних частинок цементу при збільшенні вмісту шлакової складової [23]. Це створює перспективу для використання катіоноактивних ПАР на заміну аніоноактивним.

Вказане обумовлює доцільність модифікації ШЛЦ високомолекулярними неіоногенними ПАР представлених простими поліефірами (поліетиленгліколь $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ [24], поліпропіленгліколь $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ [25] тощо) через відсутність складноефірних зв'язків. Цікавими ефектами таких добавок є не тільки пластифікуючий, а і уповільнення процесу структуроутворення ШЛЦ на початковій стадії гідратації, що супроводжується зменшенням тепловиділення [26]. Однак прості поліефіри, як неіоногенні ПАР, не характеризуються достатньою адсорбуючою здатністю. Це обумовлює доцільність використання таких ПАР сумісно з іоногенними, які адсорбуються завдяки наявності гідрофільних (полярних) атомних груп на поверхні мінеральних часток цементу [27]. Властивості іоногенних і неіоногенних ПАР можуть бути поєднані як в складі комплексних добавок, так й в спеціально синтезованих продуктах із суміщенням електростатичного та стеричного механізмів пластифікації [28]. Вказані ефекти обумовлюють перспективність використання таких комплексних добавок для регулювання тріщиностійкістю масивних бетонних і залізобетонних конструкціях, виготовлених з високорухомих сумішей на основі ШЛЦ [29].

Відомо, що багатоатомні спирти (поліспирти, поліоли) є іоногенними (аніоноактивними) низькомолекулярними ПАР, які характеризуються в лужних (лужно-активованих) в'язучих системах ефектами пластифікації, збереження в часі консистенції, сповільненням тужавлення. Ефективність поліспиртів в ШЛЦ матеріалах обумовлена відсутністю складноефірних зв'язків і залежить від кількості гідроксильних груп в молекулі спирту та молекулярної маси спирту [19]. Ефективність використання багатоатомних спиртів як модифікаторів ШЛЦ показано в роботі [30]. Вказані властивості обумовлюють можливість ви-

користання багатоатомних спиртів для регулювання тріщиностійкості ШЛЦ бетону шляхом зменшення тепловиділення ШЛЦ при гідратації.

До аніоноактивних низькомолекулярних ПАР відноситься також сіль глюконової кислоти (глюконат натрію), що відома як ефективна добавка для ШЛЦ за критеріями пластифікації та уповільнення зміни консистенції цементного тіста [19]. Однак вказана добавка характеризується суттєвим уповільненням процесів раннього структуроутворення ШЛЦ, що супроводжується не тільки зменшенням тепловиділення при гідратації, але і значним зменшенням міцності штучного каменю [31]. Це визначає обмежену ефективність такої ПАР [32].

Серед високомолекулярних ПАР з додатнім зарядом полярних груп (аніоноактивні) відома ефективність добавок на основі натрієвих солей лігносульфонових кислот – лігносульфонат натрію (ЛСТ) [33]. ЛСТ характеризується пластифікуючим ефектом дії, а також сповільнюючим впливом на раннє структуроутворення лужних цементів [34], що дозволяє прогнозувати підвищення тріщиностійкості внаслідок зменшення тепловиділення. При цьому, ефективність такої ПАР обумовлена спорідненістю катіонної складової її полярних груп з катіоном лужного компонента цементу [33]. Найбільша ефективність ЛСТ досягається при сумісному використанні з гідрофобізуючою ПАР на основі поліорганогідридсилоксану [19]. Поліорганогідридсилоксани представляють собою кремнійорганічні полімери, які вводять з метою інтенсифікації помелу алюмосилікатних компонентів і збереження властивостей лужних цементів [35]. При цьому, поліорганогідридсилоксани (ГС) працюють за механізмом неіоногенної ПАР, яка частково блокує додатньо-заряджені центри на поверхні часток цементу і проявляє слабкий пластифікуючий ефект дії [19].

Необхідно відмітити, що сповільнюючий вплив ЛСТ на розвиток структуроутворення ШЛЦ може супроводжуватися падінням міцності, особливо ранньої. Вказане обмежує ефективність ЛСТ як модифікуючої добавки і обумовлює доцільність використання комплексу ПАР «ГС – ЛСТ – неіоногенна ПАР» при оптимізації складу.

Показано ефективність використання в ШЛЦ катіоноактивних ПАР (молекули яких дисоціюють у водному розчині з утворенням позитивно зарядженого поверхнево-активного іону) як модифікуючих добавок в присутності комплексу «ГС-ЛСТ» [36]. Це обумовлює підвищення рівня адсорбційної здатності ПАР на границі розділу твердої і рідкої фази при зменшенні додатних або збільшенні від'ємних значень дзета-потенціалу поверхні частинок цементу (при збільшенні вмісту ГДШ). Вказане визначає доцільність використання катіоноактивної ПАР сумісно з аніонними ПАР (ГС і ЛСТ) для регулювання тепловиділення ШЛЦ.

Таким чином, узагальнення наведених результатів дозволяє прогнозувати ефективність регулювання тепловиділення ШЛЦ шляхом впливу на раннє структуроутворення комплексом ПАР для зменшення тріщиноутворення в термонапруженому стані і відповідного підвищення довговічності конструкцій. Саме використання комплексних добавок дозволяє підсилити індивідуальний вплив кожної ПАР на структуроутворення ШЛЦ в напрямку зменшення тепловиділення. Для проведення досліджень обрано метод калориметричного аналізу, який в достатній мірі дозволяє характеризувати початкові процеси структуроу-

творення з позицій їх технологічності, розвитку та характеру напружено-деформованого стану твердіючих систем [37]. За допомогою прийнятих критеріїв метод калориметрії на феноменологічному рівні (порівняльна характеристика) дає змогу оцінити ефективність добавок різної хімічної природи внаслідок сумісності з цементом [38].

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є визначення впливу хімічної природи ПАР на термодинамічні характеристики ШЛЦ при гідратації. Це дасть можливість регулювання тріщиностійкості ШЛЦ бетону в масивних будівельних конструкціях.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- провести обґрунтований вибір ПАР для управління тепловиділенням тіста ШЛЦ;
- оцінити за допомогою термодинамічних критеріїв вплив ПАР на структурутворення ШЛЦ;
- визначити за допомогою термодинамічного аналізу ПАР, ефективних для регулювання кінетики тепловиділення в масивних бетонних і залізобетонних конструкціях.

4. Матеріали та методи дослідження

4.1. Сировинні матеріали

Як алюмосилікатний компонент ШЛЦ використано ГДШ виробництва ВАТ «ММК ім. Ілліча» (Маріуполь, Україна) (CaO – 47.30 %; SiO_2 – 39.00 %; Al_2O_3 – 5.90 %; Fe_2O_3 – 0.30 %; MgO – 5.82 %; SO_3 – 1.50 %; TiO_2 – 0.31 %) згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014, питома поверхня $S_{\text{пит}}=450 \text{ м}^2/\text{кг}$ (за Блейном), модуль основності $M_o=1.11$, вміст склофази 84.0 %.

Використані лужні компоненти ШЛЦ:

- сода кальцинована Na_2CO_3 (СК);
- метасилікат натрію п'ятиводний ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (МС).

В дослідженнях в якості контрольних складів використано ШЛЦ:

- на основі СК (ГДШ – 96.20 %, сода кальцинована – 3.80 % (по сухій речовині) або 2.30 % (по Na_2O));
- на основі МС (ГДШ – 95.20 %, метасилікат натрію – 4.80 % (по сухій речовині) або 1.50 % за Na_2O).

В якості основних інгредієнтів комплексної добавки для модифікації властивостей ШЛЦ використано ПАР у вигляді добавок ГС (рідина 136-41, згідно з CAS 63148-57-2) і ЛСТ ($\text{pH} \geq 8.5$, згідно з CAS 8061-51-6).

В якості ПАР, які додавали до основних інгредієнтів комплексної добавки, використано аліфатичні ПАР наступних типів:

- «JK-04PP» виробництва «JIANKAI» (Китай);
- ПЕГ-400 виробництва «Dow Chemical» (Німеччина);
- сорбітол згідно з CAS 50-70-4;
- «Maretard SD 2000» виробництва Італія (Marei);
- «BC-50» згідно з CAS 139-07-1.

Для моделювання впливу хімічної природи ПАР (хімічна будова) на термокінетичні характеристики цементних систем добавки введено в кількості, % від маси ГДШ: ГС – 0,06, ЛСТ – 1,0, аліфатичні ПАР різної хімічної будови – 0,5.

4. 2. Методи досліджень ефективності дії модифікуючих добавок на властивості шлаколужного цементу

Приготування цементного тіста здійснювали у змішувачі типу Hobart.

Теплоту гідратації цементного тіста, модифікованого добавками ПАР, визначали за допомогою модифікованого напівадіабатичного методу згідно з вимогами ДСТУ Б EN 196-9:2015 [39]. Початкова температура інгредієнтів при замішуванні складала (20 ± 1) °С. Частота вимірів знаходилась в межах від 15 с до 5 хв. При цьому постійним прийнято водо-цементне відношення (В/Ц=0,5) в цементному тісті за масою складових згідно запропонованій методиці.

Для оцінки впливу добавок ПАР на структуроутворення лужних цементів прийнято ряд термокінетичних характеристик [40]:

- тривалість індукційного періоду ($\tau_{\text{інд}}$), яка визначається проміжок часу, впродовж якого швидкість тепловиділення, зменшена після першого екзотермічного піку до мінімального значення, залишається незмінною (рис. 1, а);

- величина другого екзотермічного максимуму швидкості тепловиділення, яка визначається як різниця між максимальним (V_{max}) і мінімальним (V_{min}) значеннями (рис. 1, а);

- повнота (ступінь) гідратації (α), яка визначається за значенням інтегрального тепловиділення за 24 год (рис. 1, б).

Характер термокінетичних кривих дозволяє оцінити перебіг структуроутворення цементних систем за їх відповідністю класичним уявленням [37]. Проміжок часу від першого екзотермічного максимуму, що відповідає закінченню диспергації дисперсної фази, до кінця індукційного періоду визначає тривалість існування коагуляційної структури. Після закінчення індукційного періоду розпочинається формування конденсаційно-кристалізаційної структури на основі коагуляційної, що супроводжується зростанням швидкості тепловиділення і відповідає початку тужавлення цементу. Величина другого екзотермічного максимуму швидкості тепловиділення (рис. 1, а), а також повнота (ступінь) гідратації (рис. 1, б) дає можливість оцінити вплив ПАР на активність формування початкової конденсаційно-кристалізаційної структури.

Оцінювання ефективності впливу добавок ПАР на процеси структуроутворення ШЛЦ здійснено за допомогою відомих термокінетичних критеріїв [41]:

– співвідношення тривалості індукційних періодів модифікованого та контрольного складів $k_{\tau} = \frac{\tau_{\text{інд}2}}{\tau_{\text{інд}1}}$ (рис. 1, а);

– співвідношення величин другого екзотермічного максимуму модифікованого та контрольного складів $k_v = \frac{V_{\text{max}2} - V_{\text{min}2}}{V_{\text{max}1} - V_{\text{min}1}}$ (рис. 1, а);

– співвідношення ступенів (повноти) гідратації цементу модифікованого та контрольного складів $k_\alpha = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ (рис. 1, б).

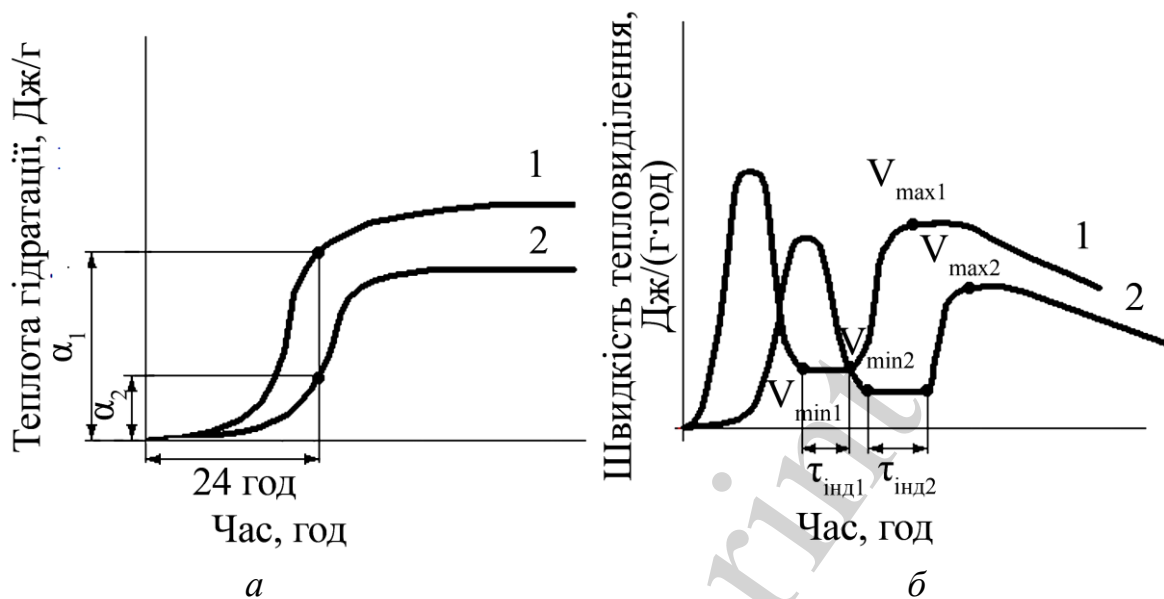


Рис. 1. Термокінетичні залежності шлаколужного цементу: а – швидкість тепловиділення; б – повнота тепловиділення; 1 – контрольний склад; 2 – модифікований цемент

5. Результати досліджень з визначення впливу поверхнево-активних речовин на тепловиділення шлаколужного цементу

5. 1. Обґрунтування вибору поверхнево-активних речовин для управління тепловиділенням шлаколужного цементу

Для регулювання термокінетичними властивостями запропоновано ПАР різної хімічної природи.

Обрано аніоноактивну ПАР на основі полікарбоксилатів (складний поліефір) – «JK-04PP». Вказані добавки на основі складних поліефірів є найбільш ефективними для систем на основі традиційного портландцементу. Однак, в високолужному середовищі ШЛЦ вказані добавки зазнають деструкції молекулярної структури внаслідок руйнування складноєфірних зв'язків при лужному гідролізі, що показано в роботі [19].

Як альтернатива добавкам на основі складних поліефірів в дослідженні використані інші аніоноактивні ПАР:

- простий поліефір – поліетиленгліколь $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ (ПЕГ-400);
- шестиатомний спирт – сорбітол $C_6H_{14}O_6$;
- сіль карбонової кислоти – добавка на основі глюконату натрію $NaC_6H_{11}O_7$ («Mapetard SD 2000»).

Вибір вказаних аніоноактивних аліфатичних ПАР в ролі ефективних регуляторів тепловиділення обумовлений більшою стійкістю в гідратаційному середовищі ШЛЦ через відсутність складноєфірних зв'язків.

Обрано сіль четвертинної амонієвої сполуки у вигляді алкіл бензил диметил амонія хлориду «ВС-50» в ролі катіоноактивної ПАР. ГДШ як основа ШЛЦ обумовлює збільшення від'ємних значень дзета-потенціалу поверхні його частинок, що визначає ефективність вказаної добавки в ролі ПАР в високолужному середовищі цементу.

Обрані ПАР використовували в дослідженні в складі комплексної добавки. В ролі її основи використано карбоциклічну аніоноактивну ПАР у вигляді ЛСТ і неіоногенної ПАР у вигляді ГС. Поєднання таких ПАР в складі комплексної добавки обумовлює суміщення електростатичного та стеричного механізмів пластифікації, що підвищує ефективність в ролі регулятора термодинамічних характеристик.

5. 2. Оцінка впливу поверхнево-активних речовин різної хімічної природи на структуроутворення шлаколужного цементу

За допомогою методу термодинамічного аналізу досліджено вплив ПАР різної хімічної природи на структуроутворення в напрямку зменшення тепловиділення для регулювання тріщиностійкості ШЛЦ бетону як фактору довговічності.

На основі отриманих результатів побудовані криві швидкості та повноти тепловиділення ШЛЦ при гідратації. В контрольному складі ШЛЦ на основі СК і на основі МС впродовж 5...7 хв спостерігається змочування активних центрів дисперсної фази і розпочинається формування коагуляційної структури. Стрімке зростання і наступне падіння кривої швидкості тепловиділення свідчить про вказаний розвиток структуроутворення на феноменологічному рівні [37]. Тривалість індукційного періоду при цьому становить 50 хв (рис. 2, а) і 35 хв (рис. 3, а) відповідно. Формування конденсаційно-кристалізаційної структури супроводжується зростанням швидкості тепловиділення. При використанні СК величина другого екзотермічного максимуму становить 1,65 Дж/(г·год) (рис. 2, а), повнота гідратації – 46 Дж/г (рис. 2, б). Термодинамічні критерії у випадку використання МС: величина другого екзотермічного максимуму – 2 Дж/(г·год) (рис. 3, а), повнота гідратації – 117 Дж/г (рис. 3, б). Другий екзотермічний пік обумовлений переважно конденсацією зародків низькоосновних гідросилікатів кальцію [10].

Спостерігається відсутність сумісності складних полікарбокслитаних ефірів з ШЛЦ. Про це свідчить відсутність впливу ПАР на подовження періоду існування коагуляційної структури: $k_{\tau} \approx 1$ для ШЛЦ на основі як СК (рис. 2, а), так і МС (рис. 3, а). Сповільнюючий вплив на активність початкової конденсаційно-кристалізаційної структури цементу при використанні складних поліефірів підтверджується значеннями термодинамічних критеріїв. ШЛЦ на основі СК характеризується значеннями $k_v=0,88$ і $k_a=0,83$ (рис. 2, б), на основі МС – $k_v=0,80$ і $k_a=0,89$ (рис. 3, б). Отже, вплив з боку складних поліефірів на тривалість індукційного періоду, величину другого екзотермічного максимуму та повноту гідратації цементу практично відсутній. Виявлені ефекти пояснюються нестабільністю молекулярної будови ПАР в гідратаційному середовищі ШЛЦ [19].

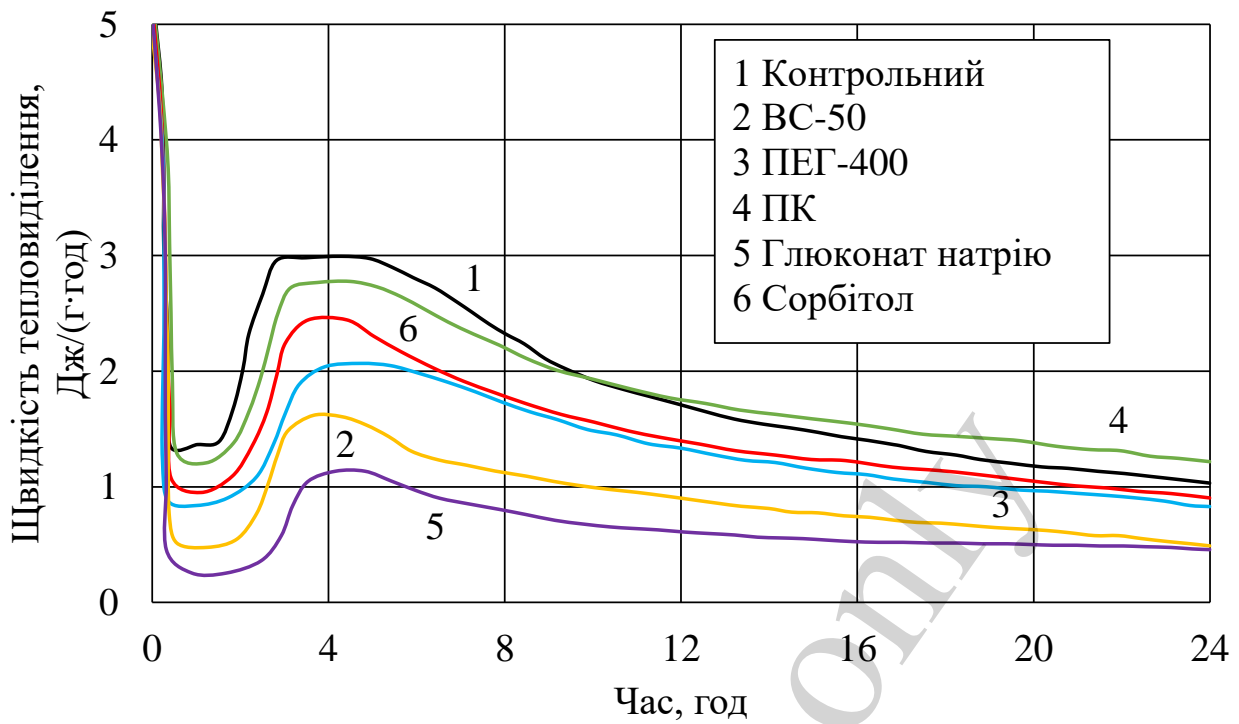
Наведені результати термодинамічного аналізу свідчать про відсутність можливості регулювання тріщиностійкості ШЛЦ бетону шляхом модифікації ПАР зі складноєфірними зв'язками в молекулярній будові.

Досліджено вплив аліфатичних аніонактивних ПАР без складноефірних зв'язків (глюконат натрію, поліетиленгліколю, багатоатомного спирту) на термодинамічні залежності з метою виявлення добавок, ефективних для регулювання тепловиділення ШЛЦ.

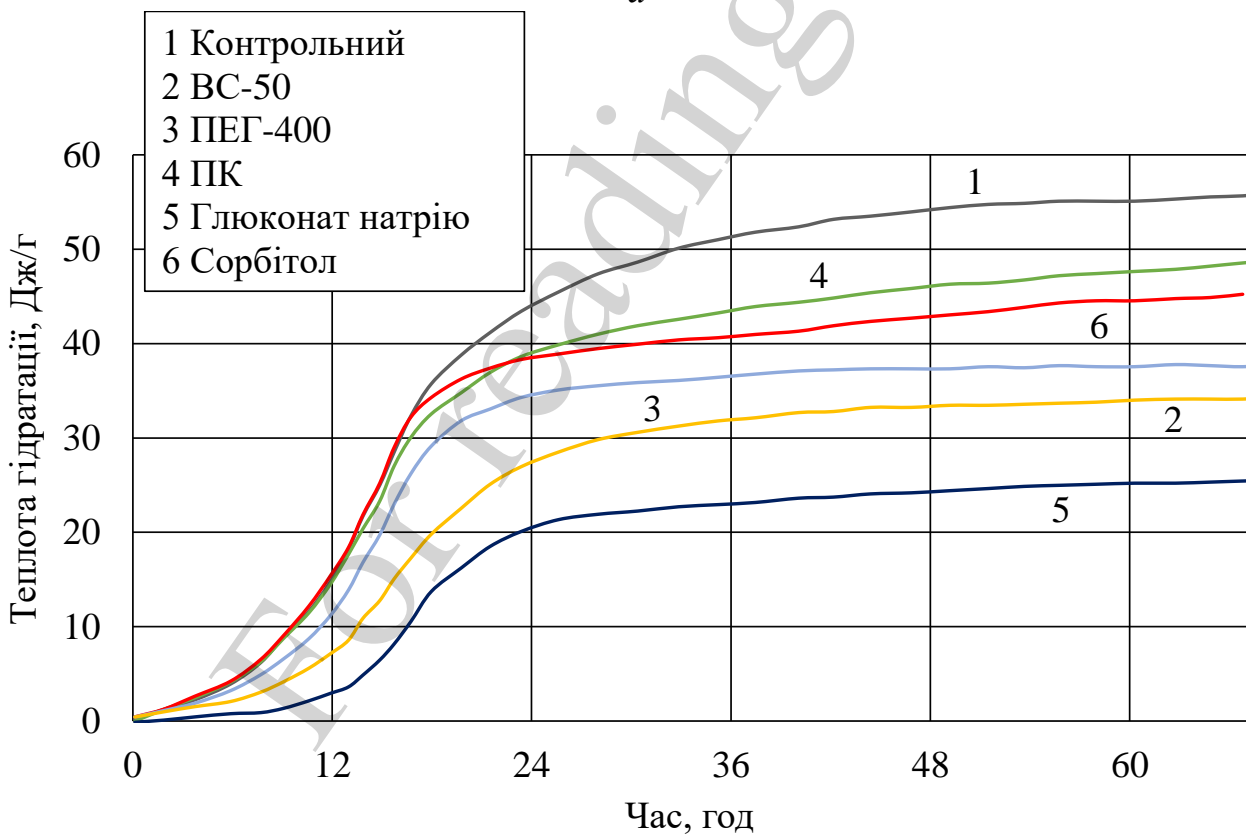
Добавка лужної солі карбонової кислоти (глюконат натрію) є ефективною для модифікації ШЛЦ і забезпечує збільшення терміну періоду існування коагуляційної структури. Це підтверджується збільшенням тривалості індукційного періоду з 50 хв до 110 хв ($k_{\tau}=2,2$) при використанні СК (рис. 2, а). При використанні МС індукційний період збільшується з 35 хв до 95 хв ($k_{\tau}=2,7$) (рис. 3, а). Інші термодинамічні критерії свідчать про сповільнюючий ефект дії ПАР цього типу на активність початкової конденсаційно-кристалізаційної структури ШЛЦ. Так, значення критеріїв на основі СК – $k_v=0,52$ і $k_{\alpha}=0,48$ (рис. 2, б), на основі МС – $k_v=0,33$ і $k_{\alpha}=0,60$ (рис. 3, б). Наведені значення критеріїв свідчать, що глюконат натрію забезпечує найбільше пролонгування тривалості індукційного періоду і зменшення величини другого екзотермічного піку відносно контрольного складу. Після другого екзотермічного максимуму спостерігається найбільше серед всіх розглянутих типів ПАР зменшення повноти гідратації. Такий вплив на структуроутворення ШЛЦ супроводжується значним підвищенням тріщиностійкості бетону [42], однак при суттєвому зменшенні міцності [30].

Добавка простого поліефіру є сумісною з ШЛЦ, що підтверджується характером зміни термодинамічних показників. Так, зафіксовано подовження періоду існування коагуляційної структури ШЛЦ на основі СК і МС внаслідок модифікації добавкою ПЕГ-400 до 85 хв (рис. 2, а) і 60 хв (рис. 3, а) відповідно. ПАР проявляє сповільнюючий вплив на активність формування початкової конденсаційно-кристалізаційної структури цементу: на основі СК – $k_v=0,73$ і $k_{\alpha}=0,74$ (рис. 2, б); на основі МС – $k_v=0,73$ і $k_{\alpha}=0,79$ (рис. 3, б). За критеріями подовження тривалості індукційного періоду, зменшення величини другого екзотермічного максимуму і розвитку (повноти) гідратації використання ПАР в складі комплексної добавки є доцільним для регулювання тріщиностійкості ШЛЦ бетону.

Сумісною з ШЛЦ є ПАР у вигляді *багатоатомного спирту*, використання якої пролонгує період існування коагуляційної структури - індукційний період змінюється з 50 хв до 65 хв ($k_{\tau}=1,30$) при використанні СК (рис. 2, а) і з 35 хв до 44 хв ($k_{\tau}=1,25$) при використанні МС (рис. 3, а). ПАР здійснює незначний вплив на сповільнення активності початкової конденсаційно-кристалізаційної структури цементу. Так, структуроутворення тіста ШЛЦ характеризується значеннями термодинамічних критеріїв: $k_v=0,85$, $k_{\alpha}=0,78$ при використанні СК (рис. 2, б) та $k_v=0,80$, $k_{\alpha}=0,85$ (рис. 3, б) при використанні МС. Зміни термодинамічних характеристик (подовження індукційного періоду, зменшення величини другого екзотермічного максимуму і збільшення значень повноти гідратації) свідчать про можливість регулювання тріщиностійкості ШЛЦ бетону шляхом використання добавки ПАР цього типу.



a



б

Рис. 2. Вплив добавок поверхнево-активних речовин різних типів на термокінетичні характеристики шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої:
a – швидкість тепловиділення; *б* – повнота тепловиділення

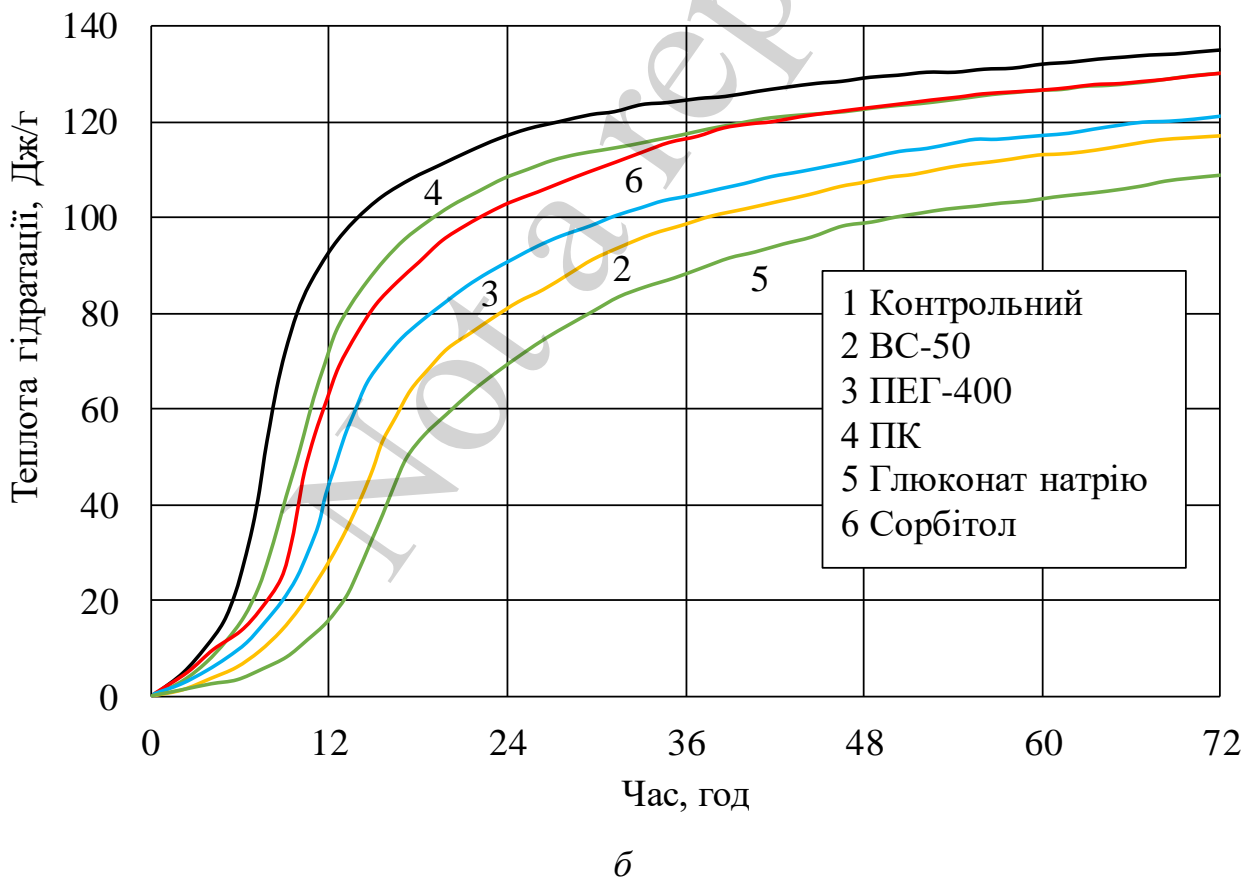
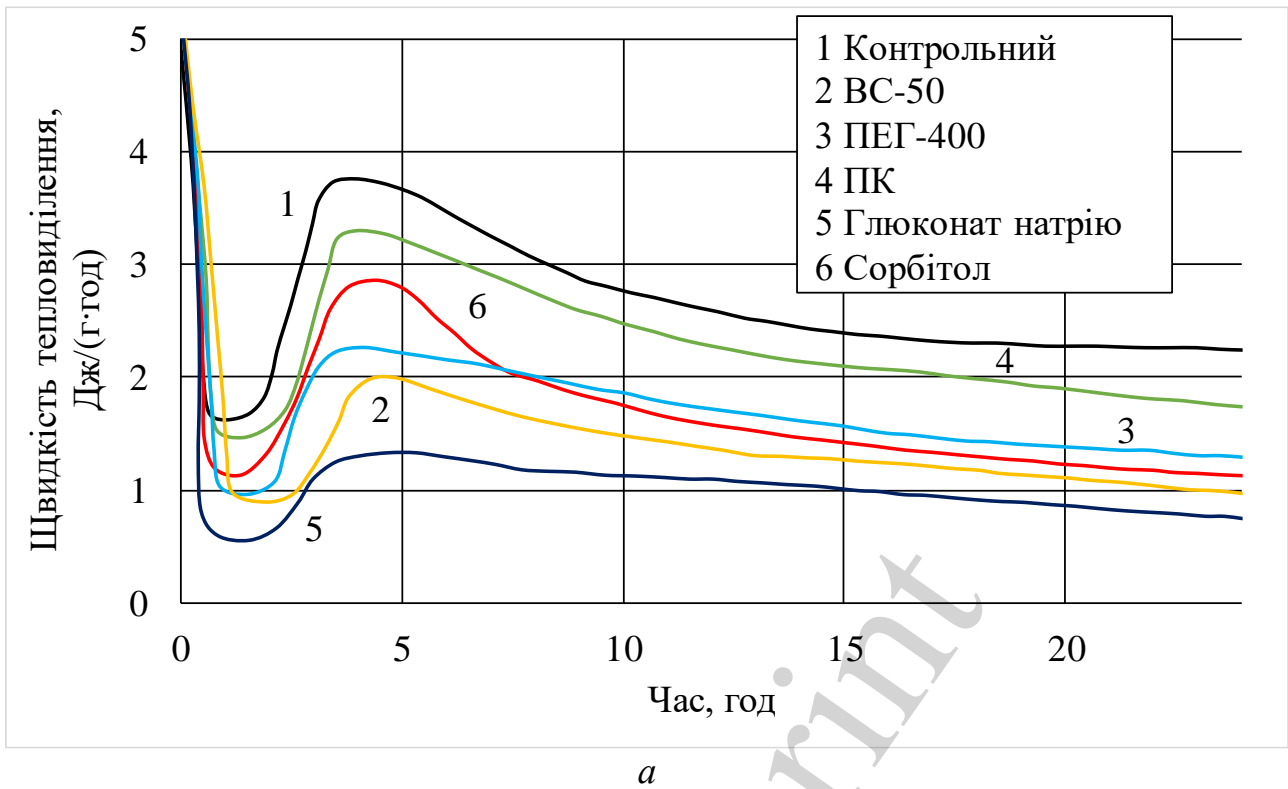


Рис. 3. Вплив добавок поверхнево-активних речовин різних типів на термодинамічні характеристики шлакозужного цементу на основі метасилікату натрію:
a – швидкість тепловиділення; *б* – повнота тепловиділення

Вищенаведені значення критеріїв k_τ , k_v і k_a підтверджують результати щодо стабільності молекулярної будови ПАР без складноєфірних зв'язків в гідратаційному середовищі ШЛЦ, отримані методами фізико-хімічного аналізу [19]. Дані щодо ефективності використання багатоатомних спиртів в ролі модифікаторів ШЛЦ матеріалів також доповнюють висновки щодо впливу ПАР на структуроутворення ШЛЦ, отримані методом пластометрії [30].

Сумісністю з ШЛЦ характеризується також катіоноактивна ПАР у вигляді солі четвертинної амонієвої сполуки. ПАР цього типу забезпечує подовження періоду існування коагуляційної структури. Це підтверджується збільшенням тривалості індукційного періоду до 105 хв ($k_\tau=2,10$) (рис. 2, а) і до 70 хв ($k_\tau=2,00$) при використанні СК і МС (рис. 3, а). Вплив на активність початкової конденсаційно-кристалізаційної структури ШЛЦ на основі СК і МС визначається значеннями критеріїв $k_v=0,67$ і $k_a=0,59$ (рис. 2, б) і $k_v=0,80$ і $k_a=0,68$ (рис. 3, б) відповідно. Отримані результати доповнюють дані щодо ефективності використання катіоноактивних ПАР для модифікації ШЛЦ [19].

5. 3. Визначення ефективності поверхнево-активних речовин для регулювання термодинамічних характеристик

Згідно з результатами термодинамічного аналізу визначено ряди ефективності ПАР в складі комплексної добавки за впливом на кінетику структуроутворення ШЛЦ для регулювання термонапруженого стану як фактору тріщиностійкості і відповідно довговічності ШЛЦ бетону. Основні інгредієнти у вигляді ГС і ЛСТ розглядаються як основа таких комплексних добавок.

Вплив ПАР на розвиток коагуляційної структури оцінюється за тривалістю індукційного періоду. Ефект (позитивний) стабілізації розвитку коагуляційної структури ШЛЦ для добавок зменшується в ряду: лужна сіль карбонової кислоти > сіль четвертинної амонієвої сполуки > простий полієфір > поліспирт > складний полієфір.

Вплив ПАР на розвиток конденсаційно-кристалізаційної структури оцінюється за величиною другого екзотермічного максимуму після закінчення індукційного періоду і повнотою гідратації ШЛЦ. Ефект (негативний) сповільнення розвитку конденсаційно-кристалізаційної структури для добавок ПАР знижується в наступному порядку: лужна сіль карбонової кислоти > сіль четвертинної амонієвої сполуки > простий полієфір > поліспирт > складний полієфір.

Отримані ряди ефективності дають можливість рекомендувати ПАР для регулювання тріщиностійкості ШЛЦ бетонів. Закономірності зміни ефективності ПАР за впливом на тепловиділення тіста ШЛЦ підтверджують отримані раніше за впливом на початкову пластичну міцність тіста ШЛЦ [30], міцнісні властивості та деформації усадки ШЛЦ бетону [34].

6. Обговорення результатів дослідження впливу поверхнево-активних речовин на тепловиділення шлаколузкого цементу

Визначено ряд ефективності ПАР за впливом на тепловиділення ШЛЦ, як основи масивних бетонних і залізобетонних конструкцій, при узагальненні рядів ефективності добавок за впливом на кінетику структуроутворення ШЛЦ. Ефек-

тивність ПАР зменшується в ряду: лужна сіль карбонової кислоти>сіль четвертинної амонієвої сполуки>простий поліефір>поліспирт>складний поліефір.

Згідно отриманого ряду ефективності ПАР добавки на основі складних поліефірів не дозволяють регулювати структуроутворенням ШЛЦ. Зафіксовано негативний вплив з боку складних поліефірів на розвиток як коагуляційної ($k_{\tau} \approx 1,00$), так і конденсаційно-кристалізаційної структур ШЛЦ (k_v – в межах 0,80–0,88, k_a – в межах 0,83–0,89) (крива 4, рис. 2, 3). Неефективність складних поліефірів пояснюється нестабільністю молекулярної структури складного поліефіру в гідратаційному середовищі ШЛЦ, що показано в роботі [19]. Деструкція молекулярної будови ПАР обумовлює неконтрольоване тужавлення цементу, а утворені продукти лужного гідролізу сповільнюють набір міцності. Можна передбачити більшу деструкцію молекулярної будови складних поліефірів спостерігається в середовищі МС порівняно з СК, що обумовлено вищими значеннями показника рН гідратаційного середовища [43]. Іншим чинником, який визначає зниження ефективності ПАР в середовищі ШЛЦ, є природа лужного компонента, тобто його аніонна складова. Це обумовлено обмеженням адсорбції гідрофільних груп ПАР мінеральними частинками ШЛЦ внаслідок «конкуренції» не тільки з гідроксильними групами, але й з аніонами кремневої кислоти SiO_3^{2-} [44]. При валентності аніону ПАР меншій «–II», її адсорбція буде обмежена при використанні лужного компонента у вигляді МС.

Для регулювання тепловиділення ШЛЦ запропоновано комплексні добавки, які містять аліфатичні аніоноактивні ПАР (простий поліефір, глюконат натрію, багатоатомний спирт). Ефективність обраних добавок пояснюється стабільністю цих типів молекулярної структури ПАР [19]. Однак при цьому слід враховувати особливості впливу кожної з цих добавок на розвиток коагуляційної і конденсаційно-кристалізаційної структур ШЛЦ згідно отриманим рядам ефективності. Так, добавка глюконату натрію суттєво сповільнює процеси раннього структуроутворення (k_{τ} – в межах 2,2–2,7, k_v – в межах 0,33–0,52, k_a – в межах 0,48–0,60) (крива 5, рис. 2, 3). Наведений ефект добавки на структуроутворення ШЛЦ обумовлює низькі значення міцності штучного каменю [30]. Вказана властивість обмежує використання цього типу ПАР і потребує оптимізації вмісту, або використання сумісно з добавками, що підвищують міцність бетону [34].

Комплексні добавки, що містять прості поліефіри та багатоатомні спирти, також характеризуються стабільною молекулярною будовою в гідратаційному середовищі ШЛЦ і можуть бути рекомендовані для регулювання тепловиділення. Вказані добавки забезпечують позитивний вплив на розвиток конденсаційно-кристалізаційної структури при сповільнюючій дії на розвиток коагуляційну структуру. Ефект добавок підтверджують значення термодинамічних критеріїв (k_{τ} – в межах 1,25–1,71, k_v – в межах 0,73–0,88, k_a – в межах 0,74–0,79) (криві 3, 6, рис. 2, 3).

Визначені ряди ефективності також обумовлюють ефективність комплексних добавок на основі катіоноактивних ПАР як регуляторів тепловиділення ШЛЦ. Вказані ПАР характеризуються стабільною молекулярною будовою в гідратаційному середовищі ШЛЦ [19]. Ефективність катіоноактивних ПАР та-

кож обумовлюється підвищенням рівня адсорбції вказаних ПАР, заряд полярних груп яких є протилежним до заряду мінеральних часток ШЛЦ [36]. Аналіз результатів свідчить про ефективність катіоноактивних ПАР з огляду на розвиток процесів структуроутворення (k_t – в межах 2,00–2,10, k_v – в межах 0,67–0,80, k_a – в межах 0,59–0,68) (крива 2, рис. 2, 3). Це обумовлює переваги використання таких ПАР для регулювання термонапруженого стану ШЛЦ бетону для зменшення тріщиноустійкості.

Результати дослідження процесів раннього структуроутворення ШЛЦ, отримані в дослідженні, корелюють з даними, що наведені в роботі [38]. На відміну від існуючих досліджень, дана робота присвячена визначенню саме можливості управління структуроутворенням ШЛЦ за критеріями тепловиділення шляхом модифікації ПАР, диференційованих за хімічною природою. Визначена калориметричним методом порівняльна характеристика ефективності ПАР різної хімічної природи за впливом на процеси структуроутворення дозволяє рекомендувати їх як складових комплексних добавок для управління тріщиноустійкістю ШЛЦ бетону в термонапруженому стані. Рішення щодо обґрунтованого вибору хімічної природи ПАР для зменшення тріщиноутворення бетону в термонапруженому стані сприятимуть підвищенню довговічності масивних бетонних і залізобетонних конструкцій.

Особливість напівадіабатичного методу калориметрії, який використано в дослідженні, полягає тому, що ізоляція калориметра припускає втрати тепла з зразка. Альтернативними методами термокінетичного аналізу є адіабатичний, ізотермічний та рідинний. Найбільш актуальними є методи ізотермічної та адіабатичної калориметрії. Перевагами напівадіабатичного методу є відносна простота і можливість застосування для великих зразків. До обмежень вказаного методу відноситься прогнозування розвитку структуроутворення цементу на основі даних про тепловиділення впродовж короткого терміну дослідження (2–3 доби). З урахуванням вищевказаного застосування методу напівадіабатичної калориметрії доцільно для отримання порівняльної характеристики між зразками.

Перспективність калориметричних методів досліджень полягає в можливості застосування сукупно з іншими методами для порівняльної оцінки впливу ПАР на структуроутворення цементу. Закономірності зміни тепловиділення в сукупності з закономірностями зміни пластичної міцності цементного тіста, строків тужавлення і міцності цементів надають підстави для обґрунтованого вибору ПАР для управління процесами структуроутворення ШЛЦ і властивостями ШЛЦ бетону.

7. Висновки

1. Показано можливість регулювання термокінетичних характеристик ШЛЦ шляхом використання ПАР певної молекулярної будови. Ефективними в ролі регуляторів є добавки аніоноактивних ПАР, позбавлені складнофірного зв'язку, у вигляді натрієвих простих поліефірів та поліспиртів. Натрієва сіль карбонової кислоти є ефективною при сумісному використанні з добавками, що підвищують міцність бетону. Показано ефективність в ШЛЦ за впливом на зменшення тепловиділення катіоноактивних ПАР у вигляді солі четвертинної

амонієвої сполуки. Регулювання екзотермії ШЛЦ при гідратації вказаними типами ПАР в комплексі з ЛСТ і ГС надає можливість для управління тріщиностійкістю в термонапруженому стані та відповідного підвищення довговічності масивних бетонних і залізобетонних конструкцій.

2. За допомогою термокінетичного аналізу розкрито вплив хімічної природи ПАР на процеси структуроутворення ШЛЦ. Визначено термокінетичні характеристики при вмісті компонентів комплексної добавки, % від маси ГДШ: ЛСТ – 0,5, ГС – 0,06, аліфатичні ПАР різної хімічної будови – 0,5. Модифікація ШЛЦ шляхом використання ПАР на основі складних поліефірів визначає значення термокінетичних критеріїв $k_{\tau} \approx 1,00$, k_v – в межах 0,80–0,88, k_a – в межах 0,83–0,89. Вказані значення критеріїв свідчать про втрату стабілізуючого впливу ПАР цього типу на розвиток коагуляційної структури при негативному впливі на розвиток конденсаційно-кристалізаційної. На противагу, використання простих поліефірів, поліспиртів, солей четвертинних амонієвих сполук забезпечує позитивний вплив як на розвиток коагуляційної (k_{τ} – в межах 1,25–2,10), так і конденсаційно-кристалізаційної структури (k_v – в межах 0,67–0,85, k_a – 0,59–0,85). Добавка натрієвої солі карбонової кислоти забезпечує найбільшу стабілізацію коагуляційної структури (k_{τ} – в межах 2,20–2,70) при негативному впливі на розвиток конденсаційно-кристалізаційної структури (k_v – в межах 0,33–0,52, k_a – в межах 0,48–0,60).

3. Ефективність ПАР як складової комплексної добавки запропонованого складу за впливом на тепловиділення ШЛЦ, як основи масивних бетонних і залізобетонних конструкцій, зменшується в ряду: лужна сіль карбонової кислоти > сіль четвертинної амонієвої сполуки > простий поліефір > поліспирт > складний поліефір. Використання простих поліефірів, поліспиртів і солей четвертинних амонієвих сполук як добавок сприятиме підвищенню довговічності таких конструкцій завдяки зменшенню тріщиноутворення, спричиненого термічними процесами і відповідними деформаціями.

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. Kropyvnytska, T., Semeniv, R., Kotiv, R., Novytskyi, Y. (2021). Effects of Nano-liquids on the Durability of Brick Constructions for External Walls. Lecture Notes in Civil Engineering, 237–244. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_29
2. Gogol, M., Kropyvnytska, T., Galinska, T., Hajiyev, M. (2020). Ways to Improve the Combined Steel Structures of Coatings. Lecture Notes in Civil Engineering, 53–58. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-42939-3_6

3. Tsapko, Y., Vasylyshyn, R., Melnyk, O., Lomaha, V., Tsapko, A., Bondarenko, O. (2021). Regularities in the washing out of water-soluble phosphorus-ammonium salts from the fire-protective coatings of timber through a polyurethane shell. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (10 (110)), 51–58. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.229458>
4. Plugin, A. A., Borziak, O. S., Pluhin, O. A., Kostuk, T. A., Plugin, D. A. (2021). Hydration Products that Provide Water-Repellency for Portland Cement-Based Waterproofing Compositions and Their Identification by Physical and Chemical Methods. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 328–335. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_40
5. Kryvenko, P., Rudenko, I., Konstantynovskyi, O. (2020). Design of slag cement, activated by Na (K) salts of strong acids, for concrete reinforced with steel fittings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (108)), 26–40. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217002>
6. Graham, P. C., Ballim, Y., Kazirukanyo, J. B. (2011). Effectiveness of the fineness of two South African Portland cements for controlling early-age temperature development in concrete. *Journal of the South African Institution of Civil Engineering*, 53 (1), 39–45. URL: <http://www.scielo.org.za/pdf/jsaice/v53n1/v53n1a05.pdf>
7. Utsi, S., Jonasson, J.-E. (2011). Estimation of the risk for early thermal cracking for SCC containing fly ash. *Materials and Structures*, 45 (1-2), 153–169. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9757-2>
8. Krivenko, P., Petropavlovskyi, O., Kovalchuk, O., Rudenko, I., Konstantynovskyi, 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>
9. Fernandes, F., Manari, S., Aguayo, M., Santos, K., Oey, T., Wei, Z. et. al. (2014). On the feasibility of using phase change materials (PCMs) to mitigate thermal cracking in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 51, 14–26. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.003>
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. 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/matecconf/201823003007>
12. Zhu, H., Liang, G., Li, H., Wu, Q., Zhang, C., Yin, Z., Hua, S. (2021). Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes. *Applied Clay Science*, 202, 105968. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105968>
13. 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>
14. Shanahan, N., Tran, V., Zayed, A. (2016). Heat of hydration prediction for blended cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128 (3), 1279–1291. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6059-5>

15. Kostyuk, T., Vinnichenko, V., Plugin, A., Borziak, O., Iefimenko, A. (2021). Physicochemical studies of the structure of energy-saving compositions based on slags. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1021 (1), 012016. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1021/1/012016>
16. Jones, S., Hughes, D., Werner, O. R. (2018). Design considerations for raising the Hinze Dam mass concrete spillway. American Concrete Institute, ACI Special Publication, 4.1-4.30.
17. Khalifah, H. A., Rahman, M. K., Al-Helal, Z., Al-Ghamdi, S. (2016). Stress generation in mass concrete blocks with fly ASH and silica fume – An experimental and numerical study. *Sustainable Construction Materials and Technologies*. doi: <https://doi.org/10.18552/2016/scmt4s267>
18. Sanytsky, M., Usherov-Marshak, A., Kropyvnytska, T., Heviuk, I. (2020). Performance of multicomponent portland cements containing granulated blast furnace slag, zeolite, and limestone. *Cement, Wapno, Beton*, 25 (5), 416–427. doi: <https://doi.org/10.32047/CWB.2020.25.5.7>
19. 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>
20. 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 (1), 012090. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/708/1/012090>
21. 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 (1), 012055. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012055>
22. Plank, J. (2012). Superplasticizers – chemistry, applications and perspectives. 18th Intern. Baustofftagung. F.A. Finger-Institute für Baustoffkunde. Bauhaus Universität Weimar, 1, 91–102.
23. Safi, B., Benmounah, A., Saidi, M. (2011). Reología y potencial zeta de pastas de cemento con lodos de embalse calcinados y escorias granuladas de horno alto. *Materiales de Construcción*, 61 (303), 353–370. doi: <https://doi.org/10.3989/mc.2011.61110>
24. Mikhailova, O., Rovnanik, P. (2018). Effect of polyethylene glycol on the rheological properties and heat of hydration of alkali activated slag pastes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 385, 012037. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/385/1/012037>
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. Bílek, V., Kalina, L., Novotný, R. (2018). Polyethylene glycol molecular weight as an important parameter affecting drying shrinkage and hydration of alkali-

activated slag mortars and pastes. *Construction and Building Materials*, 166, 564–571. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.176>

27. Yamada, K. (2011). Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 41 (7), 793–798. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.007>

28. Rosen, M. J., Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118228920>

29. Kryvenko, P., Rudenko, I., Konstantynovskiy, O., Boiko, O. (2021). Restriction of Cl⁻ and SO₄²⁻ Ions Transport in Alkali Activated Slag Cement Concrete in Seawater. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1164 (1), 012066. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1164/1/012066>

30. 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>

31. Tong, S., Yuqi, Z., Qiang, W. (2021). Recent advances in chemical admixtures for improving the workability of alkali-activated slag-based material systems. *Construction and Building Materials*, 272, 121647. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121647>

32. Krivenko, P., Gots, V. I., Petropavlovskiy, O., Rudenko, I., Konstantynovskiy, O. (2021). Complex Shrinkage-Reducing Additives for Alkali Activated Slag Cement Fine Concrete. *Solid State Phenomena*, 321, 165–170. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.321.165>

33. Пушкар, В. І. (2011). Ефективність сучасних пластифікаторів в шлако-лужних цементах та бетонах. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка*, 39, 69–73.

34. 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>

35. Chipakwe, V., Semsari, P., Karlkvist, T., Rosenkranz, J., Chelgani, S. C. (2020). A critical review on the mechanisms of chemical additives used in grinding and their effects on the downstream processes. *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (4), 8148–8162. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.080>

36. Gots, V., Lastivka, O., Volunska, E., Tomin, O. (2016). Recycling of auriferous ore flotation tailings in slag-alkaline cement. *EUREKA: Physics and Engineering*, 4, 11–16. doi: <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2016.000123>

37. Usharov-Marshak, A. V. (2011). Phenomenological approach to building materials development based on physicochemical analysis. *Inorganic Materials*, 47 (8), 926–929. doi: <https://doi.org/10.1134/s0020168511080218>

38. Usharov-Marshak, A., Vaičiukynienė, D., Krivenko, P., Bumanis, G. (2021). Calorimetric Studies of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Cements at Early Hydration Processes in the Temperature Range of 20–80 °C. *Materials*, 14 (19), 5872. doi: <https://doi.org/10.3390/ma14195872>

39. ДСТУ Б EN 196-9:2015 (EN 196-9:2010, IDT). Методи випробування цементу. Частина 9. Теплота гідратації. Напівдіабатичний метод (2016). Київ. URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=63733

40. Usharov-Marshak, A. V., Kabus', A. V. (2013). Calorimetric monitoring of early hardening of cement in the presence of admixtures. *Inorganic Materials*, 49 (4), 430–433. doi: <https://doi.org/10.1134/s0020168513040183>

41. Usharov-Marshak, A. V., Kabus', A. V. (2016). Functional kinetic analysis of the effect of admixtures on cement hardening. *Inorganic Materials*, 52 (4), 435–439. doi: <https://doi.org/10.1134/s0020168516040129>

42. Krivenko, P., Petropavlovskiy, O., Rudenko, I., Lakusta, S. (2017). Control of early age cracking in early-strength concrete based on alkali-activated slag cement. Conference: 2nd International RILEM/COST Conference on Early Age Cracking and Serviceability in Cement-based Materials and Structures (EAC2). Vol. 2. Brussels. URL: https://www.researchgate.net/publication/320306250_CONTROL_OF_EARLY_AGE_CRACKING_IN_EARLY-STRENGTH_CONCRETE_BASED_ON_ALKALI-ACTIVATED_SLAG_CEMENT

43. Suraneni, P., Palacios, M., Flatt, R. J. (2016). New insights into the hydration of slag in alkaline media using a micro-reactor approach. *Cement and Concrete Research*, 79, 209–216. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.015>

44. Rashad, A. M. (2013). A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag – A guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*, 47, 29–55. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.011>