

**ВПЛИВ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ
НА МІЦНІСТЬ І ВЛАСНІ ДЕФОРМАЦІЇ ШЛАКОЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ****Кривенко П.В.**, д.т.н., професор,

pavlo.kryvenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

Петропавловський О.М., к.т.н., с.н.с.,

oleg.petropavlovskii@gmail.com, ORCID: 0000-0002-3381-1411

Руденко І.І., к.т.н., с.н.с.,

igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

*Науково-дослідний інститут в'язучих матеріалів ім. В.Д. Глуховського***Константиновський О.П.**, к.т.н., доцент,*Київський національний університет будівництва і архітектури*

alexandrkp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

Анотація. Запропоновано комплексну органо-мінеральну добавку складу «портландцементний клінкер – електроліт – поверхнево-активна речовина», використання якої в шлаколужному цементі забезпечує сповільнення строків тужавлення, підвищення показників міцності і практично відсутність усадки (0,062 мм/м). Показано особливості роботи портландцементного клінкеру у лужному середовищі, вплив добавок солей різного аніонного типу та луговміщуючих аніоноактивних ПАР на водопотребу, синтез міцності та власні деформації при гідратації та формування структури штучного каменя на його основі. Відмічена перспективність запровадження таких органо-мінеральних комплексів в якості додаткових компонентів шлаколужних цементів для регулювання їх технологічними і фізико-механічними властивостями, у т.ч. для зменшення усадки цементного каменя.

Ключові слова: шлаколужний цемент, поверхнево-активна речовина, електроліт, аніони, структуроутворення, строки тужавлення, цементний камінь, міцність, усадка.

Вступ. Актуальність широкомасштабного використання бетонів та розчинів на основі шлаколужних цементів (ШЛЦ), обумовлена відповідністю сучасним тенденціям сталого розвитку людства в частині ефективного споживання сировини та енергоресурсів, відповідального ставлення до екології оточуючого середовища при забезпеченні високої якості, функціональності та довговічності будівельних матеріалів. Такі матеріали характеризуються підвищеними показниками міцності [1], жаростійкості [2], адгезії до різноманітних основ [3], корозійної стійкості [4] у порівнянні з аналогами на основі клінкерних цементів загальнобудівельного та спеціального призначення. Переваги ШЛЦ в екологічному аспекті пов'язані зі зниженням емісії CO₂ за рахунок використання побічних продуктів і відходів виробництва [5-7], можливості введення промислових стічних вод при отриманні безпечних будівельних матеріалів [8, 9]. Поряд з перевагами ШЛЦ мають свої особливості. Однією з них є підвищені власні деформації, які без належного підходу до проектування складів і догляду за будівельними розчинами або бетонами можуть привести до підвищеного тріщиноутворення та зменшення довговічності конструкцій. Зазначена проблема обумовлює необхідність пошуку ефективних рішень щодо управління власними деформаціями штучного каменя на основі ШЛЦ без негативного впливу на його фізико-механічні властивості.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відомі засоби управління власними деформаціями традиційних цементів шляхом оксидного та гідросульфаталюмінатного розширення є малоефективними в лужних цементах [10, 11].

Зменшення усадки ШЛЦ є можливим за рахунок використання добавок Na₂SO₄ [12] та цементного пилу байпасу, характерними складовими якого є вільний CaO та солі (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄, CaSO₄, K₂CO₃, Na₂CO₃, тощо) [13]. Однак механізм дії таких добавок

вивчений недостатньо, а їх використання не забезпечує можливості отримання низькоусадочних цементних композицій.

Основоположні відомості з загальної мінералогії та хімії цементів надають деякі пояснення можливості таких сполук впливати на процеси структуроутворення цементних систем, а саме здатності мінеральних силікатних і алюмінатних структур у їх присутності до ізоморфізму зі зміною їх морфології при заміщенні силікатної або алюмінатної аніонної складової, спроможності утворення твердих розчинів чи додаткових кристалічних формувань (наприклад: сульфосилікату кальцію складу $\text{Ca}[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, гідроксіхлориду кальцію ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), фториду кальцію (CaF_2), гідроксилапатиту кальцію ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), гідронітроалюмінату кальцію ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та інш., що може впливати на ряд властивостей штучного каменя, в т.ч. на власні деформації [14, 15].

Управління власними деформаціями ШЛЦ може здійснюватись також шляхом підвищення ступеня закристалізованості гідратних фаз при використанні в складі цементу висококальцієвих добавок – наприклад, портландцементного клінкеру [16] або вапна [17].

Крім того, зменшення усадочних деформацій ШЛЦ можливо завдяки використанню поверхнево-активних речовин (ПАР). Позитивний вплив на зменшення усадки ШЛЦ в цьому випадку обумовлений перерозподілом порового простору і збільшенням вмісту пор діаметром 0,1 - 1 мкм, капілярний тиск яких значно менший порівняно з капілярами меншого розміру [18]. На сьогоднішній день визначено ряд ефективних типів ПАР як модифікуючих добавок для бетонів і розчинів на основі традиційних портландцементів [19, 20]. Однак, більшість таких ПАР є неефективними в гідратаційному середовищі ШЛЦ, в зв'язку з чим запропоновано принципи їх вибору [21-23]. В цьому напрямку показано, що максимальний пластифікуючий ефект забезпечується добавками лігносульфонату натрію [24], глюконату натрію [25], багатоатомних спиртів [26] та іншими ациклічними низько- і високомолекулярними сполуками [27].

Узагальнення наведених результатів дозволяє прогнозувати ефективність керування властивостями, у т.ч. власними деформаціями, ШЛЦ шляхом комплексного втручання в структуроутворення при використанні комплексних добавок-модифікаторів, сумісно впливаючих на розвиток кристалізаційних процесів, формування ефективної порової структури та морфології гідратних фаз. Це обумовило актуальність дослідження ефективності використання розчинних сполук, що вміщують аніони SO_4^{-2} , NO_3^- , F^- , Cl^- , SiF_6^{-2} , PO_4^{-3} і ін. у комплексі з висококальцієвими сполуками та ефективними типами ПАР.

Мета та завдання. Метою роботи є вирішення проблеми регулювання власних деформацій ШЛЦ. З цією метою основним завданням є визначення складів органо-мінеральних комплексів в системі «портландцементний клінкер – мінеральна сполука різного аніонного типу – ПАР», які в присутності лужного компонента ефективно впливають на технологічні та фізико-механічні властивості ШЛЦ з забезпеченням формування ефективної структури штучного каменя за критерієм протидії деформаціям усадки.

Матеріали та методика дослідження. В якості алюмосилікатного компонента ШЛЦ використано гранульований доменний шлак (ГДШ) виробництва ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» згідно ДСТУ Б В.2.7-302:2014, питома поверхня $S_{\text{пит}} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном), модуль основності $M_o = 1,11$, вміст склофазы 84,0 %.

В якості лужного компонента ШЛЦ використано метасилікат натрію (МС) п'ятиводний ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в сухому порошкоподібному стані.

В якості складових комплексної органо-мінеральної добавки використано:

– клінкер портландцементний (далі клінкер) виробництва ВАТ «Балцем» (CaO – 66,15 %; SiO_2 – 22,61 %; Al_2O_3 – 5,29 %; Fe_2O_3 – 3,93 %; MgO – 0,84 %; Na_2O – 0,15 %; K_2O – 0,98 %; SO_3 – 0,50 %) з питомою поверхнею $S_{\text{пит}} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (за Блейном);

– мінеральні сполуки: сульфат натрію Na_2SO_4 (CAS № 7757-82-6), нітрат натрію NaNO_3 (CAS № 7631-99-4), Na_3PO_4 (CAS № 7601-54-9), NaCl (CAS № 7647-14-5) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (CAS № 13477-34-4), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CAS № 1305-62-0), $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (згідно з ДСТУ Б В.2.7-104:2000).

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

Ефективний склад комплексної добавки визначали дослідженнями цементуючої системи представленої портландцементним клікером та метасилікатом натрію, яку затворювали водою, а також цієї системи в присутності солей різного аніонного типу і ПАР.

За комплексним впливом на зменшення водопотреби, сповільнення строків тужавлення та підвищення міцності таких систем визначали найбільш ефективні склади добавок, які надалі використано для визначення ефективності їх впливу на зменшення власних деформацій ШЛЦ.

Дослідженні цементуючі системи готували шляхом сухого змішування складових і затворювання їх водою у лабораторному лопатевому змішувачі НОВАРТ.

В якості дрібного заповнювача в дослідженнях міцності цементів та визначення розвитку власних деформацій при їх твердінні використовували стандартний кварцовий пісок Гусарівського родовища (Україна) згідно з ДСТУ Б В.2.7-189:2009.

Дослідження розвитку мікроструктури розглянутих систем (комплексна добавка, ШЛЦ з добавкою) при твердінні здійснювали за допомогою методів 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.

Нормальну густоту тіста (ТНГ) і строки тужавлення визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-185:2009, міцність – згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009.

Власні деформації визначали на зразках $40 \times 40 \times 160$ мм, виготовлених з цементно-піщаного розчину (1:3).

Після виготовлення та тверднення в формах з ізолюваною поверхнею впродовж 1 доби зразки тверднули 7 діб в нормальних умовах ($t = 20 \pm 2$ °C, $RH = 95 \pm 5$ %). Після цього зразки зберігались в ексікаторі над пересиченим розчином карбонату калію (K_2CO_3) при $t = 20 \pm 2$ °C. При розрахунках власних деформації вихідною прийнято довжину зразків на 1 добу.

Результати досліджень. Проведено порівняльний аналіз властивостей цементної системи, представленою композицією клінкеру і сухого МС, систем «портландцементний клінкер – мінеральна сполука – МС», «портландцементний клінкер – мінеральна сполука – ПАР – МС» при затворенні водою. Вміст МС складав – 3 % (по Na_2O) або 10,26 % (по сухій речовині) від маси клінкеру. Вміст добавок мінеральних сполук становив 50 % від маси лужної складової, що відповідає 2,96 % від маси клінкеру. Добавки ПАР – ЛСТ і Гл вводили відповідно у кількості 0,45 і 0,25 % від маси клінкеру.

Виявлено, що за ефективністю сумарного впливу на зменшення значень ТНГ, уповільнення строків тужавлення та прискорення розвитку міцності гідратованих клінкерних систем мінеральні сполуки в їх складі розміщуються в ряду: $Ca(OH)_2 > CaSO_4 \cdot 0,5H_2O > NaNO_3 > Na_2SO_4 > Na_3PO_4 > Ca(NO_3)_2 > NaCl$.

Відзначено, що найбільший ефект на зменшення власних деформацій таких систем проявляється при використанні мінеральних сполук, які відносяться до електролітів Na_2SO_4 і $NaNO_3$: спостерігається розширення гідратованої системи у присутності Na_2SO_4 до значення +0,062 мм/м, а при використанні $NaNO_3$ отримано практично безусадочну систему із значенням -0,062 мм/м (рис. 1).

Міцність штучного каменя в таких системах відповідає значенням на 2 добу – 34-39 МПа, на 7 добу – 41-48 МПа, на 28 добу – 47-53 МПа.

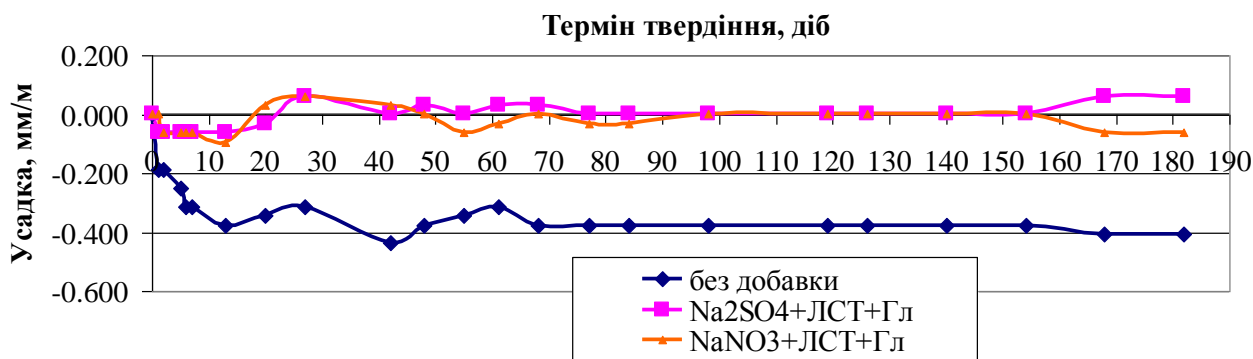


Рис. 1. Розвиток власних деформацій штучного каменя гідратованої системи «портландцементний клінкер – електроліт – ПАР – метасилікат натрію»

Мікроструктура гідратованої клінкерної системи у присутності Na₂SO₄ і ПАР представлена на рис. 2, а, у присутності NaNO₃ та ПАР – на рис. 2, б.

Данні зондового аналізу гідратованої системи, що вміщує Na₂SO₄, вказують на формування поряд з гідросилікатними і гідроалюмінатними комплексами – гексагональних пластинчатих кристалічних структур складу мінаміїту ((Na,Ca_{0,5})Al₃(SO₄)₂(OH)₆), а в системі, що вміщує NaNO₃, додатково – шаруватих пластинчастих кристалічних формувань складу гідронітроалюмінату кальцію (3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·10H₂O).

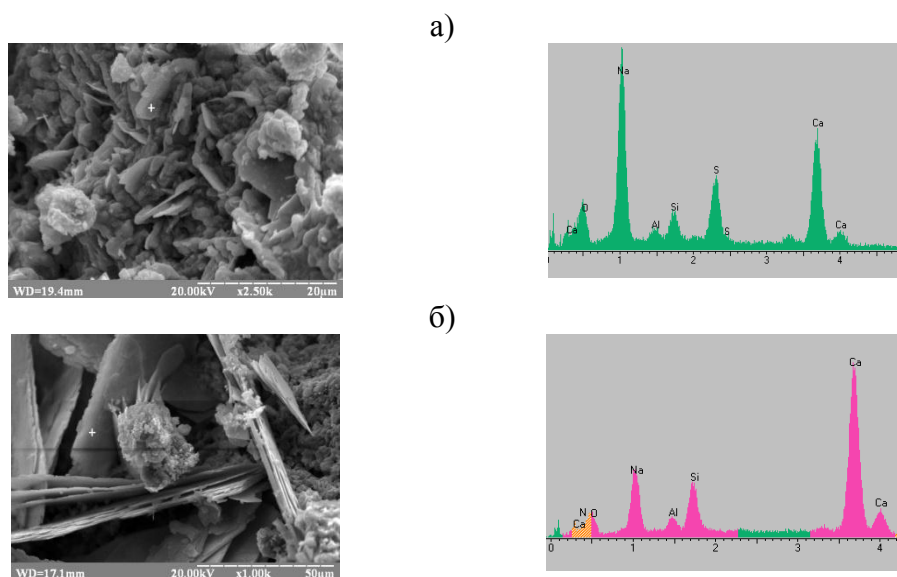


Рис. 2. Електронні мікрофотографії поверхні сколу і зондовий аналіз штучного каменя в системі «портландцементний клінкер – електроліт – ПАР – метасилікат натрію» після 28 діб гідратації при використанні Na₂SO₄ (а) і NaNO₃ (б) як електроліту

Досліджено вплив наведених органо-мінеральних комплексних добавок на властивості шлаколужного цементу. Вміст МС становив 10 %, комплексної добавки – 6 % від маси шлаку.

Виявлено, що комплексна добавка складу «портландцементний клінкер – Na₂SO₄ – ЛІСТ – Гл» забезпечує отримання ШЛЦ, що характеризується початком тужавлення 35 хв і міцністю штучного каменя на стиск у віці 2 доби 35,0 МПа, 7 діб – 57,3 МПа, 28 діб – 67,2 МПа. Заміна Na₂SO₄ на NaNO₃ в складі комплексної добавки забезпечує отримання цементу з початком тужавлення 43 хв, кінцем – 65 хв і міцністю у віці 2 доби – 35,2 МПа, 7 діб – 63,8 МПа, 28 діб – 70,7 МПа.

Використання комплексної добавки «портландцементний клінкер – Na₂SO₄ – ЛІСТ – Гл» практично не змінює усадку в порівнянні з контрольним складом, натомість добавка складу

«портландцементний клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл» практично нівелює усадку, яка не перевищує значення 0,062 мм/м (рис. 3).

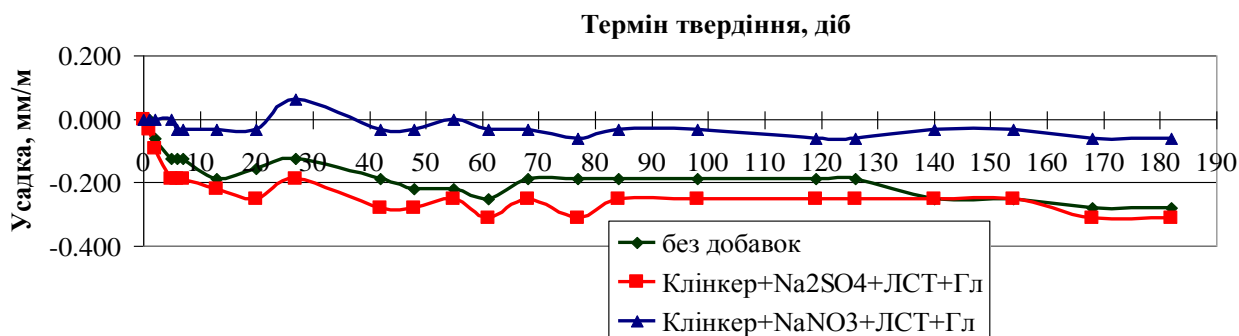


Рис. 3. Вплив модифікуючих комплексних добавок на власні деформації ШЛЦ

Згідно з результатами ДТА фазовий склад ШЛЦ, модифікований комплексною добавкою «портландцементний клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл», після гідратації представлений переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію (CSH(B)), гіролітом ($2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гідроалюмосилікатом 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 за результатами електронної мікроскопії структура каменя модифікованого ШЛЦ характеризується підвищеною щільністю, однорідністю та монолітністю гідросилікатних формувань, а гідроалюмосилікатні новоутворення додатково вміщують оксид азоту і утворюють скупчення у вигляді сферолітів та пластинок (рис. 4).

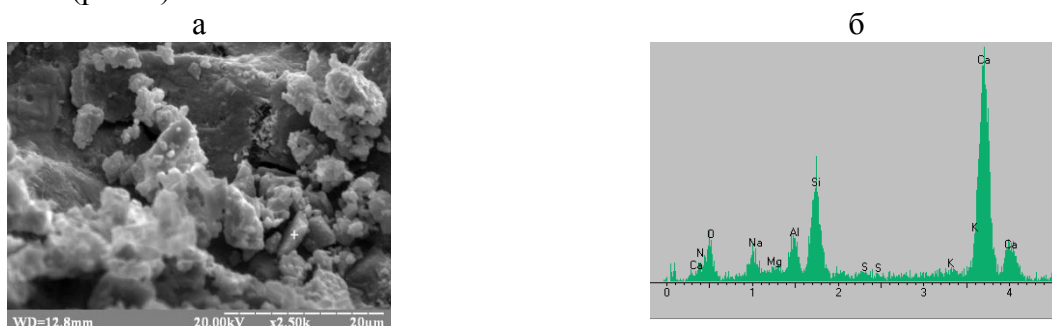


Рис. 4. Електронні мікрофотографії поверхні сколу (а) і зондовий аналіз (б) каменя ШЛЦ з добавкою «портландцементний клінкер – NaNO_3 – ЛСТ – Гл» після 28 дів тверднення

Висновки. Виявлено можливість отримання низькоусадочних ШЛЦ шляхом модифікації органо-мінеральною комплексною добавкою в системі «портландцементний клінкер – NaNO_3 – ПАР». Така комплексна добавка забезпечує отримання ШЛЦ з початком тужавлення 43 хв, кінцем тужавлення 65 хв, при прискореному розвитку міцності штучного каменя. Отриманий цемент можна віднести до безусадочних (усадка 0,062 мм/м). Показано, що відсутність усадки модифікованого ШЛЦ забезпечується шляхом збільшення щільності, однорідності та монолітності гідросилікатних формувань, а також завдяки формуванню гідроалюмосилікатних структур різної морфології включенням аніонів нітрату.

Отримані результати роботи вказують на необхідність продовження досліджень у напрямку оптимізації вмісту як зазначеної органо-мінеральної добавки в складі ШЛЦ, так і безпосередньо її складу.

ПОДЯКА

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

Література

1. The Development of Alkali-activated Cement Mixtures for Fast Rehabilitation and Strengthening of Concrete Structures / [Pavel K., Oleg P., Hryhorii V., Serhii L.] // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 195. – pp. 142-146.
2. Krivenko P. Development of mixture design of heat resistant alkali-activated aluminosilicate binder-based adhesives / P. Krivenko, O. Petropavlovsky, H. Vozniuk // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 149. – pp. 248-256.
3. Alkaline aluminosilicate-based adhesives for concrete and ceramic tiles / P. Krivenko, O. Petropavlovskii, H. Vozniuk // *Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials*. – 2016. – Vol. 46(4). – pp. 419-423.
4. Kovalchuk O. Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions / O. Kovalchuk, V. Grabovchak, Y. Govdun // *MATEC Web of Conferences* 230, 030077 (2018).
5. From NORM by-products to building materials / [J. Labrincha F. Puertas, W. Schroeyers etc.] // *Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction: Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action Tu1301 NORM4BUILDING)*, 2017. – pp. 183-252.
6. Design of the composition of alkali activated portland cement using mineral additives of technogenic origin / [P. Krivenko, O. Petropavlovskiy, O. Kovalchuk etc.] // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – Vol. 4(6-94). – pp. 6-15.
7. Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices / [M. Alonso, A. Pasko, C. Gascó etc.] // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 159. – pp. 745-754.
8. Krivenko P. Utilization of industrial waste water treatment residues in alkali activated cement and concretes / P. Krivenko, O. Kovalchuk, A. Pasko // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 761. – pp. 35-38.
9. Research of the treatment of depleted nickel-plating electrolytes by the ferritization method / [G. Kochetov, T. Prikhna, O. Kovalchuk, D. Samchenko] // *EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – Vol. 3(6-93). – pp. 52-60.
10. Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis / [X.-H. Yuan, W. Chen, Z.-A. Lu, H. Chen] // *Construction and Building Materials*. – 2014. – № 66. – pp. 422-428.
11. Штарк Йохен. Цемент и известь / Йохен Штарк, Бернд Вихт; пер. с нем. – А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко. – Киев, 2008. – 480 с.
12. Chen K. Effect of admixture on drying shrinkage of alkali-activated slag mortar / [K. Chen, C.-H. Yang, Z.-D. Yu etc.] // *Chongqing Daxue Xuebao/Journal of Chongqing University*. – 2011. – 34 (SUPPL. 1). – pp. 38-40.
13. Strength and porosity of materials on the basis of blast furnace slag activated by liquid sodium silicate / [V. Bílek, L. Pařízek, P. Kosár etc.] // *Materials Science Forum*. – 2016. – № 851. – pp.45-50.
14. Тейлор Х.Ф. Химия цемента / Х.Ф. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
15. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С.В. Самченко. – Москва: НИУ МГСУ, 2016. – 284 с.
16. Krivenko P. Alkali-activated cements, concretes and structure: 50 years of theory and practice / P. Krivenko // *Proc. of the Symposium "Breakthrough innovations in non-traditional cements"*. – Eindhoven, 2008. – pp. 27-56.
17. Shrinkage behavior of alkali-activated slag cement pastes / [V. Omelchuk, G.Ye, R. Runova, I. Rudenko] // *Key Engineering Materials*. – Switzerland, 2018. – Vol. 761. – pp. 45-48.
18. Palacios M. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes / M. Palacios, F. Puertas // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – 37(5). – pp. 691-702.

19. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд. / В.Г. Батраков. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
20. Runova R.F. On the slump loss problem of superplasticized concrete mixes / R.F. Runova, M.O. Kochevych, I.I. Rudenko // Proceedings of the International Conference on Admixtures - Enhancing Concrete Performance, 2005. – pp. 149-156.
21. Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation / [P. Krivenko, R. Runova, I. Rudenko etc.] // Eastern-European journal of Enterprise Technologies. – Vol. 4(6-88). – 2017. – pp. 35-41.
22. The efficiency of plasticizing surfactants in alkali-activated cement mortars and concretes / [Runova R.F., Gots V.I., Rudenko I.I etc.] // MATEC Web of Conferences 230, 03016 (2018).
23. Efficiency of redispersible polymer powders in mortars for anchoring application based on alkali activated Portland cements / [I. Rudenko, O. Konstantynovskiy, A. Kovalchuk] // Key Engineering Materials, Switzerland. – 2018. – Vol. 761. – pp. 27-30.
24. Constructive properties of the concretes made with alkali-activated cements of new generation / [P.V.Krivenko, O.N. Petropavlovskii, G.V. Vozniuk, V.I. Pushkar.] // First Intern. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM' 2010 - China). – 2010. – pp. 139-146.
25. Гоц В.І. Вплив модифікуючих добавок на формування пластичної міцності лужних шлакопортландцементів / В.І. Гоц, І.І. Руденко, О.В. Ластівка // Int. Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus, (Special number) // Сб. трудов IX Международ. конф. «Стратегия качества в промышленности и образовании» (31.05-07.06.2013, Варна, Болгария). В 3-х т. - Днепропетровск-Варна, 2013. – Т.2. – С. 49-54.
26. Rudenko I. Polyols based admixtures as plasticizers for alkaline fine-grained concretes / I. Rudenko, A. Gergalo, V. Skorik // 18. Ibausil. Internationale Baustofftagung. – Weimar, September 12-15, 2012. – Tagungsbericht. – Band 1. – pp. 1-0899 – 1-0906.
27. Щелочные цементы: монография / П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницкий, И.И. Руденко. – Киев: издательство ООО «Основа», 2015. – 448 с.

References

- [1] Pavel K., Oleg P., Hryhorii V., Serhii L., "The Development of Alkali-activated Cement Mixtures for Fast Rehabilitation and Strengthening of Concrete Structures", *Procedia Engineering*, Vol. 195, pp. 142-146, 2017.
- [2] P. Krivenko, O. Petropavlovsky, H. Vozniuk, "Development of mixture design of heat resistant alkali-activated aluminosilicate binder-based adhesives", *Construction and Building Materials*, Vol. 149, pp. 248-256, 2017.
- [3] P. Krivenko, O. Petropavlovskii, H. Vozniuk, "Alkaline aluminosilicate-based adhesives for concrete and ceramic tiles", *Revista Romana de Materiale Romanian Journal of Materials*, Vol. 46(4), pp. 419-423, 2016.
- [4] O. Kovalchuk, V. Grabovchak, Y. Govdun, "Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions", *MATEC Web of Conferences 230*, 030077, 2018.
- [5] J. Labrincha, et al., "From NORM by-products to building materials", *Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction: Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action Tu1301 NORM4BUILDING)*, pp. 183-252, 2017.
- [6] P. Krivenko, O. Petropavlovskiy, O. Kovalchuk, S. Lapovska, A. Pasko, "Design of the composition of alkali activated portland cement using mineral additives of technogenic origin", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 4(6-94), pp. 6-15, 2018.
- [7] M. Alonso, A. Pasko, C. Gascó, J. Suarez, O. Kovalchuk, P. Krivenko, F. Puertas, "Radioactivity and Pb and Ni immobilization in SCM-bearing alkali-activated matrices", *Construction and Building Materials*, Vol. 159, pp. 745-754, 2018.
- [8] P. Krivenko, O. Kovalchuk, A. Pasko, "Utilization of industrial waste water treatment residues in alkali activated cement and concretes", *Key Engineering Materials*, Vol. 761, pp.

- 35-38, 2018.
- [9] G. Kochetov, T. Prikhna, O. Kovalchuk, D. Samchenko, "Research of the treatment of depleted nickel-plating electrolytes by the ferritization method", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 3(6-93), pp. 52-60, 2018.
- [10] X.-H. Yuan, W. Chen, Z.-A. Lu, H. Chen, "Shrinkage compensation of alkali-activated slag concrete and microstructural analysis", *Construction and Building Materials*, no. 66, pp. 422-428, 2014.
- [11] Shtark Yohen, Bernd Viht, *Tsement i izvest. Per. s nem. A.Tulaganova. Pod red. P. Krivenko*, Kyiv, 2008.
- [12] K. Chen, C.-H. Yang, Z.-D. Yu etc, "Effect of admixture on drying shrinkage of alkali-activated slag mortar", *Chongqing Daxue Xuebao/Journal of Chongqing University*, no. 34 (SUPPL. 1), pp.38-40, 2011.
- [13] V. Bílek, L. Pařízek, P. Kosár etc., "Strength and porosity of materials on the basis of blast furnace slag activated by liquid sodium silicate", *Materials Science Forum*, no. 851, pp.45-50, 2016.
- [14] H.F. Teilor, *Himiya tsementa*. M.: Mir, 1996.
- [15] S.V. Samchenko, *Formirovanie i genezis strukturyi tsementnogo kamnya*. Moskva: NIU MGSU, 2016.
- [16] P. Krivenko, "Alkali-activated cements, concretes and structure: 50 years of theory and practice", *Proc. of the Symposium "Breakthrough innovations in non-traditional cements"*, Eindhoven, pp. 27-56, 2008.
- [17] V. Omelchuk, G.Ye, R. Runova, I. Rudenko, "Shrinkage behavior of alkali-activated slag cement pastes", *Key Engineering Materials*, Switzerland, Vol. 761, pp. 45-48, 2018.
- [18] M. Palacios, F. Puertas, "Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes", *Cement and Concrete Research*, 37(5), pp. 691-702, 2007.
- [19] V.G. Batrakov, *Modifitsirovannyye betonyi. Teoriya i praktika*, 2-e izd. M.: Tehnoproekt, 1998.
- [20] R.F. Runova, M.O. Kochevyh, I.I. Rudenko, "On the slump loss problem of superplasticized concrete mixes", *Proceedings of the International Conference on Admixtures, Enhancing Concrete Performance*, pp. 149-156, 2005.
- [21] P. Krivenko, R. Runova, I. Rudenko, V. Skoryk, V. Omelchuk, "Analysis of plasticizer effectiveness during alkaline cement structure formation", *Eastern-European journal of Enterprise Technologies*, 4(6-88), pp. 35-41, 2017.
- [22] R.F. Runova, V.I. Gots, I.I. Rudenko, O.P. Konstantynovskiy, O.V. Lastivka, "The efficiency of plasticizing surfactants in alkali-activated cement mortars and concretes", *MATEC Web of Conferences*, 230, 03016, 2018.
- [23] I. Rudenko, O. Konstantynovskiy, A. Kovalchuk, M. Nikolainko, D. Obremsky, "Efficiency of redispersible polymer powders in mortars for anchoring application based on alkali activated Portland cements", *Key Engineering Materials*, Switzerland, Vol. 761, pp. 27-30, 2018.
- [24] P.V. Krivenko, O.N. Petropavlovskii, G.V. Vozniuk, V.I. Pushkar, "Constructive properties of the concretes made with alkali-activated cements of new generation", *First Intern. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM' 2010 - China)*, Jinan, Shandong, China, pp.139-146, 2010.
- [25] V.I. Gots, I.I. Rudenko, O.V. Lastivka, "Vpliv modifikuyuchih dobavok na formuvannya plastichnoyi mitsnostI luzhnih shlakoportlandtsementiv", *Int. Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus*, (Special number), *Sb. trudov IX Mezhdunarod. konf. «Strategiya kachestva v promyshlennosti i obrazovanii»* (31.05-07.06.2013, Varna, Bolgariya). V 3-h t. Dnepropetrovsk-Varna, T.2, pp. 49-54, 2013.
- [26] I. Rudenko, A. Gergalo, V. Skorik, "Polyols based admixtures as plasticizers for alkaline fine-grained concretes", *18. Ibausil. Internationale Baustofftagung*, Weimar, September 12-15, Tagungsbericht, Band 1, pp. 1-0899 – 1-0906, 2012.

[27] P.V. Krivenko, R.F. Runova, M.A. Sanitskiy, I.I. Rudenko, *Schelochnyie tsementyi: monografiya*. Kiev, ООО "Osnova", 2015.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПРОЧНОСТЬ И СОБСТВЕННЫЕ ДЕФОРМАЦИИ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Кривенко П.В., д.т.н., профессор,
pavlo.kryvenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

Петропавловский О.Н., к.т.н., с.н.с.
oleg.petropavlovskii@gmail.com, ORCID: 0000-0002-3381-1411

Руденко И.И., к.т.н., с.н.с.
igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского,
Константиновский О.П., к.т.н., доцент,
Киевский национальный университет строительства и архитектуры
alexandrkp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

Аннотация. Актуальность широкомасштабного внедрения бетонов и растворов на основе шлакощелочных цементов (ШЩЦ) обусловлена соответствием современным тенденциям устойчивого развития человечества в части эффективного использования сырья и энергоресурсов, ответственного отношения к экологии окружающей среды при обеспечении высокого качества, функциональности и долговечности строительных материалов. Одной из особенностей ШЩЦ являются повышенные собственные деформации, которые могут быть причиной повышенного трещинообразования и уменьшения долговечности конструкция.

Цель работы – решить проблему регулирования собственных деформаций ШЩЦ. Основная задача заключалась в определении составов органо-минеральных комплексов в системе «портландцементный клинкер – минеральное соединение разного анионного типа – поверхностно-активное вещество (ПАВ)», которые в присутствии щелочного компонента в виде метасиликата натрия (МС) эффективно влияют как на технологические, так и физико-механические свойства гидратированного ШЩЦ при обеспечении эффективной структуры искусственного камня по критерию противодействия деформациям усадки.

Сравнительный анализ гидратированных цементных систем «портландцементный клинкер – МС», «портландцементный клинкер – минеральное соединение – МС» и «портландцементный клинкер – минеральное соединение – МС – ПАВ» показал, что наибольший эффект уменьшения собственных деформаций проявляется при использовании минеральных соединений, относящихся к электролитам – Na_2SO_4 и NaNO_3 . В присутствии Na_2SO_4 зафиксировано расширение гидратированной системы до значения +0,062 мм/м, система при использовании NaNO_3 характеризуется практически отсутствием усадки (-0,062 мм/м). Полученные органо-минеральные комплексные добавки опробованы в ШЩЦ. Добавка в системе «портландцементный клинкер – NaNO_3 – ПАВ» обеспечивает начало схватывания 43 мин, конец – 65 мин при ускоренном развитии прочности искусственного камня. Полученный ШЩЦ можно отнести к безусадочным. Показано, что это свойство обеспечивается за счет увеличения плотности, однородности и монолитности гидросиликатных формирований, а также благодаря формированию гидроалюмосиликатных структур различной морфологии благодаря включениям анионов нитрата.

Ключевые слова: шлакощелочной цемент, поверхностно-активное вещество, электролит, сроки схватывания, прочность, деформация усадки, структурообразование.

THE INFLUENCE OF ORGANIC-MINERAL COMPLEX ADDITIVES ON STRENGTH AND PROPER DEFORMATIONS OF ALKALI-ACTIVATED SLAG CEMENTS

Krivenko P.V., Doctor of Science, Professor,
pavlo.kryvenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

Petrovavlovskiy O.M., PhD, Senior Scientist,
oleg.petrovavlovskii@gmail.com, ORCID: 0000-0002-3381-1411

Rudenko I.I., PhD, Senior Scientist,
igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

Scientific Research Institute for Binders and Materials

Konstantynovskiy O.P., PhD, Associate Professor,
Kyiv National University of Construction and Architecture
alexandrkp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

Abstract. The relevance of large-scale introduction of concretes and mortars on the basis of alkali-activated slag cements (AASC) is due to compliance with trends of sustainable human development in terms of efficient use of raw materials and energy, a responsible attitude to the environment, while ensuring high quality, functionality and durability of building materials. One of the peculiarities of the AASC is increased proper deformation, which can cause increased cracking and reduced durability of a structure.

The paper is devoted to the problem of AASC's proper deformations. The main task was to determine the composition of complex admixtures (CA) in system «ordinary portland cement (OPC) clinker – mineral compound of different anionic type – surfactant» which in presence of alkaline component in the form of sodium metasilicate (MS) affect technological and physico-mechanical properties of hydrated AASC while ensuring effective structure of artificial stone by the criterion of shrinkage deformations.

Comparative analysis of hydrated cement systems «OPC clinker – MS», «OPC clinker – mineral compound – MS» and «OPC clinker – mineral compound – MS – surfactant» showed that the greatest effect of the reduction of proper deformations occurs when the mineral compounds relate to electrolytes, i.e. Na_2SO_4 and NaNO_3 . Hydrated system is characterized by expansion (+0,062 mm/m) in presence of Na_2SO_4 . Almost no shrinkage is supplied by application of NaNO_3 (-0,062 mm/m). The obtained CA were tested in AASC. CA in the system «OPC clinker – NaNO_3 – surfactant» provides the initial setting 43 min, the end – 65 min with accelerated strength. Investigated AASC can be classified as non-shrinking cement. This phenomena is ensured by increasing density, homogeneity and monolithicity of hydrosilicate formations, as well as due to formation of hydroaluminosilicate structures with different morphology by inclusion of nitrate anions.

Keywords: alkali-activated slag cement, surfactant, electrolyte, setting time, strength, shrinkage deformation, structure formation.

Стаття надійшла 16.04.2019